



HAL
open science

Etude des propriétés structurales et magnétiques de nanoparticules de maghémite dispersées dans une matrice de silice

Yassine El Mendili

► **To cite this version:**

Yassine El Mendili. Etude des propriétés structurales et magnétiques de nanoparticules de maghémite dispersées dans une matrice de silice. Autre [cond-mat.other]. Université du Maine, 2011. Français. NNT : 2011LEMA1006 . tel-00604263

HAL Id: tel-00604263

<https://theses.hal.science/tel-00604263>

Submitted on 28 Jun 2011

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

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

Université du Maine

THESE

Présentée en vue de l'obtention du Doctorat de l'Université du Maine

Spécialité : Physique

Laboratoire : Physique de l'état condensé

Yassine El Mendili

**Étude des propriétés structurales et magnétiques
de nanoparticules de maghémite dispersées dans
une matrice de silice**

Le 11/04/2011, devant le jury composé de :

Mme. S. AMMAR

Professeur, ITODYS : Université de Paris VII

Rapporteur

Mme. G. POURROY

Directeur de Recherche CNRS, IPCMS : Université de Strasbourg

Rapporteur

M. P. SIMON

Directeur de Recherche CNRS, CEMHTI : Université d'Orléans

Examineur

M. J.-M. GRENECHE

Directeur de Recherche CNRS, LPEC : Université du Maine

Examineur

M. N. RANDRIANANTOANDRO

Professeur, LPEC : Université du Maine

Directeur de thèse

M. J.-F. BARDEAU

Chargé de Recherche CNRS, LPEC : Université du Maine

Co-directeur de thèse

M. F. GRASSET

Maître de Conférences HDR, SCR : Université de Rennes 1

Co-encadrant

Université du Maine

THESE

Présentée en vue de l'obtention du Doctorat de l'Université du Maine

Spécialité : Physique

Laboratoire : Physique de l'état condensé

Yassine El Mendili

**Étude des propriétés structurales et magnétiques
de nanoparticules de maghémite dispersées dans
une matrice de silice**

Le 11/04/2011, devant le jury composé de :

Mme. S. AMMAR

Professeur, ITODYS : Université de Paris VII

Rapporteur

Mme. G. POURROY

Directeur de Recherche CNRS, IPCMS : Université de Strasbourg

Rapporteur

M. P. SIMON

Directeur de Recherche CNRS, CEMHTI : Université d'Orléans

Examineur

M. J.-M. GRENECHE

Directeur de Recherche CNRS, LPEC : Université du Maine

Examineur

M. N. RANDRIANANTOANDRO

Professeur, LPEC : Université du Maine

Directeur de thèse

M. J.-F. BARDEAU

Chargé de Recherche CNRS, LPEC : Université du Maine

Co-directeur de thèse

M. F. GRASSET

Maître de Conférences HDR, SCR : Université de Rennes 1

Co-encadrant

Remerciements

Ainsi commence ce manuscrit, par mes remerciements, les plus sincères et les plus chaleureux à toutes les personnes qui m'ont suivi, encouragé, et permis de découvrir la chance et la difficulté d'être chercheur.

Je souhaite en tout premier lieu remercier les personnes qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'être les membres de mon jury : M Jean Marc GRENECHE pour avoir présidé de façon exemplaire ce jury, mes rapporteurs, Mme Souad AMMAR et Mme Geneviève POURROY pour avoir accepté de donner de leur temps pour évaluer ce manuscrit, ainsi que mon examinateur, M. Patrick SIMON pour ses questions pertinentes et la clarté de ses remarques. Merci à toutes ces personnes pour l'intérêt montré à cette étude.

Bien sûr, je tiens à remercier vivement mon directeur de thèse, Nirina. RANDRIANANTOANDRO, et mes co-encadrants Jean François BARDEAU et Fabien GRASSET, sans qui cette thèse n'aurait vu le jour. Merci pour votre écoute, vos conseils, votre soutien, votre investissement et surtout merci de m'avoir fait confiance et de m'avoir laissé libre d'orienter mon sujet de thèse vers des thématiques qui me tenaient à coeur. Merci de m'avoir fait découvrir deux mondes assez exceptionnels : ceux des "Mössbaueristes et Ramanistes". J'ai beaucoup appris, et pas seulement d'un point de vue scientifique. Ces "excursions" sur ces instruments furent des expériences très enrichissantes.

Bien entendu, je n'ai pas réalisé ce travail seul, la recherche est en effet le fruit d'un travail d'équipe. Je voudrais donc remercier sincèrement toutes les personnes qui m'ont permis d'avancer rapidement. Je citerais Anne-Marie MERCIER et Stéphanie KODJIKIAN du LDOF : merci pour les innombrables heures passées au MET-DRX à traquer ces nanoparticules, pour votre patience à m'expliquer et ré-expliquer la diffraction et le fonctionnement du microscope, et surtout pour m'avoir fait découvrir et partager votre enthousiasme pour ces techniques... Thierry GUIZOUARN de PCR Rennes, pour les nombreuses mesures par magnétométrie à SQUID.... Agnès GOURBIL, pour son aide lors de l'élaboration de mes nanocomposites... Jean Marc GRENECHE, qui m'a permis d'effectuer des analyses de spectrométrie Mössbauer et aussi en me facilitant le travail... dix minutes de discussion avec toi me permettait toujours de gagner une semaine de recherche. Je remercie

tous les collègues du LPEC avec lesquels j'ai beaucoup discuté et plaisanté. Je tiens à souligner leurs grandes qualités humaines qui ont fait de ces années de thèse des années inoubliables. Je remercie mes amis Francis CHAVANON, Laurent BERGER et Yvan LABAYE avec qui j'ai pris un bon nombre de pauses café, sans leur présence au laboratoire le déroulement de ma thèse n'aurait pas été le même.

Qu'aurait été cette thèse sans la bonne humeur, la joie de tous les doctorants, ATER, post-doctorants ? Merci à Bernard et Nader, mes collègues de bureau, qui pendant mes premières années de thèse, m'ont toujours très bien conseillé. Merci à Abderrahim pour nos petites excursions au Maroc, sur la presqu'île de Giens, ainsi que pour les soirées toujours très animées. Merci aux autres thésards et moniteurs pour les formations et les repas qu'on a pu partager ensemble.

Une pensée particulière pour les prochains sur la liste : Safall, Rosine, Sawsan, Ludovic, Abdellah, Abderrahin. ... courage, on survit!

Finalement, sans pouvoir exprimer avec des mots mes sentiments envers eux, je voudrais dédier ce travail à ma famille : mes parents, ma petite femme, mon ange Maïssa, mes deux frères l'ingénieur et le 'Math-Sup' et tout le reste de ma famille (Des états unis au Maroc en passant par l'Allemagne, la France et l'Italie) Qu'ils trouvent dans cette thèse l'aboutissement de leur soutien durant toute ma vie et mes années d'études.

Cher père j'espère que t'es fier de ton fils.

« Les plus importantes découvertes scientifiques sont le résultat de la patiente observation de petits faits subsidiaires, si particuliers, si menus, inclinant si imperceptiblement les balances – que l'on ne consentait pas jusqu'alors à en tenir compte. »

André Gide (1934)

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I. ETAT DE L'ART	5
I.A. Introduction.....	8
I.B. Synthèse des nanoparticules de maghémite.....	10
I.B.1. Synthèse	10
I.B.2. Avantages et inconvénients de la méthode de co-précipitation.....	11
I.C. Les nanoparticules de maghémite	12
I.C.1. Les transitions de phase de la maghémite	12
I.C.1.a. Effet de la taille sur la température de transition	12
I.C.1.b. Effet de l'irradiation laser.....	13
(1) Interactions rayonnement-matière.....	13
(2) Effet de l'irradiation laser sur les transitions de phase des oxydes de fer	14
I.C.1.c. Effets de la taille et de la pression	16
I.C.1.d. Transition inverse $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	17
I.C.1.e. Conclusion.....	18
I.C.2. Les propriétés magnétiques.....	19
I.C.2.a. Introduction	19
I.C.2.b. Etudes expérimentales	21
I.C.2.c. Simulation numérique	24
I.D. Les nanocomposites	27
I.D.1. Introduction.....	27
I.D.2. Les transitions de phase de la maghémite	30
I.D.2.a. Effet de l'encapsulation	30
I.D.2.b. Effet de la matrice	30
I.D.3. Propriétés magnétiques	33
I.D.3.a. Introduction	33
(1) Energie d'échange.....	34
(2) Energie dipolaire	34
I.D.3.b. Etudes Expérimentales	36
I.D.3.c. Conclusion.....	38
I.E. Conclusion générale.....	39
Références.....	40

CHAPITRE II. ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES ET MAGNETIQUES DES NANOPARTICULES DE MAGHEMITE..... 47

II.A. Synthèse par co-précipitation	50
II.A.1. Précurseurs et agent de précipitation.....	50
II.A.2. Mode opératoire	50
-Etape 4 : Lavage et dispersion de la maghémite	52
II.B. Etudes préliminaires sur le ferrofluide	53
II.B.1. Analyses par Microscopie à Force Atomique.....	53
II.B.2. Analyses par Microscopie Electronique à Transmission.....	54
II.B.2.a. Analyses par Spectrométrie Mössbauer.....	55
(1) Conditions expérimentales	56

(2) Résultats	57
II.C. Etudes Structurales de la poudre de nanoparticules de maghémite.....	59
II.C.1. Analyses par diffraction des rayons X.....	59
II.C.1.a. Diffractomètre de Rayons X.....	59
II.C.1.b. Affinement des diagrammes.....	59
II.C.1.c. Analyse par diffraction des rayons X	61
II.C.2. Caractérisation par spectrométrie Raman.....	63
(1) Conditions expérimentales	64
(2) Résultats	65
II.C.3. Analyses par Spectrométrie Mössbauer	65
II.D. Etude des transitions de phase de la maghémite.....	73
II.D.1. Introduction	73
II.D.2. Etude par diffraction des rayons x.....	73
II.D.3. Etude par spectrométrie Mössbauer	76
II.D.4. Etude par spectrométrie Raman	78
II.D.4.a. Le choix de la longueur d'onde	78
II.D.4.b. Etude des modes de vibration.....	79
(1) Etude en fonction de la température	80
(2) Etude <i>in situ</i> de l'effet de la puissance laser	82
II.D.4.c. Les résultats.....	84
(1) Profil de base.....	85
(2) Fréquences et largeurs des raies	87
II.D.4.d. Mécanisme physique probable lors de la transition maghémite-hématite	89
II.D.4.e. Relation entre la puissance laser et la température	90
II.D.4.f. Conclusion.....	91
Références.....	92

CHAPITRE III.NANOCOMPOSITES 94

III.A. Elaboration des composites γ-Fe₂O₃-SiO₂.....	97
III.A.1. Introduction	97
III.A.2. Mode opératoire	98
III.A.3. Echantillons élaborés.....	100
III.B. Caractérisations structurales des nanocomposites γ-Fe₂O₃/ SiO₂.....	101
III.B.1. Microscopie Electronique à Transmission	101
III.B.2. Diffraction de Rayons X	103
III.B.3. Spectrométrie Raman	106
III.C. Etude des propriétés magnétiques des nanocomposites γ-Fe₂O₃/ SiO₂.....	107
III.C.1. Mesures magnétiques	107
III.C.1.a. Mesures du cycle d'hystérésis	107
III.C.1.b. Mesures d'aimantation M _{ZFC} et M _{FC}	108
(1) Propriétés magnétiques de l'échantillon Floc.....	109
(2) Etude des interactions magnétiques.....	110
III.C.2. Etudes par spectrométrie Mössbauer.....	112
III.C.2.a. Spectres en température.....	118
(1) Méthode d'analyse des spectres	118
(2) Résultats	118
III.C.2.b. Conclusion.....	123
III.C.3. Mesures de l'aimantation alternative.....	124
III.C.3.a. Modèle superparamagnétique.....	125
III.C.3.b. Modèle des verres de spins	127
III.C.3.c. Conclusion.....	130

III.D. L'étude des transitions de phase.....	131
III.D.1. L'effet de l'irradiation Laser	131
III.D.1.a. Analyse des spectres Raman.....	133
III.D.1.b. Evolution de $I(L_{MIN}) - I(L_{MAX})$	134
III.D.1.c. Evolution de la largeur et de la fréquence des modes de vibration.....	135
III.D.1.d. Conclusion.....	137
Etudes en fonction des traitements thermiques	138
III.D.1.e. Microscopie Electronique à Transmission.....	138
III.D.1.f. Diffraction de Rayons X.....	140
III.D.1.g. Spectrométrie Mössbauer	143
III.D.2. Comparaison entre l'irradiation laser et le traitement thermique	145
III.D.3. Conclusion.....	147
 Références.....	 149
 CONCLUSIONS	 152
 ANNEXE 1	 159

INTRODUCTION

Aujourd'hui, les nanoparticules deviennent des éléments incontournables de notre quotidien et de nos loisirs. Elles génèrent une activité économique croissante et constituent un enjeu primordial pour faire face dans les meilleures conditions aux bouleversements futurs : climat, environnement, énergie, santé, Leur développement raisonné ne peut se faire sans l'appui d'études poussées à la fois de leurs structures et leurs toxicités. Les nanoparticules sont caractérisées par l'augmentation du rapport surface/volume, ce qui engendre une modification des propriétés fondamentales (physiques, chimiques, magnétiques, électriques, thermiques, optiques, biologiques, mécaniques, etc) par rapport à celles des particules massives.

Si de nombreuses études ont été menées sur les nanoparticules de taille inférieure à 10 nm, rares sont cependant les applications industrielles qui les exploitent. Ceci s'explique essentiellement par le fait que les industriels se heurtent encore à des problèmes liés aux difficultés d'élaboration (quantité et homogénéité), de manipulation et de conservation des nanoparticules dans cette gamme de taille. Les problèmes qui sont régulièrement rencontrés sont la détérioration de la composition chimique et de la structure des particules (oxydation, décomposition) et l'agglomération ou le vieillissement progressif des nanoparticules (changements de phase), ce qui a souvent pour conséquence la perte de la propriété souhaitée.

Dans cette thèse, nous nous sommes focalisé sur l'étude de nanoparticules d'oxyde de fer de diamètre inférieur à 10 nm et notamment la maghémite. Les oxydes de fer font aujourd'hui et feront demain l'objet de nombreuses études en raison de leur énorme potentiel d'application dans des domaines aussi variés que la catalyse, la biotechnologie, le diagnostic médical (l'imagerie par résonance magnétique), l'énergie, le transfert et le stockage d'information magnétique. De telles applications sont essentiellement dues aux propriétés magnétiques spécifiques de ces nanoparticules et la réussite des applications dépend donc de la capacité à moduler leurs propriétés pour obtenir le résultat escompté.

Notre travail se place dans une étude générale du comportement structural et magnétique de poudres constituées de nanoparticules de maghémite homogènes, monodisperses, de forme sphérique et dispersées à différentes concentrations dans une matrice de silice. Les objectifs principaux sont d'une part l'étude de la stabilité thermique et la compréhension des mécanismes physiques lors des transitions de phase de la

maghémite sous effets thermiques et sous irradiation laser et d'autre part la compréhension des effets engendrés par le confinement des nanoparticules de maghémite dans une matrice de silice sur les propriétés magnétiques.

Ainsi, nous avons commencé dans un premier temps par contrôler la morphologie, la dispersion et l'homogénéité des nanoparticules en maîtrisant leur synthèse et en privilégiant des méthodes simples à mettre en œuvre avec une bonne productivité à l'échelle du laboratoire. Ensuite, nous nous sommes orientés vers l'étude de la stabilité des nanoparticules et le contrôle du processus qui induit à la transition de phase de la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Dans cette partie nous nous sommes intéressés à la fois à l'activation thermique des transitions par traitement thermique et par irradiation laser. L'effet engendré par l'irradiation laser est un effet local et aura donc une grande importance dans la compréhension des problèmes de confinement dans les nanocomposites. Ces effets seront étudiés par spectrométrie Raman, Diffraction de Rayons X et Microscopie Electronique à Transmission (MET)

La dernière partie du travail concerne l'étude des propriétés magnétiques de ces nanocomposites en fonction de la concentration en nanoparticules. L'objectif sera de caractériser la nature des interactions magnétiques entre les nanoparticules. Les propriétés magnétiques seront étudiées par des mesures d'aimantation en mode Field cooled (FC), Zero Field cooled (ZFC), par des mesures de l'aimantation alternative et par spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe .

Le plan de ce mémoire se présente de la façon suivante :

- Le premier chapitre regroupe une revue bibliographique des études effectuées sur la stabilité structurale et les propriétés magnétiques de nanoparticules de maghémite libres ou isolées dans une matrice hôte.
 - Le deuxième chapitre est consacré aux propriétés structurales et magnétiques des nanoparticules de maghémite libres.
 - L'étude des propriétés structurales et magnétiques de nanocomposites constitués de nanoparticules de maghémite dispersées à différentes concentrations fera l'objet du dernier chapitre.
 - Dans la conclusion, nous résumons notre étude et soulevons certains problèmes qui ne sont pas encore totalement résolus.
-

CHAPITRE I. ETAT DE L'ART

SOMMAIRE

CHAPITRE I. ETAT DE L'ART	5
I.A. Introduction	8
I.B. Synthèse des nanoparticules de maghémite.....	10
I.B.1. Synthèse	10
I.B.2. Avantages et inconvénients de la méthode de co-précipitation.....	11
I.C. Les nanoparticules de maghémite	12
I.C.1. Les transitions de phase de la maghémite	12
I.C.1.a. Effet de la taille sur la température de transition	12
I.C.1.b. Effet de l'irradiation laser.....	13
(1) Interactions rayonnement-matière	13
(2) Effet de l'irradiation laser sur les transitions de phase des oxydes de fer	14
I.C.1.c. Effets de la taille et de la pression	16
I.C.1.d. Transition inverse $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	17
I.C.1.e. Conclusion.....	18
I.C.2. Les propriétés magnétiques.....	19
I.C.2.a. Introduction	19
I.C.2.b. Etudes expérimentales	21
I.C.2.c. Simulation numérique	24
I.D. Les nanocomposites	27
I.D.1. Introduction.....	27
I.D.2. Les transitions de phase de la maghémite	30
I.D.2.a. Effet de l'encapsulation	30
I.D.2.b. Effet de la matrice	30
I.D.3. Propriétés magnétiques	33
I.D.3.a. Introduction	33
(1) Energie d'échange	34
(2) Energie dipolaire	34
I.D.3.b. Etudes Expérimentales	36
I.D.3.c. Conclusion.....	38
I.E. Conclusion générale.....	39
Références.....	40

I.A. Introduction

Le comportement magnétique de systèmes contenant des nanoparticules suscite depuis près d'un siècle un grand intérêt à la fois du point de vue fondamental et du point de vue technologique. L'intérêt fondamental porte notamment sur la compréhension des propriétés physiques des nanoparticules qui dépendent de la taille, de la forme et des effets de surface. Les nanoparticules magnétiques trouvent par ailleurs des applications croissantes dans les nanotechnologies, biotechnologies, ...^{1,2}.

Les oxydes de fer sont les matériaux magnétiques les plus connus et les plus étudiés, car ils sont omniprésents dans la nature, ils sont faciles à synthétiser et à faibles coûts. A ce jour, il existe 16 types différents d'oxydes de fer³, matériaux affichant un large éventail de propriétés : magnétiques, optiques et électroniques. Trois des polymorphes les plus étudiés sont la magnétite (Fe_3O_4), la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Historiquement, l'espèce minérale 'magnétite Fe_3O_4 ' est le plus ancien aimant, utilisé par l'homme⁴. Aujourd'hui, les matériaux à base de magnétite sont très utilisés pour des applications industrielles, comme aimant permanent, composant magnétique à haute fréquence et récemment comme constituant de composants à haute magnéto-résistance⁵⁻⁷. La magnétite a une structure spinelle inverse, pour laquelle chaque maille élémentaire se compose de 8 atomes de Fe^{2+} , 16 atomes de Fe^{3+} , et 32 atomes de O^{2-} .^{8,9} Elle peut être précurseur de la maghémite et de l'hématite.

La maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est un oxyde de Fe(III) qui dérive de la structure spinelle inverse de la magnétite Fe_3O_4 .^{8,10,11} Sa structure se caractérise par l'existence de lacunes dans les sites octaédriques. Sous forme de nanoparticules, les propriétés physiques de la maghémite varient avec la taille¹², le désordre structural interne¹³, l'état d'agrégation¹⁴, l'état de surface et le milieu dans lequel elles sont dispersées¹⁵. L'utilisation de la maghémite s'est accrue dans de nombreux domaines de la science et de la technologie et notamment dans le domaine biomédical (agent de contraste¹⁶ en imagerie par résonance magnétique, vecteur de médicaments et traitement par hyperthermie des cellules cancéreuses^{17,18}), en biologie moléculaire^{19,20} (purification de l'ADN et des cellules, la protection des cellules humaines des rayons ultraviolets) et en science de la terre²¹. Dans l'industrie, elles ont permis de développer des applications dans l'enregistrement

magnétique²², la réfrigération magnétique²³, l'impression magnétique²⁴, la catalyse²⁵, la récupération d'ions²⁶ et les membranes magnétiques.²⁷

L'hématite est l'oxyde de fer le plus stable thermodynamiquement. Sa structure a été déterminée par Pauling et al.²⁸ en 1925 et révisée par Blake et al.²⁹ en 1970. L'hématite a une symétrie rhomboédrique de groupe d'espace R-3c. Les paramètres de maille donnés dans une maille hexagonale sont les suivants : $a = 5.0346 \text{ \AA}$, $c = 13.752 \text{ \AA}$. En raison de sa stabilité et de sa non-toxicité, elle a été intensivement étudiée et utilisée pour des applications dans les capteurs de gaz, batteries lithium-ion rechargeable, catalyseurs, pigments, dispositifs magnétiques, traitement des eaux usées, et dans d'autres domaines comme la biologie et la médecine.³⁰⁻³⁶

I.B. Synthèse des nanoparticules de maghémite

La synthèse de nanoparticules de maghémite est généralement basée sur l'oxydation de la magnétite suivie de leur dispersion dans un solvant afin d'obtenir un composé appelé ferrofluide.

I.B.1. Synthèse

En 1779, Wilson³⁷ était le premier à tenter la synthèse d'un ferrofluide constitué de particules de fer dispersées dans l'eau. Soixante ans après, Bitter³⁸ et Elmore³⁹ ont fabriqué des particules de magnétite en solution, mais cette dernière était instable et les particules s'agrégeaient rapidement. Ce n'est qu'en 1963, que Papell⁴⁰ réussira à synthétiser les premiers ferrofluides stables, en partant de la magnétite en poudre (de taille de 10 micromètres) et en mélangeant cette dernière à du kérosène en présence d'acide oléique, puis en broyant le mélange pendant plus d'un mois jusqu'à obtenir des particules de taille nanométrique ne dépassant pas les 10 nm. L'acide oléique avait un rôle important car il recouvrait la surface des particules et assurait ainsi une stabilité stérique à cette solution.

Le ferrofluide synthétisé par Papell va être amélioré peu après par Rosensweig en collaboration avec les chercheurs d'Avco Corp.⁴¹ Ces derniers ont étudié l'influence de différents paramètres physico-chimiques (nature des particules magnétiques, agents dispersants, fluide porteur,...), ce qui a permis de synthétiser un ferrofluide stable et bien plus concentré (comme ceux qui sont exploités aujourd'hui).

Au début des années 1980, Massart⁴² réussit à synthétiser un ferrofluide par un procédé chimique reposant sur la méthode de Elmore qui permet d'obtenir des ferrofluides sans tensioactifs. Par son procédé, la charge de surface des particules assurait la stabilité colloïdale. Le solvant privilégié était l'eau. Les dispersions colloïdales de magnétite et de maghémite, préparées par co-précipitation alcaline de chlorures ferreux et ferrique, sont alors obtenues par traitement des nanoparticules par un acide (HCl, HNO₃, HClO₄) ou par une base (N(CH₃)₄OH), c'est le procédé de « peptisation ». D'autres solvants ont été utilisés comme fluide porteur pour des applications biomédicales comme le glycérol, glycol, butyl phthalate, etc^{43,44}.

Récemment de nouvelles synthèses en milieu hétérogène sont apparues, pour la préparation des sols de magnétite et de maghémite comme la microémulsion. Ce procédé consiste à dissoudre les précurseurs ferreux et ferriques dans des microgouttelettes d'eau,

stabilisées par des molécules amphiphiles dans un solvant organique. Les précurseurs sont ensuite coprécipités par l'ajout dans le milieu d'une base hydrosoluble ou par l'addition d'une deuxième microémulsion contenant la base.⁴⁵ L'avantage de cette méthode est la réduction de la largeur de la distribution de taille mais son utilisation reste limitée car le rendement reste très faible.

I.B.2. Avantages et inconvénients de la méthode de co-précipitation

Comme toutes les autres méthodes de synthèse de nanoparticules de maghémite, la co-précipitation a des avantages ainsi que des inconvénients. Le tableau I-1, compare les méthodes utilisées dans la littérature pour la synthèse de nanoparticules de magnétite.⁴⁶

Méthodes de synthèse	Conditions de synthèse	T (°C)	Temps de réaction	Solvant	Taille (nm)	Distribution de taille	Contrôle de la morphologie	Rdt
Coprécipitation	Très simple	20 - 90	Minutes	Eau	< 20	Relativement étroite	Correct	Elevé
Décomposition thermique	Complicé Atm. inerte	100 - 320	Heures et Jours	Organique	≤ 20	Très étroite	Très bon	Elevé
Microémulsion	Complicé	20 - 50	Heures	Organique	≤ 50	Relativement étroite	Bon	Passable
Milieu polyol	Très simple à T°C d'ébullition du solvant	> 180	Heures	Organique	< 10	Très étroite	Très bon	Moyen
Hydrothermal	Simple Haute pression	220	Heures et Jours	Eau Eau/éthanol	< 1000	Très étroite	Très bon	Moyen

Tableau I-1 : Comparaison entre les principales méthodes de synthèse de la magnétite d'après les travaux de J. Daou⁴⁶. (Rdt : le rendement de la synthèse).

Malgré des caractéristiques morphologiques inférieures aux autres méthodes, la co-précipitation reste une des méthodes les plus utilisées pour son faible coût de production, son rendement élevé et sa bonne reproductibilité. En effet, les paramètres comme le type de sels utilisés, le pH, la température de réaction, la vitesse de mélange, les concentrations des réactifs et la base utilisée sont facilement ajustables pour contrôler notamment le rendement.⁴⁷

I.C. Les nanoparticules de maghémite

I.C.1. Les transitions de phase de la maghémite

Dans les dernières décennies, une attention toute particulière a été portée sur l'étude de la transition de phase de la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vers l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.⁴⁸⁻⁵⁰ L'ensemble des travaux a montré que cette transition de phase dépendait d'une manière générale de la méthode de préparation des produits, de la taille des particules, de l'environnement (température, pression, irradiation, ..).

I.C.1.a. Effet de la taille sur la température de transition

Ayyub et Multani⁵¹ ont établi une corrélation entre la taille des particules et la phase d'oxyde de fer formée. Leurs expériences ont porté sur des nanoparticules de Fe_2O_3 de diamètre allant de 5 à 70 nm, synthétisées par microémulsion d'un mélange de sels Fe(II) et Fe(III). Leurs résultats montrent qu'en dessous de 5 nm on obtient une structure amorphe, entre 5 et 30 nm de la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et qu'au-delà de 30 nm de l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Grimm et al.⁵² ont étudié la transition de phase de nanoparticules de maghémite synthétisées par pyrolyse de flamme à partir de $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Des nanoparticules de différentes tailles ont été obtenues et traitées thermiquement sous argon pour des températures allant de 25 à 1500°C. Pour des nanoparticules de diamètre inférieur à 15 nm, un traitement isothermique entraîne une perte de masse et conduit (entre 150 et 300 °C) à la phase magnétite (Fe_3O_4). Pour des diamètres supérieurs à 15 nm, aucune perte de masse n'est observée et la transition de la maghémite à l'hématite se produit entre 450 et 600°C.

G. Schimanke et al.⁵³ ont étudié des nanoparticules de maghémite synthétisées par condensation de gaz inerte. La poudre obtenue est constituée de nanoparticules avec une large distribution de taille, variant de 9 à 16 nm. Des traitements isothermes ont été réalisés afin d'observer la transition maghémite-hématite. Les mesures par diffraction des rayons X sur les particules traitées à 300 °C montrent que la phase observée est l'hématite avec des tailles de grains de l'ordre de 35 nm. Cette étude montre que la transition maghémite-hématite s'accompagne d'une croissance des grains dont la taille augmente avec la température.

L'effet de la taille sur la température de transition maghémite-hématite a été étudié aussi par Yen et al.⁵⁴ Des poudres constituées de nanoparticules de maghémite ont été obtenues par calcination de γ -FeOOH et de Fe_3O_4 synthétiques et traitées thermiquement sous air. Les nanoparticules de maghémite obtenues à partir de γ -FeOOH sont de 5 nm de diamètre et celles obtenues par Fe_3O_4 sont de 15 nm. Pour les nanoparticules de faibles tailles (5 nm), la transition vers l'hématite se produit à 350 °C tandis que pour les grandes tailles (15 nm), cette transition apparaît vers 250°C. Dans les deux cas, des mesures par diffraction des rayons X ont montré que le domaine cohérent de diffraction est de l'ordre de 25 nm à la transition et que celui-ci augmente avec la température.

E. Tronc et al.⁵⁵ ont étudié l'influence de la fonctionnalisation de la surface des nanoparticules de maghémite sur la température de transition maghémite-hématite. Les nanoparticules, synthétisées par co-précipitation de sels métalliques (FeCl_2 et FeCl_3), ont un diamètre moyen de l'ordre de 10 nm. Leurs études montrent que pour les nanoparticules non fonctionnalisées, la transition se produit en dessous de 330°C avec une augmentation de diamètre des nanoparticules (≈ 40 nm). Pour des nanoparticules recouvertes de molécules de citrate de sodium, la température de transition est de l'ordre de 475°C et s'élève à 800°C pour celles recouvertes de molécules de phosphate.

Ces études montrent que dans le cas des nanoparticules d'oxyde de fer, la phase synthétisée dépend de leurs tailles. Pour obtenir de la maghémite, les nanoparticules doivent avoir un diamètre inférieur à 25 nm. La température de transition vers l'hématite dépendra de la taille et de l'état de surface. En effet, plus la taille de la maghémite diminue, plus la température de transition augmente. Par ailleurs, la fonctionnalisation de la surface a pour effet, le retardement de la transition. On pourra noter que la transition de phase s'accompagne toujours d'une augmentation de la taille des nanoparticules.

I.C.1.b. Effet de l'irradiation laser

(1) Interactions rayonnement-matière

D'une façon générale, un rayonnement laser intense induit, sur un matériau solide, de nombreux phénomènes complexes. Parmi ces effets d'interactions, Taylor et al.⁵⁶ ont dénombré les phénomènes suivants:

- Optique : réflexions spéculaires ou diffuses principalement liées à la nature et à l'état de surface de l'échantillon.
- Thermique : chauffage, fusion, vaporisation de la surface, ionisation du milieu environnant ou de la vapeur suivant que l'échantillon se trouve placé dans un gaz ou dans le vide.
- Mécanique : impulsion mécanique et pression exercée sur le solide par l'éjection de la vapeur ou la mise en mouvement d'ondes hydrodynamiques entretenues par le rayonnement laser.
- Electromagnétique : génération de forts courants de retour et donc de champs électrique et magnétique importants engendrés par les écoulements à grande vitesse des gaz totalement ou partiellement ionisés.
- Radiatif : absorption importante et réémission par le plasma d'une partie de l'énergie laser.
- Structuraux : transformation en une phase chimique différente.

L'existence et l'importance de chacun de ces phénomènes dépendent de nombreux paramètres tels que :

- Les densités de puissance et d'énergie de rayonnement laser.
- La nature et l'état de surface du matériau.
- La nature de l'environnement autour du matériau.
- La longueur d'onde du rayonnement laser incident.

(2) Effet de l'irradiation laser sur les transitions de phase des oxydes de fer

De Faria et al.⁵⁷ ont étudié la stabilité structurale de particules de magnétite et de Wüstite (de sources naturelles et préparées par hydrolyse) sous irradiation laser. Dans cette étude, le laser utilisé est un laser He-Ne émettant une radiation de longueur d'onde à 632.8 nm avec des puissances allant de 0.7 à 7 mW. L'identification des phases est basée sur l'analyse des modes de vibration observés sur les spectres Raman. Les analyses ont été effectuées sur un spectromètre Raman avec un objectif x80 et un trou confocal de 1 μm . Les résultats montrent qu'en dessous d'une puissance laser de 7 mW, aucune modification

structurale n'est observée sur les nanoparticules de magnétite et de Wüstite. Pour une puissance laser de 7 mW, des nouveaux modes de vibration, caractéristiques de l'hématite, apparaissent sur les spectres Raman. Dans les deux cas, les auteurs ont montré que ces modifications structurales étaient irréversibles.

Shebanova et al.⁵⁸ ont étudié le comportement structural de poudres de magnétite (particules de diamètres entre 0.3 et 1 μm), obtenue à partir de fer métamorphosé provenant des roches suédoises, sous irradiation laser. Le laser utilisé dans cette étude est un laser à Argon (Coherent Innova) émettant une radiation de longueur d'onde de 514.5 nm avec des puissances envoyées sur l'échantillon allant de 7 à 60 mW. Les résultats obtenus par spectrométrie Raman avec un objectif de x20 (spot de 5 μm), montrent que la magnétite se transforme d'abord en maghémite à une puissance de 18 mW puis en hématite à une puissance de 24 mW. Les transformations magnétite-maghémite-hématite sont irréversibles. L'originalité de cette étude réside dans une approche quantitative permettant de déterminer la température locale sous faisceau par des méthodes indépendantes, basées principalement sur le rapport des intensités des raies Stokes-anti-Stokes et sur le déplacement quasi-harmonique des fréquences des modes de vibration de la magnétite et de l'hématite en fonction de la puissance. Ces études ont permis de réaliser un diagramme de correspondance entre la puissance laser reçue par l'échantillon et la température localisée sous faisceau et montre une oxydation de la magnétite en hématite au voisinage de 240 °C, ce qui correspond à une puissance laser de 24 mW.

Récemment, une étude a été entreprise par Slalov et al.⁵⁹ sur la stabilité de la magnétite en poudre et dispersée dans l'eau sous irradiation laser. Les nanoparticules de magnétite sont de 9 nm de diamètre et sont obtenues par co-précipitation. Les nanoparticules dispersées dans le fluide, ont été stabilisées par des surfactants β -cyclodextrine. Le laser utilisé est un laser He-Ne (longueur d'onde de 632.8 nm) avec des puissances allant de 0.9 à 9 mW. Les résultats obtenus par spectrométrie Raman (objectif x20), montrent que les nanoparticules de magnétite sous forme de poudre se transforment en hématite à 1.95 mW tandis que celles en suspension dans le ferrofluide restent stables jusqu'à 9 mW. A 9 mW, le spectre Raman montre l'existence de nouveaux modes de vibrations caractéristiques à la fois de la magnétite et de la maghémite avec une fraction faible du spectre correspondant à la goethite. Les études par spectrométrie Mössbauer montrent que ces modifications sont localisées sur la surface. En effet, le noyau reste de la

magnétite tandis qu'apparaissent à la surface de la maghémite et de la goëthite. La proportion de maghémite et goëthite en surface est de 32%.

L'ensemble de ces travaux montre qu'il est possible sous irradiation laser de modifier les états de surface de particules d'oxyde de fer et d'induire des transitions de phase irréversibles. Ces changements de structure sont analogues à ceux effectués avec des traitements thermiques.

I.C.1.c. Effets de la taille et de la pression

L'exercice d'une pression sur un cristal de volume fini modifie sa structure cristallographique et donc ses propriétés physiques. Classiquement, sous une pression appliquée, une transition solide-solide favorisant une structure plus dense, se produit à partir d'une valeur critique de la pression dite pression critique de transition. Dans le cas des nanoparticules, la pression critique augmente lorsque la taille diminue. Plusieurs études sur l'effet de la pression sur la transition $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sont rapportées dans la littérature. Par diffraction des rayons X en rayonnement synchrotron, Jiang et al.⁶⁰ ont montré que la pression de transition est de l'ordre de 305 GPa pour des nanoparticules de 9 nm de diamètre, tandis qu'elle est de l'ordre de 203 GPa pour le matériau massif.

L'effet de taille sur la pression de transition des nanoparticules de maghémite a été étudié par Clark et al.⁶¹ Leur étude montre que la pression de transition $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ augmente lorsque la taille des nanoparticules diminue : 270 ± 2 GPa pour les nanoparticules de 7 nm diamètre, 34 ± 3 GPa pour celles de 5 nm et de 370 ± 2 GPa pour celles de 3 nm.

Des études par differential scanning calorimetry (DSC : Calorimétrie différentielle programmée) sur des nanoparticules de maghémite sous pression mécanique ont permis à Gillot et al.⁶² de mettre en évidence l'influence de la température sur la pression de transition vers l'hématite. En utilisant des nanoparticules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de 32 nm de diamètre obtenues par oxydation de Fe_3O_4 , ils ont constaté que la température de transition diminue lorsque la pression augmente : la transition débute à 430°C sous une pression de 2,6 MPa alors qu'elle ne débute qu'à 460°C sous 0,9 MPa.

Wang et al.⁶³ ont étudié par spectrométrie Raman l'effet de la pression *in situ* sur des nanoparticules de maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ commerciale de forme sphérique et de diamètre

moyen d'une valeur de 25 nm. Les études ont été effectuées avec un spectromètre équipé d'un laser Ti^{3+} -saphir (785 nm) pompé par un laser argon. Pour éviter un échauffement de l'échantillon, la puissance du laser est limitée entre 4 et 12 mW. Les résultats ont montré que la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) se transforme partiellement en hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) à 13.5 GPa, et complètement à 26.6 GPa. En augmentant la pression à 53.3 GPa, l'hématite se transforme ensuite en une phase de structure pérovskite. Cette nouvelle phase d'oxyde, instable, n'a pas été identifiée par les auteurs.

Ono et al.⁶⁴ ont étudié les transitions de phase des particules d'hématite synthétiques de diamètres allant de 0.1 à 100 μm sous des pressions allant jusqu'à 70 GPa. Une transition de phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hématite) vers une phase de Fe_2O_3 de type perovskite a été observée à environ 30 GPa. À des pressions supérieures à 50 GPa, ils ont également observé l'apparition d'une nouvelle phase de Fe_2O_3 caractérisée par une diminution du volume de la maille élémentaire d'environ 7%. Les pics de diffraction de cette phase post-perovskite peuvent être indexés dans des symétries orthorhombique et monoclinique. Cette phase post-perovskite est plus dense que les autres phases connues des oxydes de fer Fe_2O_3 .

I.C.1.d. Transition inverse $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

La transition $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ n'est pas accessible par activation thermique. Cependant, on trouve dans la littérature quelques exemples de cette transition par réduction sous hydrogène vers la magnétite suivie d'une oxydation, ou par diminution de la taille des particules d'hématite par voie mécanique^{65,66}.

Aharoni et al.⁶⁵ ont étudié la réduction de particules d'hématite par l'hydrogène en fonction de la température et à pression atmosphérique. Après 30 min de chauffage sous atmosphère d'hydrogène, les particules obtenues sous forme de magnétite sont refroidies sous hélium pour éviter l'oxydation. Exposées à l'air, elles se transforment en maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Randrianantoandro et al.⁶⁶ ont également montré la possibilité d'obtenir de la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ par broyage mécanique à partir de poudre d'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de tailles micrométriques (environ 10 μm). Le broyage s'effectue par cycle et dans de l'éthanol afin de limiter l'augmentation de température. Après 100 heures de broyage cumulées, 95% des

particules d'hématite se transforment en maghémite. Le produit obtenu est sous forme de poudre nanostructurée de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ avec une taille moyenne des grains de l'ordre de 20 nm.

I.C.1.e. Conclusion

Cette étude bibliographique montre que plusieurs paramètres conditionnent la transition de phase de la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vers hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: au-delà de la notion de taille, la méthode de synthèse et l'état de surface jouent un rôle déterminant dans la stabilité de ces nanoparticules d'oxyde de fer.

I.C.2. Les propriétés magnétiques

I.C.2.a. Introduction

Le paragraphe précédent montre que la stabilité structurale des nanoparticules dépend fortement de leurs tailles. Concernant les propriétés magnétiques, lorsque le diamètre tend vers le diamètre caractéristique d'un domaine magnétique (taille critique), alors la nanoparticule devient monodomaine magnétique. Pour la maghémite cette taille critique est de l'ordre de 30 nm.⁶⁷

Les principales caractéristiques du comportement magnétique d'une nanoparticule monodomaine sont :

- La relaxation superparamagnétique :

En dessous d'un certain volume et à cause de l'agitation thermique, l'aimantation d'une nanoparticule monodomaine et uniaxiale fluctue entre deux directions de facile aimantation : la nanoparticule est dans l'état superparamagnétique. Cet état est caractérisé par le temps de relaxation τ et la température de blocage T_B , respectivement intervalle de temps nécessaire pour que l'aimantation bascule d'une direction facile à l'autre et température en dessous de laquelle la direction de l'aimantation est bloquée dans l'une des directions de facile aimantation. Ces deux grandeurs sont liées et dépendent du volume de la particule mais aussi du temps de mesure (τ_m), temps caractéristique de la technique expérimentale utilisée pour étudier le phénomène de superparamagnétisme. Le tableau suivant donne des ordres de grandeur du temps de mesure de quelques techniques.

Type de mesure magnétique	τ_m (s)
<i>Magnétomètre de type VSM</i>	1-100
<i>Magnétomètre de type SQUID</i>	0.1-10 ⁴
<i>Spectrométrie Mössbauer</i>	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁷
<i>Résonance ferromagnétique</i>	5 x10 ⁻⁹ - 3x10 ⁻⁸
<i>Diffraction de neutrons</i>	10 ⁻¹² -10 ⁻⁹

Tableau I-2 : Valeur du temps de mesure pour quelques techniques expérimentales.

- Effet de surface :

Cet effet conduit à une anisotropie de surface, induite par la brisure de symétrie et la frustration magnétique liées à la perte de voisinage des atomes de surface. En effet, la fraction des atomes de surface augmente lorsque la taille de la particule diminue. Pour une particule sphérique de diamètre D , cette fraction varie en $6/D$. Elle représente 60% des atomes d'une particule de 10 nm de diamètre. L'effet de surface devient donc prépondérant pour les nanoparticules, il est à l'origine de deux propriétés spécifiques :

- un comportement magnétique non-colinéaire des moments magnétiques des spins de surface, communément appelé canting des spins.

- une valeur d'aimantation globale inférieure à celle du matériau massif.

La description structurale et magnétique de l'état de surface de la nanoparticule est donc fondamentale pour comprendre ses propriétés magnétiques.

Expérimentalement l'étude du comportement superparamagnétique peut se faire par des mesures de susceptibilité continue ou alternative. Des mesures par spectrométrie Mössbauer en température permettent de mettre en évidence le passage de l'état superparamagnétique, magnétiquement désordonné, à l'état bloqué, magnétiquement ordonné. De plus la spectrométrie Mössbauer sous champ appliqué permet de montrer l'existence ou non d'une structure non-colinéaire des nanoparticules. Les études des structures magnétiques de ces nanoparticules par simulation numérique permettent d'élaborer des modèles théoriques en accord avec les résultats expérimentaux.

I.C.2.b. Etudes expérimentales

Wang et al.⁶⁸ ont déterminé la température de blocage de nanoparticules de maghémite à partir des mesures d'aimantation ZFC et FC à 100 Oe. Deux échantillons composés respectivement, de nanoparticules de diamètre moyen de 7.5 nm et 11 nm dispersées dans une matrice de silice ont été étudiés. Pour les nanoparticules de 7.5 nm de diamètre, la courbe ZFC montre un pic relativement étroit avec une température de blocage de $T_B = 47$ K. Pour les nanoparticules de 11 nm, la courbe ZFC présente un pic large dont le maximum est autour de 170 K. Les auteurs attribuent l'augmentation de T_B à l'augmentation de la taille moyenne et l'élargissement du profil à une plus large distribution de taille.

Salazar-Alvarez et al.⁶⁹ ont étudié expérimentalement par des mesures de l'aimantation M_{ZFC} (Zero Field Cooled) et par spectroscopie Mössbauer corrélées aux simulations de type Monte Carlo suivant le modèle Heisenberg, l'effet de la morphologie sur les propriétés magnétiques d'une nanoparticule de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Les nanoparticules étudiées ont le même volume et sont de formes différentes : cubiques de 12 nm de côté et sphériques de 14.5 nm de diamètre. Les résultats montrent que les températures de blocage $T_{B(\text{Moss})}$ et $T_{B(\text{ZFC})}$ des nanoparticules de maghémite sont différentes selon la forme des nanoparticules, elles sont plus élevées pour les nanoparticules sphériques : $T_{B(\text{Moss})} = 235 \pm 2$ K pour les nanoparticules sphériques et $T_{B(\text{Moss})} = 190 \pm 2$ K pour les cubiques, $T_{B(\text{ZFC})} = 112 \pm 10$ K pour les nanoparticules sphériques et $T_{B(\text{ZFC})} = 87 \pm 10$ K pour les nanoparticules cubiques). A partir des données expérimentales et des simulations par Monte Carlo, ils ont démontré que cette différence est liée l'influence de la morphologie des nanoparticules sur l'anisotropie de surface. En effet, la température de blocage est définie par la loi de Néel-Arrhenius telle que $T_B = \ln(\tau_m/\tau_0) \cdot (K_{\text{eff}}V/k_B)$ ou K_{eff} est la somme de deux contributions : l'anisotropie magnétocristalline et l'anisotropie de surface. Le résultat montre que K_S (sphérique) $\approx 1.5K_S$ (cubique).

Tronc et al.⁷⁰ ont étudié le comportement magnétique non-colinéaire de nanoparticules de maghémite de différents diamètres, obtenues par co-précipitation de sels métalliques. L'étude a été effectuée par spectrométrie Mössbauer sous champ. En effet, en présence d'un champ extérieur, les intensités relatives des raies du sextuplet Zeeman 2 et 5 sont liées à l'angle entre la direction de propagation du rayonnement γ et celle du champ effectif. Les positions des raies externes permettent de mesurer la valeur du champ effectif

et donc du champ hyperfin. Des mesures sous champ d'une valeur de 6 T, en fonction de la taille et de la température ont été réalisées (figure I-1). Les résultats obtenus à 7 K, température inférieure à $T_{B(Moss)}$, ont montré l'existence d'un comportement non-colinéaire (canting de spin) pour des particules inférieures à 10 nm (figure I-1 a). Ce comportement diminue et tend à disparaître lorsque la taille et la température augmentent (figure I-1 b). L'angle d'inclinaison mesuré à 7 K est de l'ordre de 22° pour les nanoparticules de 7.1 nm de diamètre et elle est de l'ordre de 37° pour les nanoparticules de 2.7 nm de diamètre. Une analyse quantitative des contributions de chaque composante des spectres Mössbauer a permis d'évaluer l'épaisseur d'une couche non colinéaire qui est de l'ordre de trois couches atomiques du fer (≈ 1 nm) pour des nanoparticules de maghémite de 3 à 7 nm de diamètre.

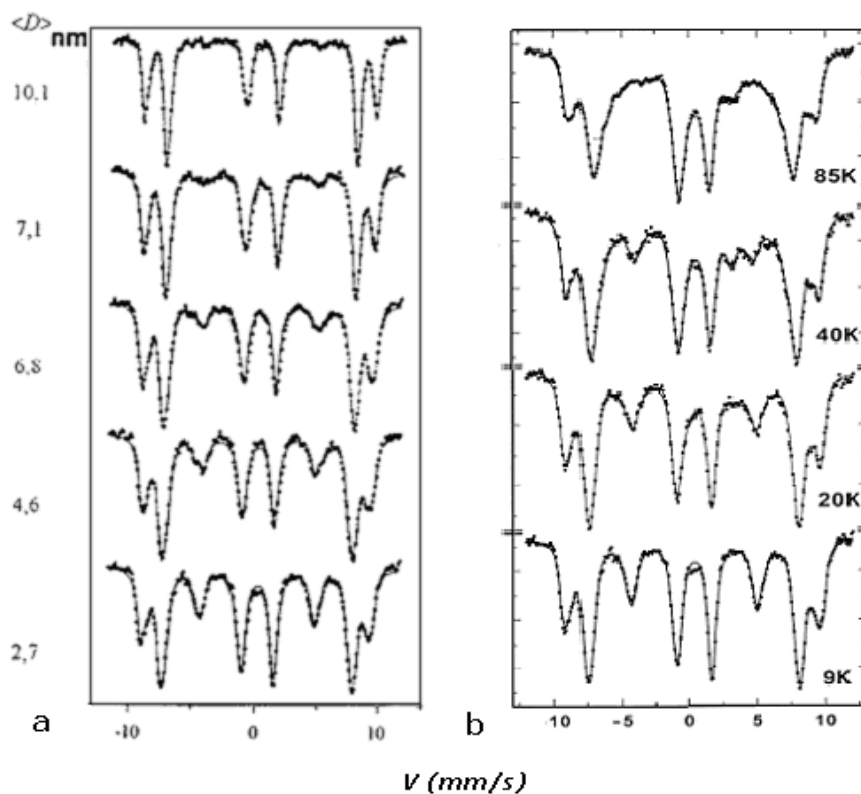


Fig I-1 : (a) : Spectres Mössbauer sous champ de 6 T à 7 K en fonction du diamètre moyen des nanoparticules.
 (b) : Spectres Mössbauer sous champ de 6 T en fonction de la température pour des particules de 2.7 nm de diamètre.

Coey⁷¹ fut le premier à mettre en évidence cette structure magnétique non colinéaire d'une couche superficielle de nanoparticules de maghémite entourant un cœur de structure colinéaire. Les nanoparticules possédant une telle structure sont de type 'core-shell' (cœur-couronne). Par la suite, plusieurs modèles ont été proposés, pour décrire la configuration

des spins de surface de ces nanoparticules. Par exemple, on peut citer le comportement de type verre de spin de la surface suggéré par Martinez et al.⁷²

Expérimentalement, Tronc et Prené⁷³⁻⁷⁵ ont mis en évidence l'existence d'une structure désordonnée de la couche superficielle sur une épaisseur allant de 0.3 à 1 nm, dans le cas des nanoparticules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de diamètre inférieur à 10 nm et synthétisées en phase aqueuse.

Pour les nanoparticules de type core-shell, avec une couche superficielle AntiFerromagnétique (AF) entourant un cœur Ferromagnétique (F) ou Ferrimagnétique (FI), il existe une anisotropie magnétique supplémentaire qui résulte du couplage d'échange des deux phases. Ce couplage est appelé couplage d'échange bias (exchange bias). Le couplage d'échange bias engendre un accroissement du champ coercitif, par décalage ou élargissement du cycle d'hystérésis. Par conséquent, ce phénomène est un moyen pour limiter l'effet de la relaxation superparamagnétique des nanoparticules.

Le couplage d'échange bias a été observé pour la première fois par Meikeljohn et Bean en 1956 sur des particules de cobalt partiellement oxydées⁷⁶. Les particules possèdent un cœur ferromagnétique en Co et une enveloppe antiferromagnétique en CoO. Dans le cas des nanoparticules d'oxydes de fer, on peut citer les travaux de Chen et al⁷⁷ sur les nanoparticules de wüstite FeO (Antiferromagnétique) enveloppées par une fine couche de magnétite (Ferrimagnétique) où le phénomène de couplage d'échange Bias a été observé à une température inférieure à la température de Néel de la wüstite (≈ 200 K).

Selon le mode de synthèse des nanoparticules, le comportement non-colinéaire peut concerner tout le volume. Dans le cas de la maghémite, la structure possède des lacunes en fer dans les sites octaédriques qui sont à l'origine d'une frustration magnétique. Celle-ci conduit à un comportement non-colinéaire en volume. Ce comportement a été observé par spectrométrie Mössbauer dans le cas de particules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de tailles supérieures à 100 nm.⁷⁸ L'influence de ces défauts ponctuels (lacunes,...) sur les propriétés magnétiques des nanoparticules de maghémite de faibles diamètres (< 6 nm) ont été étudiées par Morales et al.⁷⁹ Leurs résultats ont montré une diminution de la valeur de l'aimantation à saturation et une augmentation de la coercivité à 5 K.

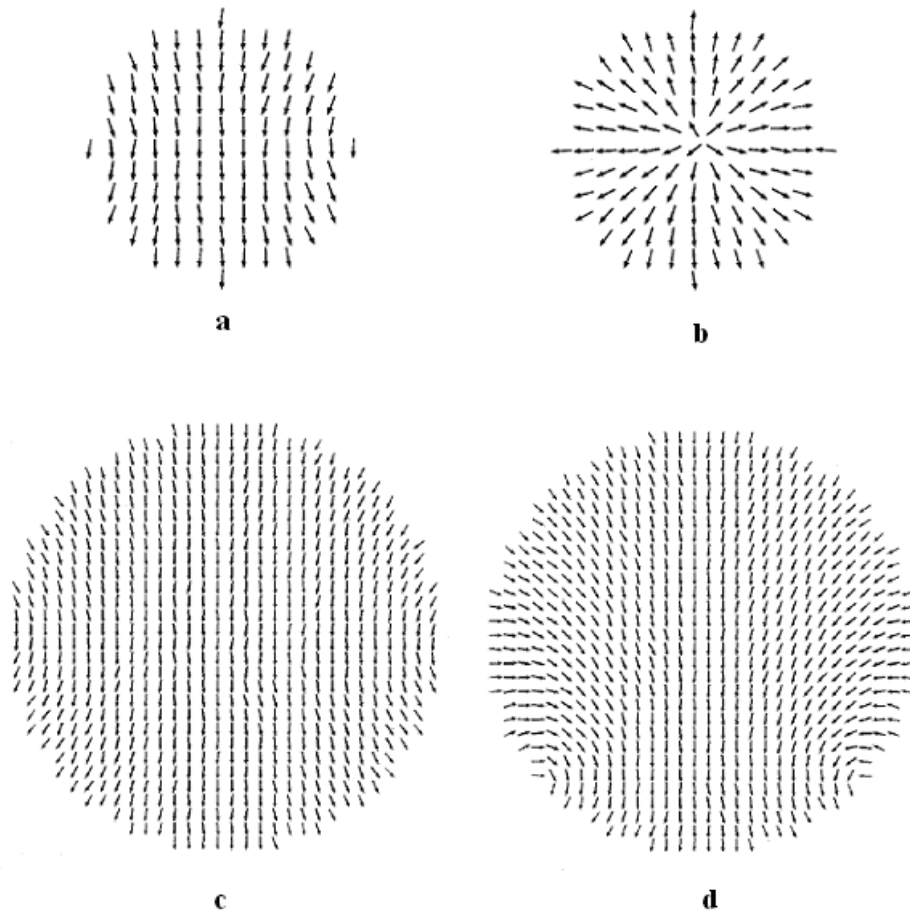
Expérimentalement, les études citées précédemment ont montré l'existence d'une structure propre à la surface des nanoparticules. Selon leurs morphologies (forme et taille), plusieurs modèles de structure semi-empiriques ont été proposés pour rendre compte de ces

états de surface. Cependant, la relation structure-morphologie reste imprécise et les outils de simulation numérique permettent d'appréhender le rôle des différents paramètres.

I.C.2.c. Simulation numérique

Plusieurs études par simulation numérique ont été réalisées pour comprendre l'effet de l'anisotropie de surface sur la configuration des spins de surface et du cœur des nanoparticules.

Labaye et al.⁸⁰ ont étudié l'influence de l'anisotropie de surface par simulation en utilisant la méthode de Monte Carlo. Avec cette méthode, ils ont étudié la configuration des spins à basse température dans les nanoparticules ferromagnétiques (de forme sphérique composée d'atomes formant un réseau cubique simple), en utilisant un modèle de type Heisenberg classique. Ainsi, ils ont tenu compte de l'interaction d'échange entre premiers voisins, l'anisotropie magnétocristalline et l'anisotropie de surface. Deux particules ont été étudiées : (i) la première a un rayon $R = 6a$, où a est la distance interatomique, contient 925 atomes et avec un rapport surface/volume de 0.38 (ii) la deuxième possède un rayon $R = 15a$, contient 14 328 atomes et un rapport surface / volume de 0.16. Les configurations des spins obtenues pour les deux particules sont représentées sur la figure I-2. Ces résultats montrent que dans les deux cas, la configuration des spins dépendent du rapport K_S/K_V . Quand K_S est de l'ordre de K_V , on observe un comportement colinéaire des spins indépendamment de la taille. Pour des valeurs de K_S supérieures à K_V , ces auteurs montrent que dans les deux cas, la configuration des spins est de type 'throttled' où les spins de la surface externes tendent à s'orienter suivant la normale à la surface tandis que ceux du cœur restent parallèles les uns aux autres. Pour des valeurs de K_S très supérieures à K_V , la configuration des spins de la grosse particule (de rayon $R = 15a$) reste dans la configuration 'throttled', alors que pour la petite particule (de rayon $R = 6a$) les spins pointent radialement vers l'intérieur ou vers l'extérieur. Cette configuration est appelée 'hedgehog'.



**Fig I-2 : La configuration de spin dans le cas de la nanoparticule ($R=6a$) pour $K_S/K_V = 10$ (a), 60 (b)
 La configuration de spin dans le cas de la nanoparticule ($R=15a$) pour $K_S/K_V = 10$ (c), 60 (d)
 L'axe Z est l'axe verticale.**

Restrepo et al.⁸¹ ont réalisé une étude similaire (nanoparticules ferromagnétiques de forme sphérique et de rayon $R=5a$), en introduisant une distribution aléatoire de défauts ponctuels (lacunes, impuretés, atomes de substitutions non magnétiques,...) dans la structure, allant jusqu'à 20 % des sites atomiques. Leurs résultats montrent que pour de faibles valeurs K_S/K_V (<20), la configuration des spins reste colinéaire, mais la présence de défauts donne lieu à une configuration moins ordonnée et une faible aimantation par site magnétique comparée aux cas sans défauts. Pour les valeurs du rapport K_S/K_V élevées, l'augmentation de l'anisotropie de surface favorise la transition vers la configuration 'throttled'. Toutefois, la présence des défauts retarde l'apparition de cet état en raison de la réduction de la densité des liaisons ferromagnétiques, responsable de la propagation d'échange magnétique. La figure I-3 montre deux exemples de configuration des spins obtenue pour des valeurs de 10% et 20% de lacunes avec un rapport $K_S/K_V = 75$.

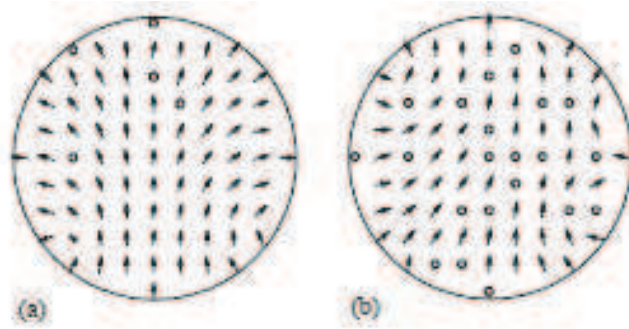


Fig I-3 : La configuration de spin dans le cas de la nanoparticule ($R=5a$) pour $K_s/K_v = 75$ avec :
(a) : 10% de lacunes et (b) 20% de lacunes.

Iglesias et al.⁸² ont étudié aussi l'influence de l'anisotropie de surface par simulation en utilisant la méthode de Monte Carlo pour simuler les processus d'aimantation de nanoparticules individuelles modélisées par des spins de Heisenberg classique pour des nanoparticules de maghémite de forme sphérique et ellipsoïdale de diamètre $D = 3$ nm et d'allongements $L = 3$ à 8 nm, contenant un nombre de spins N allant de 347 à 883. Les résultats de leurs calculs montrent que pour les deux formes, quand K_s est très supérieure K_v , la configuration des spins devient 'hedgehog'.

I.D. Les nanocomposites

I.D.1. Introduction

Les nanocomposites sont des matériaux contenant un ou plusieurs composants sous forme de nanoparticules dispersées dans un polymère, un verre ou une céramique. Ils présentent le plus souvent de nombreuses propriétés fonctionnelles uniques, permettant le développement de nouvelles applications technologiques. Parmi ces applications, les nanocomposites magnétiques transparents sont des matériaux prometteurs pour des applications en magnéto-optique, supports d'enregistrement, dispositifs tels que des isolateurs, modulateurs et commutateurs.^{83,84} Le comportement magnétique ainsi que les propriétés optiques et structurales des nanocomposites magnétiques sont fortement influencés d'une part par les caractéristiques des nanoparticules magnétiques et d'autre part par leurs environnements.

Des études récentes ont montré que les nanocomposites constitués de nanoparticules magnétiques dispersées dans une matrice polymère peuvent présenter de nouvelles propriétés intéressantes dues notamment à la combinaison de l'effet de taille, de la morphologie et de la fonctionnalisation des nanoparticules, de l'interface entre les nanoparticules et des propriétés de la matrice. En particulier, l'utilisation de matrice polymère pour encapsuler des médicaments⁸⁵⁻⁸⁷ sous forme de nanoparticules magnétiques fonctionnalisées s'est fortement développée dans le domaine biomédical car la biocompatibilité de certains polymères et la porosité des matrices permettent facilement le contrôle et la libération des principes actifs. L'un des inconvénients de l'utilisation des polymères comme matrice est leur très grande sensibilité à haute température, puisque la plupart des polymères se dégradent rapidement. Ce comportement de la matrice est un inconvénient dans notre cas pour des études sur les transitions de phase des oxydes de fer à haute température. Pour cette raison, nous avons opté pour l'utilisation d'une matrice de silice SiO₂.⁸⁸⁻⁹¹

Les nanocomposites contenant des nanoparticules de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dispersées dans une matrice de silice peuvent être synthétisés par activation mécanique⁹², en chauffant un mélange de nitrate de fer et d'alcoxyde de silicium entre 700 et 900°C⁹³, ou par la méthode sol-gel.⁹⁴⁻⁹⁶ Cette dernière méthode est considérée comme le mode d'élaboration le plus courant et le plus simple à mettre en œuvre pour stabiliser les nanoparticules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et éviter la formation de nombreux oxydes de fer (FeO , Fe_2O_3 et Fe_3O_4). Lorsque les nanocomposites sont élaborés par voie sol-gel en incorporant des nanoparticules synthétisées auparavant, on peut garantir d'une part l'existence d'une seule phase magnétique et d'autre part la préparation d'un système homogène avec des nanoparticules monodisperses réparties uniformément dans la matrice.⁹⁷ Il a été démontré que la matrice de silice jouait le rôle de stabilisateur des nanoparticules Fe_2O_3 dans la phase maghémite. La transition vers l'hématite est alors observée à des températures plus élevées que celles observées dans le cas des nanoparticules pures.⁹⁴

Il est par ailleurs possible d'obtenir des mélanges de phases $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ après traitement thermique.⁹⁸ Des travaux de Popovici et Gich^{99,100} ont montré qu'il est difficile de synthétiser des nanocomposites constitués de nanoparticules de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dispersées dans une matrice de silice. Du point de vue magnétique, $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se distingue des autres oxydes de fer polymorphes Fe_2O_3 par une valeur de champ coercitif très élevé, jusqu'à $H_C \approx 1600 \text{ } 10^{-3} \text{ A/m}$ à 200 K^{101,102} et jusqu'à 1750 A/m à la température ambiante.¹⁰³ Il a été établi que la forte anisotropie magnétique dans $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est provoquée par des distorsions des polyèdres de coordination Fe^{3+} qui sont responsables d'un important couplage spin-orbite.¹⁰⁴ Ainsi, $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ devrait afficher à température ambiante des propriétés supérieures à celles des autres oxydes magnétoélectriques connus, du fait de :

(i) son caractère ferrimagnétique

(ii) sa température de Curie, qui est beaucoup plus élevée (500 K)^{105,106} que celle de GaFeO_3 (200 K).

Le premier rapport connu sur l'existence de la phase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a été publié en 1934 par Forestier et Guillain.¹⁰⁴ Cependant, la caractérisation structurale détaillée de cette phase n'a été publiée qu'en 1998 par Dormann et al.¹⁰⁷, et a ensuite été affinée en 2005 par Kelm et Mader¹⁰² : cette phase cristallise dans un système orthorhombique, avec un groupe d'espace $\text{Pna}21$, des paramètres de maille $a = 5.095 \text{ \AA}$, $b = 8.789 \text{ \AA}$ et $c = 9.437 \text{ \AA}$ et avec

les ions Fe^{3+} occupant quatre sites cristallographiques distincts, dont un tétraèdre (Fe_T) et trois octaèdres (Oh: un régulier (Fe_{RO}) et deux distordus (Fe_{DO1} , (Fe_{DO2})) (figure I-4).

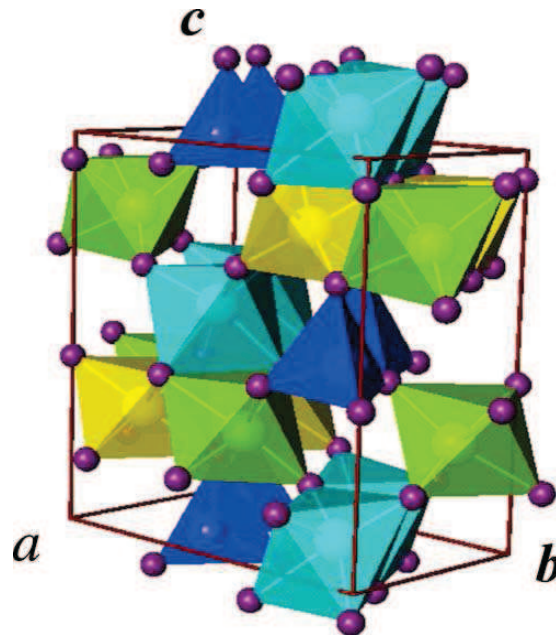


Figure I-4 : Présentation de la structure $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à 200K. Les coordinations des octaèdres Fe_{DO1} et Fe_{DO2} sont respectivement représentées en bleu clair et vert, tandis que celles de Fe_{RO} et Fe_T sont respectivement représentées en jaune et bleu.¹⁰⁴

I.D.2. Les transitions de phase de la maghémite

I.D.2.a. Effet de l'encapsulation

Plusieurs études ont montré que l'encapsulation de nanoparticules de maghémite par de la silice est à la fois un moyen d'isoler les particules et de stabiliser la structure spinelle de la maghémite.

Mornet et al.¹⁰⁸ ont synthétisé par co-précipitation des nanoparticules de maghémite de diamètre compris entre 5-10 nm en vue de les encapsuler dans de la silice pour former une bille de 50 nm de diamètre. Leurs études en température ont montré que la maghémite restait stable jusqu'à 1000 °C avant de transiter vers la structure rhomboédrique de l'hématite. Lors de cette transition, la taille des nanoparticules est restée inchangée avec la température, indiquant ainsi qu'il n'y avait pas de coalescence des particules entre elles. Une étude récente¹⁰⁹ sur des nanoparticules de maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de 10 nm de diamètre, encapsulées dans de la silice (1,72 μm de diamètre) par un procédé sol-gel confirme la stabilisation de la structure spinelle jusqu'à 1000 °C.

I.D.2.b. Effet de la matrice

Très peu de travaux ont été effectués sur l'effet du traitement thermique sur des nanoparticules d'oxydes de fer dispersées dans une matrice polymère. Néanmoins, Kim et al.¹¹⁰ ont étudié la préparation et la stabilisation de nanoparticules d'oxyde de fer de 2 nm de diamètre par un polymère à base de diéthylène glycol et d'acide oléique. Les résultats par diffraction de rayon X ont montré que l'oxyde de fer avant le traitement est amorphe. Après le traitement thermique, la magnétite a été formée à 200 °C et transformée par oxydation en $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à 300 °C, puis la structure de Fe_2O_3 change de la phase maghémite en hématite lorsque la température de recuit est de 500 °C. Ces transitions sont accompagnées aussi par une augmentation de la taille des grains. Cette étude montre en effet que la méthode de synthèse d'un tel composite a permis à la fois un contrôle de la taille des nanoparticules et d'éviter toute agrégation.

Chanéac et al.¹¹¹ ont étudié la stabilité structurale de nanoparticules de maghémite de 10 nm de diamètre (obtenues par co-précipitation), dispersées par voie sol-gel dans une matrice de silice en fonction de la concentration en oxyde de fer. Ils ont montré que la

matrice de silice permettait de garder les nanoparticules Fe_2O_3 dans la phase maghémite jusqu'à 1000°C . Pour l'échantillon de forte concentration ($\text{Si} / \text{Fe} = 0,6$), la structure spinelle ainsi que la taille des grains restent inchangées jusqu'à 1000°C . Au-delà de cette température, la taille des nanoparticules augmente et on observe un mélange de maghémite et d'hématite. A 1400°C , la matrice de silice cristallise en cristobalite et l'oxyde de fer est présent uniquement sous forme d'hématite. L'échantillon de faible concentration ($\text{Si}/\text{Fe} = 6$) se comporte de la même manière jusqu'à environ 1000°C . En revanche à 1400°C , la silice est partiellement transformée en cristobalite et les grains d'oxydes de fer se composent d'un mélange de phases $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Pour ces auteurs, la transition de phase de la maghémite vers l'hématite semble donc être corrélée à la fois à la concentration et la cristallisation de la silice. L'étude de l'effet thermique prolongé à 1400°C permet par ailleurs à ces auteurs d'infirmier que la phase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est la phase intermédiaire entre la maghémite et l'hématite.

Sartorato et al.¹¹² ont effectué une étude similaire en température et en concentration avec des nanoparticules de maghémite de 5 nm de diamètre dispersées dans une matrice de silice. Ils ont montré que l'échantillon à forte concentration avait le même comportement structural que celui reporté par Chanéac et al.¹¹¹ alors que pour des échantillons à faibles concentrations, la faible taille des particules ne permettait pas de voir l'hématite à 1400°C mais un mélange de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Battisha et al.¹¹³ ont étudié la stabilité structurale de nanoparticules d'oxydes de fer amorphes de 20 nm de diamètre dispersées dans une matrice de silice par sol-gel. Pour une concentration de 20% en Fe_2O_3 , un traitement thermique à 500°C conduit à la formation de la maghémite. A 900°C un mélange de maghémite et d'hématite est observé et à 1100°C , les phases obtenues sont sous forme d'un mélange d'hématite et de la phase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Pour une concentration de 40%, l'oxyde de fer se transforme également en maghémite à 500°C . A 900 et 1100°C , un mélange des phases $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est observé et aucune trace d'hématite n'est détectée.

Ces études montrent donc que l'hématite est la phase la plus stable thermiquement entre tous les polymorphes d'oxyde de fer(III) et que la phase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est la phase intermédiaire entre la maghémite et l'hématite. Néanmoins, des travaux récents montrent la possibilité de former la phase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à partir de l'hématite dans certaines conditions.

Tadic et al.¹¹⁴ ont élaboré et étudié le comportement structural d'un nanocomposite constitué de 30% de nanoparticules d'hématite de 4 nm de diamètre intégrées dans une matrice de silice. Les études par diffraction de Rayons X montrent une stabilité de la phase hématite jusqu'à 740 °C. A partir de 950 °C, des pics de diffraction supplémentaires, caractéristiques de la phase ϵ -Fe₂O₃ apparaissent. La proportion et la cristallinité de la phase ϵ -Fe₂O₃ augmentent avec la température et aucune trace d'autres polymorphes de Fe₂O₃ n'est détectée. Ces résultats montrent donc que pour des nanoparticules d'hématite de 4 nm, la transformation de phase α -Fe₂O₃ vers ϵ -Fe₂O₃ se produit directement, sans formation d'une phase intermédiaire.

I.D.3. Propriétés magnétiques

I.D.3.a. Introduction

Pour étudier les propriétés magnétiques d'une assemblée de nanoparticules, on doit prendre en compte les propriétés intrinsèques de la nanoparticule (réseau cristallin, forme, taille, anisotropie magnétocristalline et anisotropie de surface) mais aussi la nature des interactions entre les nanoparticules et avec son environnement.

Les interactions entre particules sont de deux natures différentes :

- Interaction dipolaire, qui résulte du champ dipolaire créé par le moment magnétique associé à une nanoparticule.
- Interaction d'échange entre les particules et entre la particule et la matrice dans la zone interfaciale.

En absence de champ extérieur, le comportement d'une assemblée de nanoparticules en interaction, dépend de la compétition de l'énergie totale d'interaction magnétique et l'énergie d'agitation thermique. A basse température et dans le cas de fortes interactions, le comportement magnétique peut être assimilé à celui d'un verre de spins. A haute température, l'énergie thermique devient prépondérante devant les énergies d'interaction et les énergies d'anisotropie, par conséquent, les nanoparticules seront dans l'état superparamagnétique.

Pour tenir compte de ces interactions, l'énergie magnétique associée à un ensemble de nanoparticules, en l'absence d'un champ extérieur est composée des termes suivants :

$$E_B = E_{Ba} + E_{Bint} \quad (Eq. I-1)$$

où E_{Ba} est l'énergie de barrière de la particule qui résulte des énergies d'anisotropie et E_{Bint} représente les énergies d'interaction entre particules (dipolaire et échange).

(1) Energie d'échange

L'énergie associée à cette interaction peut s'exprimer de la façon suivante :

$$E_{B_{\text{int-éch}}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N J_{ij} \vec{M}_i \vec{M}_j - K_{\text{éch}} \sum_{i=1}^N \vec{M}_i \vec{M}_m \quad (\text{Eq. I-2})$$

où J_{ij} est l'intégrale d'échange ($J_{ij} < 0$), \vec{M}_i , \vec{M}_j et \vec{M}_m sont respectivement les vecteurs aimantations de la particule i , de la particule j et de la matrice.

Quand les particules sont réparties dans une matrice non magnétique avec de faibles fractions volumiques, donc pour des distances inter-particules statiquement élevées, c'est l'interaction dipolaire qui domine les échanges entre les particules. Dans le cadre de notre thématique, nous nous intéressons aux propriétés magnétiques des nanoparticules enrobées ou dispersées dans une matrice non magnétique et isolante. Dans ce cas, le terme d'interaction se réduit à celui de l'interaction dipolaire.

(2) Energie dipolaire

Pour une assemblée de nanoparticules associées à un ensemble de moment magnétique $\{\vec{m}\}$, l'énergie d'interaction dipolaire totale s'écrit :

$$E_{B_{\text{int-dip}}} = \sum_{i>j} \left(\frac{m_i \cdot m_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(m_i \cdot r_{ij})(m_j \cdot r_{ij})}{r_{ij}^5} \right) \quad (\text{Eq. I-3})$$

où r_{ij} est le vecteur reliant deux particules de moment m_i et m_j .

Des modèles ont été développés depuis, pour tenir compte des interactions inter-particules de nature dipolaire. Il s'agit essentiellement du modèle de Dormann, Bessais et Fiorani¹¹⁵ et de celui de Morup et Tronc¹¹⁶

Dormann et al.¹¹⁵ ont montré que l'énergie d'interaction pouvait être représentée par l'Equation :

$$E_{B_{\text{int}}} \approx M^2 V \sum_j a_j L \left(M^2 \frac{V a_j}{k_B T} \right) \quad (\text{Eq. I-4})$$

où M représente l'aimantation non relaxante des particules, V leur volume, L la fonction de Langevin, k_B la constante de Boltzmann et $a_j = \langle V \rangle (3 \cos^2 \xi_j - 1) / d_j^3$. Dans cette expression

$\langle V \rangle$ représente le volume moyen, d et ξ correspondent respectivement à la distance et à l'angle entre les moments magnétiques des deux particules i et j .

L'énergie de barrière totale est donnée par l'équation (Eq. I-1). En première approximation, Dormann et al. ont considéré seulement l'effet des interactions de premiers voisins, ce qui représente 90% de l'effet total, (Eq. I-9) s'écrit :

$$E_{B_{\text{int}}} \approx n_1 M^2 V a_1 L \left(M^2 \frac{V a_1}{k_B T} \right) \quad (\text{Eq. I-5})$$

où n_1 est le nombre moyen des premiers voisins et $a_1 = \langle V \rangle d^3$ en supposant un arrangement régulier. Cette équation peut être approximée de deux façons suivant la valeur de l'argument de la fonction de Langevin. Ils ont qualifié les interactions de 'faibles' ou de 'moyennes' selon le cas, par opposition aux interactions dites 'fortes' donnant lieu à l'état collectif.

- Pour des interactions faibles et à très haute température : $a_1 M^2 V / kT \ll 1$, $L(x) \sim x/3$ et l'énergie de barrière devient :

$$E_B = E_{Ba} + n_1 M^2 \frac{V a_1}{3 k_B T} \quad (\text{Eq. I-6})$$

- Pour des interactions moyennes et à basse température : $a_1 M^2 V / kT \gg 1$, $L(x) \sim 1 - 1/x$ et l'énergie de barrière devient :

$$E_B = E_{Ba} - n_1 k_B T + n_1 M^2 V a_1 \quad (\text{Eq. I-7})$$

Dans ce deuxième cas, le temps de relaxation devient :

$$\tau \approx \tau_0 \exp(-n_1) \exp \left(\frac{E_{Ba} + n_1 M^2 V a_1}{k_B T} \right) \quad (\text{Eq. I-8})$$

Donc, dans le domaine où l'approximation de l'équation (Eq. I-7) est valide, pour les interactions moyennes et à basse température, l'expression du temps de relaxation est similaire à celle d'un système sans interaction avec une valeur de τ_0 pondérée par un facteur exponentiel $\exp(-n_1)$ et une énergie de barrière de E_B augmentée de $n_1 M^2 V a_1$. Ainsi, dans la représentation logarithmique de τ ($\log_{10}(\tau)$) en fonction de $1/T$, on obtient une variation quasi-linéaire, avec une pente plus grande et une intersection avec l'axe des ordonnées qui se déplace d'un facteur $\approx -n_1/2.3$.

I.D.3.b. Etudes Expérimentales

L'une des grandeurs physiques qui permet de caractériser les propriétés d'une assemblée de nanoparticules est la température de blocage. En effet, cette température dépend de la distribution de taille des particules, mais aussi des interactions entre les particules. La température de blocage peut être évaluée par des mesures d'aimantation de type M_{ZFC} ^{107,117} ou par spectrométrie Mössbauer.¹¹⁸ Cependant, la connaissance de la température de blocage ne permet pas de définir la nature de ces interactions. Cette dernière peut être déterminée par la loi de variation du temps de relaxation τ en fonction de la température T notamment par des mesures de la susceptibilité alternative χ_{Alt} .

Mornet et al.¹⁰⁹ ont étudié par des mesures d'aimantation ZFC et FC à 50 Oe, l'effet de l'encapsulation de nanoparticules de maghémite sur les propriétés magnétiques. Les nanoparticules de maghémite synthétisées par co-précipitation et de diamètre compris entre 5 et 10 nm ont été dispersées dans une coque de silice de taille de l'ordre de 50 nm par microémulsion « eau dans l'huile ». Les propriétés magnétiques de nanoparticules encapsulées ont été comparées à celles d'une poudre de nanoparticules de même dimension. Dans les deux cas, les profils des courbes d'aimantation ZFC et FC sont caractéristiques de particules superparamagnétiques avec une différence de température de blocage : $T_B \approx 200$ K pour la poudre de maghémite et $T_B \approx 100$ K pour les nanoparticules encapsulées. Cette différence est attribuée aux effets des interactions magnétiques interparticulaires plus intenses dans la poudre que lorsque les nanoparticules sont isolées.

Cannas et al.^{118,119} ont cherché à montrer l'existence d'interactions entre des nanoparticules de maghémite de 4.5 ± 1.5 nm de diamètre et dispersées dans une matrice de silice avec une proportion massique égale à 0.25 de nanoparticules. Cette étude a été réalisée en comparant la température de blocage obtenue par spectrométrie Mössbauer et par mesures de susceptibilité ZFC. Les échantillons ont été synthétisés par voie sol-gel avec une proportion massique de nanoparticules de 0.25. La température de blocage Mössbauer $T_B(M)$ des nanoparticules est de 88 ± 6 K et celle obtenue par des mesures de susceptibilité ZFC $T_B(ZFC)$ est de l'ordre de 96 K. Ces deux valeurs sont quasi-identiques. La théorie de Néel élaborée pour des particules sans interaction et avec la même distribution de volume, prévoit un rapport $T_B(ZFC)/T_B(M) > 3$. Le résultat obtenu lors de

cette étude ne peut s'expliquer que par la présence de fortes interactions entre les nanoparticules.

Dormann et al.¹²⁰ ont cherché à déterminer la nature des interactions entre nanoparticules de maghémite de 4.7 nm de diamètre en étudiant la variation de τ en fonction de la température T pour des échantillons sous forme de poudre et des nanocomposites à base d'alcool polyvinylique (APV). Les mesures de susceptibilité alternative et par spectrométrie Mössbauer ont permis de suivre l'évolution de la température de blocage en fonction du temps de mesure. Pour le nanocomposite à faible concentration, avec une fraction volumique de nanoparticules égale à 0.007 et une distance moyenne centre à centre de l'ordre de 21 nm, la variation de τ en fonction de la température T est linéaire, ce qui est conforme avec le modèle de Néel-Brown¹²¹ pour des nanoparticules sans interactions. Pour l'échantillon à concentration élevée de nanoparticules, avec une fraction volumique de 0.196 et une distance moyenne de 7 nm. La variation de τ en fonction de la température T est quasi-linéaire avec une pente plus importante que dans le cas de nanoparticules sans interactions. Ce résultat peut être décrit de façon satisfaisante par le modèle de Néel-Brown, en tenant compte des interactions entre particules proposées par Dormann et al. (*Eq I-8*). Le comportement magnétique des nanoparticules dans ce nanocomposite peut être décrit par un régime superparamagnétique modifié par des interactions faibles à moyennes. Pour la poudre de maghémite, La variation de τ en fonction de la température T montre un ralentissement critique du temps de relaxation selon une loi de puissance^{122,123} : $\tau = \tau_0 [T_g (T - T_g)]^{z_V}$, correspondant à un régime de fortes interactions conduisant à un gel collectif des moments. Les valeurs des paramètres d'affinement obtenus selon cette loi sont : $\tau_0 = 10^{-10,7 \pm 0,2}$, $z_V = 7.0 \pm 0,3$ et une température de gel T_g de l'ordre de 129 K. Expérimentalement, cette température de gel correspond à la température T_{max} obtenu par mesures d'aimantation ZFC. Les valeurs obtenues par ajustement des courbes expérimentales (τ_0, z_V) sont similaires aux travaux décrits dans la littérature pour les systèmes de type verres de spins¹²⁴ obtenus par des simulations Monte-Carlo.

La variation de τ en fonction de la température T pour deux nanocomposites, Fe_2O_3/SiO_2 contenant respectivement 16.9 et 28.5 % de Fe_2O_3 , ont été étudiées par Cannas et al.¹²⁵ Les échantillons ont été synthétisés par voie sol-gel en utilisant l'éthylène glycol,

comme solvant, suivi d'un traitement thermique des gels à 900 °C. La procédure leur a permis d'obtenir des nanoparticules $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dispersées de façon homogène dans la matrice de silice amorphe. Les particules ont une distribution de taille étroite avec un diamètre de l'ordre de 4 nm. Les valeurs du temps de relaxation sont issues des mesures de susceptibilité alternative et de spectrométrie Mössbauer. Dans les deux systèmes, les résultats montrent une variation linéaire de $\log \tau$ en fonction $1/T$ (Figure I-5), ce qui est conforme avec un régime superparamagnétique sans interactions décrit par la relaxation de Néel-Brown.

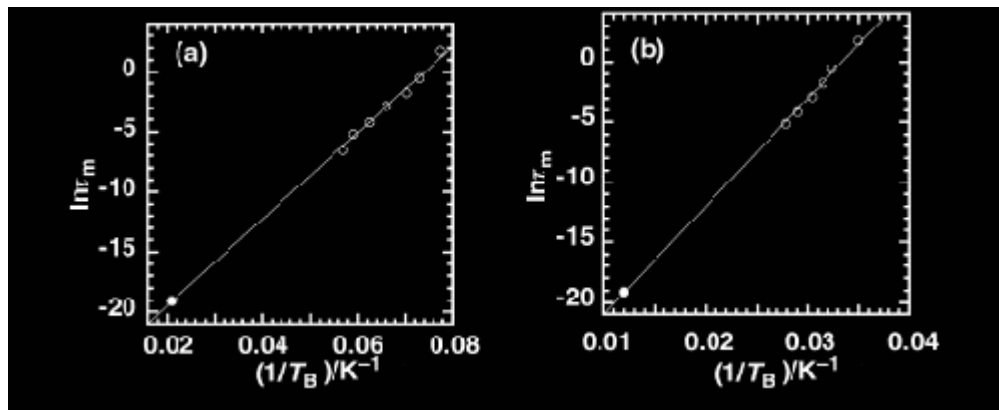


Figure I-5 : Variation thermique du temps de relaxation pour les deux nanocomposites, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ contenant respectivement 16.9 % (a) et 28.5 % (b) de Fe_2O_3 .

I.D.3.c. Conclusion

Le comportement dynamique d'un assemblage de particules magnétiques superparamagnétiques s'inscrit donc dans l'un des trois régimes en fonction des interactions interparticulaires: (i) un régime superparamagnétique pur (nanoparticules sans interactions), (ii) un régime superparamagnétique modifié par des interactions faibles à moyennes, et (iii) un régime collectif avec de fortes interactions. Les propriétés de l'état (iii) sont proches de celles des verres de spin montrant une transition de phase. Cet état n'est actuellement pas bien compris et il n'y a pas de modèle analytique pour l'expliquer.

I.E. Conclusion générale

Cette étude bibliographique montre que la réduction de la taille, jusqu'à l'échelle nanométrique, induit des changements importants que ce soit sur les propriétés structurales, chimiques ou magnétiques.

Les études sur les poudres de nanoparticules de maghémite, montrent que la taille a une influence importante sur la transition de phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vers $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La dimension des nanoparticules conditionne donc l'état cristallin au même titre que les paramètres extérieurs comme la température, l'irradiation par effet laser et la pression. Notre étude sur les poudres constituées de nanoparticules de maghémite, apportera une nouvelle contribution à la compréhension des effets liés à la température ainsi qu'à l'irradiation laser *in situ* sur les transitions de phase de nanoparticules de maghémite monodisperse de diamètre moyen d'une valeur de 4 nm.

Les études sur les nanocomposites contenant des nanoparticules de maghémite, montrent que la transition de phase et les propriétés magnétiques dépendent étroitement de l'effet de taille, de l'état de la surface, de la concentration en maghémite et des interactions magnétiques entre particules et/ou avec son environnement (matrice hôte, encapsulation, fonctionnalisation, ...).

Notre contribution dans cette thèse porte sur les phénomènes de changements structuraux et les propriétés magnétiques observées de nanocomposites à base de nanoparticules de maghémite dispersées dans une matrice de silice. Nos objectifs sont :

- (1) la compréhension des mécanismes physiques qui entrent en jeu dans le phénomène des transitions de phase de la maghémite sous effets thermiques et par irradiation laser.
 - (2) la compréhension des effets engendrés par le confinement des nanoparticules de maghémite sur ses propriétés magnétiques.
-

Références

- ¹ J. Gao, H. Gu, B Xu, Accounts. Chem. Research. **2009**, 42, 1097.
 - ² An-Hui Lu, E. L. Salabas, Ferdi Schüth, Angew. Chem. Int. Ed. **2007**, 46, 1222.
 - ³ S. W. Charles, J. Popplewell, Ferromagnetic Materials, ed E P Wohlfarth. **1980**, 2, 509.
 - ⁴ K. W. Bladh, R. A. Bideaux, E. Anthony-Morton, B. G. Nichols The Handbook of Mineralogy Volume IV, Mineralogical Society of America, **2000**.
 - ⁵ K. Fukushi, D. A. Sverjensky, Geochim. Cosmochim. Acta. **2007**, 71, 1.
 - ⁶ H. Kobori, T. Asahi, A. Yamasaki¹, A. Sugimura, T. Taniguchi, A. Ando, H. Kawanaka, Y. Naitoh, T. Shimizu Ann. Phys. (Berlin) **2009**, 18, 935.
 - ⁷ Y. B. Xu, S. S. A. Hassan, P. K. J. Wong, J. Wu, J. S. Claydon, Y.X. Lu, C. D. Damsgaard, J. B. Hansen, C. S. Jacobsen, Y. Zhai, G. van der Laan, R. Feidenhans, S. N. Holmes, IEEE. Tran. Magn. **2008**, 44, 11.
 - ⁸ R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2003**.
 - ⁹ T. D. Glotch, R. G. Rossman, *Icarus* **2009**, 204, 663.
 - ¹⁰ C. Pecharroman, T. Gonzales-Carreno, J. E. Iglesias, Phys. Chem. Miner. **1995**, 22, 21.
 - ¹¹ I. Chamritski, G. Burns, J. Phys. Chem. B. **2005**, 109, 4965.
 - ¹² O. Iglesias, A. Labarta, Phys. Rev. B. **2001**, 63, 184416.
 - ¹³ C. J. Serna, F. Bodker, S. Morup, M. P. Morales, F. Sandiumenge, S. Veintemillas-Verdaguer, Solid. State. Commun. **2001**, 118, 437.
 - ¹⁴ S. Koutani, G. Gavoille, R. Gérardin. J. Magn. Magn. Matter. **1993**, 123, 175.
 - ¹⁵ S. Morup, E. Tronc. Phys. Rev. Lett. **1994**, 72, 3278.
 - ¹⁶ S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, P. Verveka, G. Goglio, A. Demourgues, J. Portier, E. Pollert, E. Duguet, Prog. Solid State Chem. **2006**, 34, 237.
 - ¹⁷ Ioannis Rabias, Danai Tsitrouli¹, Eleni Karakosta, Thomas Kehagias, Georgios Diamantopoulos, Michael Fardis, Dimosthenis Stamopoulos, Thomas G. Maris, Polykarpos Falaras, Nikolaos Zouridakis, Nikolaos Diamantis, Georgios Panayotou, Dimitrios A. Verganelakis, Garyfalia I. Drossopoulou, Effie C. Tsilibari, and Georgios Papavassiliou¹ Biomicrofluidics. **2010**, 4, 024111.
 - ¹⁸ J. Petr, B. Teste, S. Descroix, J-M. Siaugue, P. Gareil, A. Varenne, Electrophoresis. **2010**, 31, 2754.
-

- ¹⁹ S. Mornet, Synthèse et modification chimique de la surface de nanoparticules de maghémite à des fins d'application biomédicales, Thèse de l'université de Bordeaux, (2002).
- ²⁰ Kwon-Jai Lee¹, Jeung-Hee An, Jae-Soo Shin, Dong-Hee Kim, Changman Kim, Hajime Ozaki, Jae-Gui Koh. *Nanotechnology*. **2007**, 18, 465201.
- ²¹ U. Schwertmann, R. M. Taylor, In: Dixon JB, Weed SB, editors. *Minerals in soil environments*. Madison, WI: Soil Science Society of America; **1989**, p. 379.
- ²² R. J. Veitch, *IEEE. Trans. Magn.* **2001**, 37, 1609.
- ²³ G. Bisio, G. Rubatto, P. Schiapparelli, *Energ. Convers. Manage.* **1999**, 40,1267.
- ²⁴ U. Meisen, H. J. Kathrein, *Imaging. Sci. Technol.* **2000**, 44, 508.
- ²⁵ M. H. Liao, D. H. Chen, *J. Mol. Catal. B-Enzym.* **2002**, 18, 81.
- ²⁶ M. Takafuji, S. Ide, H. Ihara, Z. H. Xu, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 1977.
- ²⁷ E. Sourty, D. H. Ryan, H. Marchessault, *Cellulose*. **1998**, 5, 5.
- ²⁸ L. Pauling, S.B. Hendricks, *J. Amer. Chem. Soc.* **1925**, 47, 781.
- ²⁹ R. L. Blake, T. Zoltai, R. E. Hessevick, L. W. Finger, U. S. Dept. of Interior, Bureau of Mines, **1970**, 1.
- ³⁰ J. Chen, L. Xu , W. Li, X. Gou, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 582.
- ³¹ Z. Sun, H. Yuan , Z. Liu, B. Han, X. Zhang, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2993.
- ³² M. Hermanek, R. Zboril, I. Medrik, J. Pechousek, C. Gregor, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10929.
- ³³ I. Cesar, A. Kay, J. A. Gonzalez Martinez, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4582.
- ³⁴ L. Zhong, J. Hu, H. Liang, A. Cao, W. Song, L. Wan , *Adv. Mater.* **2006** , 18, 2426.
- ³⁵ P. Wu, W. Wang, Y. Huang, H. Shen, Y. Lo, T. Tsai, D. Shieh, C. Yeh, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 3878.
- ³⁶ K. Raj, B. Moskowitz and R. Casciari, *J. Mag. Mag. Mater.* **1995**, 149, 174.
- ³⁷ E. P. Wohlfarth, *Ferromagnetic Materials*. Vol. 2, (North Holland Publishing Co., Amsterdam, **1982**).
- ³⁸ F. Bitter, *Phys. Rev.* **1932**, 41, 507.
-

- ³⁹ W. C. Elmore, Phys. Rev. **1938**, 54, 309.
- ⁴⁰ S. Papell, Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particules, *Brevet US 3.215.572 (1963)*.
- ⁴¹ R. E. Rosensweig, Ferrohydrodynamics (Dover, Mineola, **1997**).
- ⁴² R. Massart. IEEE Trans Magn. **1982**, 17, 1247.
- ⁴³ K. Raj, B. Moskowitz and R. Casciari., J. Magn. Magn. Mater. **1995**, 149, 174.
- ⁴⁴ A. Faucournier, Adsorption de ligands organiques sur des particules de maghémite en vue d'application biomédicales, Thèse de l'université de Paris 6 (**1996**).
- ⁴⁵ H. S. Lee, W. C. Lee, and T. Furubayashi, J. Appl. Phys. **1999**, 85, 5231.
- ⁴⁶ T. J. Daou, 'Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'oxydes magnétiques', Thèse de l'université de Strasbourg (**2007**).
- ⁴⁷ J. P. Jolivet, P. Belleville, E. Tronc, J. Livage, Clays and Clay Minerals, **1992**, 40, 531.
- ⁴⁸ S. M. Clark, S. G. Prilliman, C. K. Erdonmez, A.P. Alivisatos, Nanotechnology. **2005**, 6, 2813.
- ⁴⁹ G. Gnanaprakash, S. Ayyappan, T. Jayakumar, J. Philip and B. Raj, Nanotechnology. **2006**, 17, 5851.
- ⁵⁰ J. R. Lai, K.V.P.M. Shafi, K. Loos, A. Ulman, Y. Lee, T. Vogt and C. Estournès, J. Am. Chem. Soc. **2003**, 125, 11470.
- ⁵¹ -P. Ayyub, M. Multani, M. Barma, V. R. Palkar, R. J. Vijayaraghavan, Phys. C: Solid State Phys. **1988**, 21, 2229.
-M. S. Multani, P. Ayyub Condensed Matter News. **1991**, 1, 25.
- ⁵² S. Grimm, T. Stelzner, J. Leuthäüßer, S. Barth, K. Heide, Thermochemica Acta, **1997**, 300, 141.
- ⁵³ G. Schimanke, M. Martin. Solid State Ionics **2000**, 136, 1235.
- ⁵⁴ F. S. Yen, W. C. Chen, J. M. Yang, C. T. Hong, Nano Lett, **2002**, 2, 3.
- ⁵⁵ E. Tronc, J. P. Jolivet, J. Livage, J. Hyperf. Int. **1990**, 54, 737.
- ⁵⁶ Taylor and Francis, 'Radiation Effects and Defects in Solids'. **2010**, 164.
-

- ⁵⁷ D. L. A. de Faria, S. Venâncio Silva, M. T. de Oliveira, J. Raman. Spect. **1997**, 28, 873.
- ⁵⁸ O. N. Shebanova, P. Lazor, J. Raman Spectrosc. **2003**, 34, 845
- ⁵⁹ L. Slavov, M. V. Abrashev, T. Merodiiska, Ch. Gelev, R. E. Vandenberghe, I. Markova-Deneva, I. Nedkov, J. Magn. Magn. Mater. **2010**, 322, 1904.
- ⁶⁰ J.Z. Jiang, J.S. Olsen, L. Gerward and S. Mørup., Europhys. Lett. **1998**, 44, 620.
- ⁶¹ S. M. Clark, S. G. Prilliman, C. K. Erdonmez, A.P. Alivisatos, Nanotechnology. **2005**, 6, 2813.
- ⁶² B. Gillot, H. Nouaim, Mat. Chem. Phy. **1991**, 28, 389.
- ⁶³ Zhongwu Wang, S.K. Saxena, Solid State Communications. **2002**, 123, 195.
- ⁶⁴ Y Shigeaki Ono, Takumi Kikegawa, Yasuo Ohishi, J. Phys. Chem. Sol. **2004**, 65, 1527.
- ⁶⁵ A. Aharoni, E.H. Frei, M. Schieber, J. Phys. Chem. Solids. **1962**, 23, 545.
- ⁶⁶ N. Randrianantoandro, A.M. Mercier, M. Hervieu, J. M. Grenèche, Materials Letters. **2001**, 47, 150.
- ⁶⁷ J.P. Jolivet, R Massart, J. M. Fruchart, Nouv. J. Chim. **1983**, 7, 325.
- ⁶⁸ Y. Wang, J. Ren, X. Liu, Y. Wang, Y. Guo, Y. Guo, G. Lu, J. Col. Int. Sci. **2008**, 326, 158.
- ⁶⁹ G. Salazar-Alvarez, J. Qin, V. Sepelák, I. Bergmann, M. Vasilakaki, K. N. Trohidou, J. D. Ardisson, W. A. A. Macedo, M. Mikhaylova, M. Muhammed, M. D. Baró, J. Nogués, J. Am. Chem. Soc. **2008**, 130, 13234.
- ⁷⁰ E. Tronc, P. Prené, J. P. Jolivet, J. L. Dormann, J. M. Grenèche, Hyperfine Interactions. **1998**, 112, 97.
- ⁷¹ J. M. D. Coey, Phys. Rev. Lett. **1971**, 27,1140.
- ⁷² B. Martinez, X. Obradors, Ll. Balcells, A. Rouanet, and C. Monty, Phys. Rev. Lett. **1998**, 80, 181.
- ⁷³ P. Prené, 'Particules d'oxyde de fer spinelle, physico-chimie des dispersions et comportement magnétique' Thèse à l'université de Pierre et Marie Curie. **1995**.
- ⁷⁴ E. Tronc, D. Fiorani, M. Nogués, A. Testa, F. Lucari, F. D'Orazio, J. Grenèche, W. Wernsdorfer, N. Galvez, C. Chanéac, D. Mailly, J. Jolivet, J. Magn. Magn. Mater. **2003**, 262, 6.
- ⁷⁵ E. Tronc, A. Ezzir, R. Cherkaoui, C. Chanéac, H. K. M. Nogués, D. Fiorani, A. M. Testa, J. M. Grenèche, J.-P. Jolivet, Magn. Magn. Mater. **2000**, 221, 63.
- ⁷⁶ W. H. Meiklejohn, C. P. Bean, Phys. Rev. **1956**, 102, 1413.
-

- ⁷⁷ Chih-Jung Chen, Ray-Kuang Chiang, Hsin-Yi Lai, Chun-Rong Lin, *J. Phys. Chem. C.* **2010**, 114, 4258.
- ⁷⁸ C. Greaves. *Solid State Chem.* **1983**, 49, 325.
- ⁷⁹ M. P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, M.I. Montero, C.J. Serna, A. Roig, Ll. Casas, B. Martinez, F. Sandiumenge. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 3058.
- ⁸⁰ Y. Labaye, O. Crisan, L. Berger, J. M. Greneche, and J. M. Coey, *J. Appl. Phys.* **2002**, 91, 8715.
- ⁸¹ J. Restrepo, Y. Labaye, L. Berger, J. M. Berger, and J. M. Greneche, *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, 272, 681.
- ⁸² Ò. Iglesias, A. Labarta, *phys. stat. sol. (c)*. **2004**, 1(12), 3481.
- ⁸³ M. Sugimoto, *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, 82, 269.
- ⁸⁴ G. Bate, *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, 100, 413.
- ⁸⁵ P. Eiselt, J. Yeh, R. K. Latvala, L. D. Shea et D. J. Mooney. *Biomaterials.* **2000**, 21, 1921.
- ⁸⁶ M. George et T. E. Abraham . *Journal of Controlled Release.* **2006**, 114, 1.
- ⁸⁷ G. Pasparakis et N. Bouropoulos. *International Journal of Pharmaceutics.* **2006**, 323, 34.
- ⁸⁸ D. Ortega, R. García, R. Marín, C. Barrera-Solano, E. Blanco, M. Domínguez, and M. Ramírez-del-Solar, *Nanotechnology*, **2008**, 19, 475706.
- ⁸⁹ A. Teleki, M. Suter, P. R. Kidambi, O. Ergeneman, F. Krumeich, B.J. Nelson, S. E. Pratsinis, *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 2094.
- ⁹⁰ A. Abou-Hassan, R. Bazzi, V. Cabuil, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7180.
- ⁹¹ Zhengyi Jiang, Chunliang Zhang, *Adv. Mater. Res.* **2010**, 97, 2140
- ⁹² J.M. Xue, Z.H. Zhou, J. Wang, *Mater. Chem. Phys.* **2002**, 75, 81.
- ⁹³ C. Cannas, D. Gatteschi, A. Musinu, G. Piccalunga, C. Sangregorio, *J. Phys. Chem. B.* **1998**, 102, 7721.
- ⁹⁴ C. Chanéac, E. Tronc, J.P. Jolivet, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 1905.
- ⁹⁵ F. Bentivegna, J. Ferre, M. Nývlt, J.P. Jamet, D. Imhoff, M. Canva, A. Brun, P. Veillet, S. Visnovsky, F. Chaput and J.P. Boilot, *J. Appl. Phys.* **1998**, 83, 7776.
- ⁹⁶ M. Domínguez, D. Ortega, J.S. Garitaonandía, R. Litrán, C. Barrera-Solano, E. Blanco, M. Ramírez-del-Solar, *J. Mag. Mag. Mater.* **2008**, 320, 725.
- ⁹⁷ R. Zboril, M. Mashlan, D. Petridis, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 969.
-

- ⁹⁸ F. Bentivegna, J. Ferre, M. Nyvlt, J.P. Jamet, D. Imhoff, M. Canva, A. Brun, P. Veillet, S. Visnovsky, F. Chaput, J.P. Boilot, J. Appl. Phys. **1998**, 83, 7776.
- ¹⁰⁰ M. Popovici, M. Gich, D. Niznansky, A. Roig, C. Savii, L. Casas, E. Molins, K. Zaveta, C. Enache, J. Sort, S. Brion, G. Chouteau, J. Nogués, Chem. Mater. **2004**, 16, 5542.
- ¹⁰¹ Y. C. Tseng, N. M. Souza-Neto, Daniel Haskel, M. Gich, C. Frontera, A. Roig, M. van Veenendaal, and J. Nogués, Phys. Rev. B. **2009**, 79, 094404.
- ¹⁰² K. Kelm, W. Mader, Z. Anorg. Allg. Chem. **2005**, 631, 2383.
- ¹⁰³ J. Jin, S. Ohkoshi, K. Hashimoto, Adv. Mater. **2004**, 16, 48.
- ¹⁰⁴ H. Forestier, G. Guoit-Guillain, C. R. Académie des Sciences. **1934**, 199, 720.
- ¹⁰⁵ R. Zboril, M. Mashlan, K. Barcova, M. Vujtek, Hyperfine Interact. **2002**, 139, 597.
- ¹⁰⁶ M. Gich, A. Roig, E. Molins, J. Sort, M. Popovoci, G. Chouteau, D.M. Marero, J. Nogués, J. Appl. Phys. **2005**, 98, 044307.
- ¹⁰⁷ J.L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, Adv. Chem. Phys. XCVIII. **1997**, 283.
- ¹⁰⁸ S. Mornet, F. Grasset, E. Duguet. "Silica nanoparticles with a γ -Fe₂O₃ magnetic core. Synthesis, thermal behaviour and magnetic properties.", *Proceedings of the eighth international conference on ferrites (ICF 8)* **2000**, Kyoto & Tokyo, 766-768.
- ¹⁰⁹ F. Chen, R. Shi, Y. Xue, L. Chen, Q. H. Wan, J. Magn. Magn. Mater. **2010**, 322, 2439.
- ¹¹⁰ Chang Young Kim, Se Chan Jang, Sung-Chul Yi, J. Cer. Proc. Res. **2004**, 5, 264.
- ¹¹¹ C. Chanéac, E. Tronc, J.P. Jolivet, Nanostr Mat. **1995**, 6, 715.
- ¹¹² P.P.C. Sartoratto, K.L. Caiado, R.C. Pedroza, S.W. da Silva, P.C. Morais, J. All. Comp. **2007**, 434, 650.
- ¹¹³ I. K. Battisha, H.H. Afify, I.M. Hamada, J. Magn. Magn. Mater. **2005**, 292, 440.
- ¹¹⁴ M. Tadic, V. Spasojevic, V. Kusigerski, D. Markovic, M. Remskar, Scripta. Mate. **2008**, 58, 703.
- ¹¹⁵ J. L. Dormann, L. Bessais, D. Fiorani, J. Phys. Chem. B. **1988**, 21, 2015.
- ¹¹⁶ S. Mørup, E. Tronc, Phys. Rev. Lett. **1994**, 72, 3278.
- ¹¹⁷ M. El-Hilo, K. O'Grady, R.W. Chantrell, J. Magn. Magn. Mater. **1992**, 114, 295.
- ¹¹⁸ C. Cannas, M. F. Casula, G. Concas, A. Corrias, D. Gatteschi, A. Falqui, A. Musinu, C. Sangregorio, G. Spano, J. Mater. Chem. **2001**, 11, 3180.
-

- ¹¹⁹ C. Cannas, G. Concas, F. Congiu, A. Musinu, G. Piccaluga, G. Spano. *Naturforsch.* **2002**, 57 a, 154.
- ¹²⁰ D. Fiorani, J.L. Dormann, R. Cherkaoui, E. Tronc, F. Lucari, F. D'Orazio, L. Spinu, M. Nogues, A. Garcia, A. M. Testa, J. Magn. *Magn. Mater.* **1999**, 196-197, 143.
- ¹²¹ W. F. Brown, Jr., *Phys. Rev.* **1963**, 130, 1677.
- ¹²² J.L. Dormann, R. Cherkaoui, L. Spinu, M. Nogues, F. Lucari, F. D'Orazio, D. Fiorani, A. Garcia, E. Tronc, J.P. Jolivet, *J. Magn. Magn. Mater.* **1998**, 187, L139.
- ¹²³ J.L. Dormann, D. Fiorani, R. Cherkaoui, E. Tronc, F. Lucari, F. D'Orazio, L. Spinu, M. Nogues, H. Kachkachi, J.P. Jolivet, *MNP-Satellite EMMA'98*, San Sebastian, Spain. (**1998**).
- ¹²⁴ K. Binder, A.P. Young, *Rev. Mod. Phys.* **1986**, 58, 801.
- ¹²⁵ C. Cannas, G. Concas, D. Gatteschi, A. Falqui, A. Musinu, G. Piccaluga, C. Sangregorio, G. Spano, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, 3, 832.
-

*CHAPITRE II. ETUDE DES
PROPRIETES STRUCTURALES ET
MAGNETIQUES DES
NANOPARTICULES DE
MAGHEMITE*

SOMMAIRE

CHAPITRE II. ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES ET MAGNETIQUES DES NANOPARTICULES DE MAGHEMITE.....	47
II.A. Synthèse par co-précipitation	50
II.A.1. Précurseurs et agent de précipitation.....	50
II.A.2. Mode opératoire	50
-Etape 4 : Lavage et dispersion de la maghémite	52
II.B. Etudes préliminaires sur le ferrofluide	53
II.B.1. Analyses par Microscopie à Force Atomique.....	53
II.B.2. Analyses par Microscopie Electronique à Transmission.....	54
II.B.2.a. Analyses par Spectrométrie Mössbauer.....	55
(1) Conditions expérimentales	56
(2) Résultats	57
II.C. Etudes Structurales de la poudre de nanoparticules de maghémite.....	59
II.C.1. Analyses par diffraction des rayons X.....	59
II.C.1.a. Diffractomètre de Rayons X.....	59
II.C.1.b. Affinement des diagrammes.....	59
II.C.1.c. Analyse par diffraction des rayons X	61
II.C.2. Caractérisation par spectrométrie Raman.....	63
(1) Conditions expérimentales	64
(2) Résultats	65
II.C.3. Analyses par Spectrométrie Mössbauer	65
II.D. Etude des transitions de phase de la maghémite.....	73
II.D.1. Introduction	73
II.D.2. Etude par diffraction des rayons x.....	73
II.D.3. Etude par spectrométrie Mössbauer	76
II.D.4. Etude par spectrométrie Raman	78
II.D.4.a. Le choix de la longueur d'onde	78
II.D.4.b. Etude des modes de vibration.....	79
(1) Etude en fonction de la température.....	80
(2) Etude <i>in situ</i> de l'effet de la puissance laser	82
II.D.4.c. Les résultats.....	84
(1) Profil de base.....	85
(2) Fréquences et largeurs des raies	87
II.D.4.d. Mécanisme physique probable lors de la transition maghémite-hématite	89
II.D.4.e. Relation entre la puissance laser et la température	90
II.D.4.f. Conclusion.....	91
Références.....	92

II.A. Synthèse par co-précipitation

II.A.1. Précurseurs et agent de précipitation

Afin de synthétiser les nanoparticules de maghémite, nous avons choisi d'utiliser deux cations précurseurs sous forme de sels métalliques : $\text{FeSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 4\text{H}_2\text{O}$. L'avantage du sulfate de fer par rapport au chlorure de fer II (le plus utilisé dans les synthèses par co-précipitation) est qu'il conduit au sulfate de sodium qui est plus facile à éliminer (solubilité $\approx 500\text{g/L}$ à la température ambiante contre $\approx 360\text{g/L}$ pour le chlorure de sodium).

II.A.2. Mode opératoire

La basification d'une solution aqueuse d'ions Fe^{3+} ne donne pas de précipitation directe de la maghémite, mais mène à la précipitation de l'oxyhydroxyde hydraté $\text{Fe}(\text{OH})_3$, de la goëthite ($\alpha\text{-FeOOH}$) ou de l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). La co-précipitation d'ions Fe^{3+} et Fe^{2+} en solution aqueuse selon la méthode Massart¹, donne naissance à des particules de magnétite (Fe_3O_4) de taille nanométrique qui s'oxyde chimiquement en maghémite. La co-précipitation en quatre étapes selon le modèle de Lamer² permet d'obtenir un ferrofluide stable de nanoparticules de maghémite relativement monodisperses, la figure II-1 représente les différentes étapes de la synthèse.

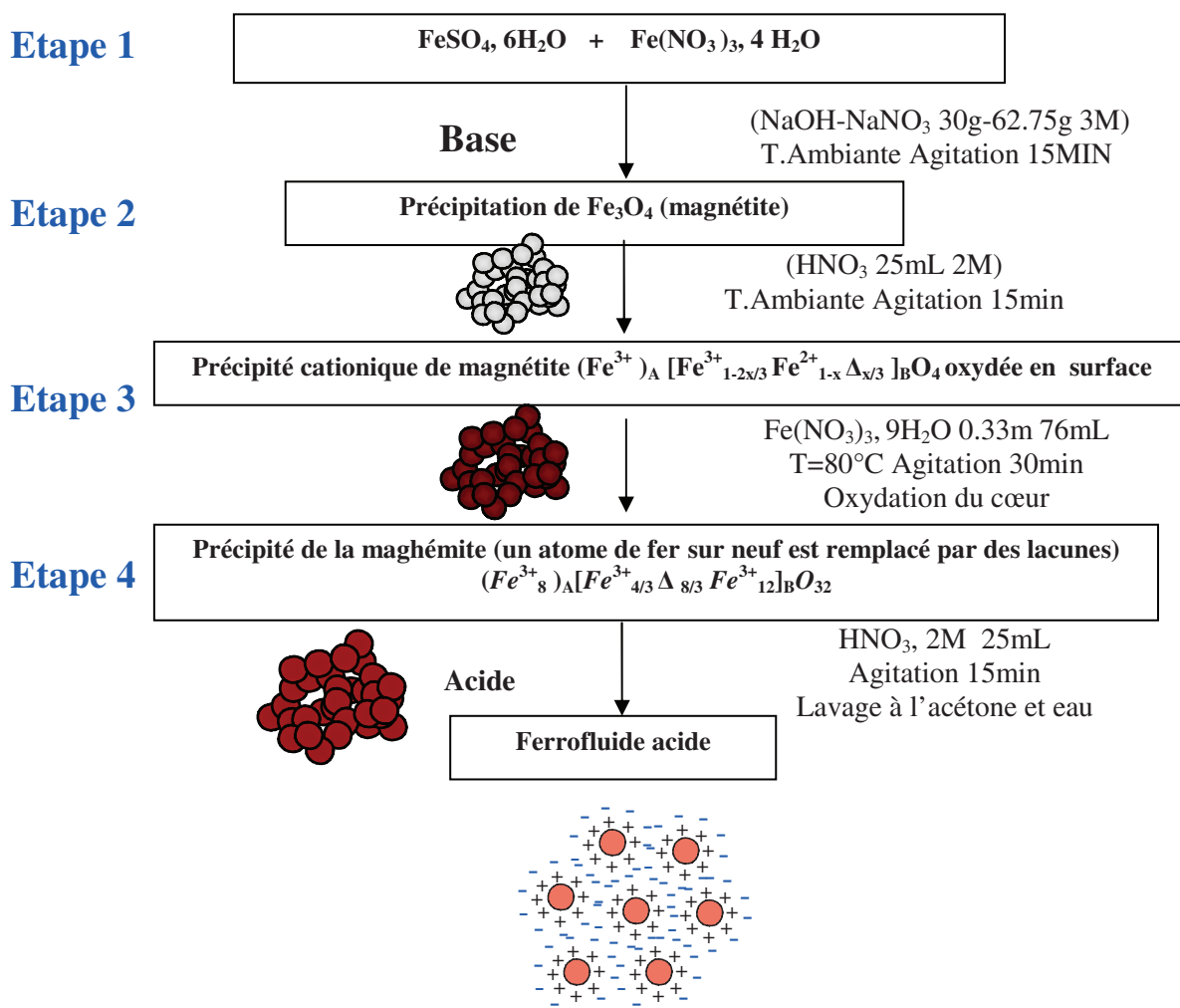


Figure II-1 : Représentation schématisée des étapes expérimentales de la synthèse de maghémite (d'après la thèse de S. Mornet).³

-Etape 1 : Co-précipitation d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} et obtention de la magnétite

On prépare une solution basique de 30 g de soude (NaOH) à 3 mol/L, de 63.75 g de nitrate de sodium (NaNO₃) à 3 mol/L et 250 mL d'eau millipore, que l'on place pendant 15 min sous agitation. On rajoute goutte à goutte, à ce mélange, une solution composée de 1.16 g de nitrate de fer III (Fe(NO₃)₃) à 1 mol/L, de 5.5604 g de FeSO₄ à 1 mol/L, de 57,5mL d'eau millipore et 2,5 mL d'acide chlorhydrique (HCl) à 37%). L'acide permet d'éviter que le fer II s'oxyde en fer III et par voie de conséquence la précipitation de Fe(OH)₃. On enlève le surnageant après décantation (5 min) et on centrifuge le précipité à 1650 tpm pendant 10 min. On lave le culot à l'eau distillée et on élimine le surnageant par centrifugation à 1650 tpm pendant 10 min pour obtenir finalement un précipité contenant des nanoparticules de magnétite très agrégés.

-Etape 2 et 3 : Oxydation de la magnétite en maghémite

Dans une fiole de 50 mL, on mélange 6.925 mL de HNO₃ à 65% et 43.075 mL d'eau distillée. On disperse la magnétite dans la moitié de ce mélange sous agitation vigoureuse et on centrifuge la solution à 4000 tpm pendant 10 min pour obtenir un précipité cationique de magnétite oxydée en surface. On enlève le surnageant et on ajoute à ce précipité une solution, à 80 °C, composée de 76 mL d'eau distillée et 10.13g de Fe(NO₃)₃ à 0.33 mol/L pour oxyder le cœur de la magnétite en maghémite. Ce mélange est agité vigoureusement pendant 30 min à 80 °C et centrifugé à 4000 tpm pendant 20 min. On enlève le surnageant et on obtient de la maghémite agrégée.

-Etape 4 : Lavage et dispersion de la maghémite

Pour obtenir le ferrofluide acide, la maghémite floculée est traitée (peptisation) par un acide dont le contre-ion est non floculant (ou structurant) comme l'acide nitrique HNO₃.

On disperse la maghémite dans le mélange de 3.5 mL de HNO₃ à 65% et 21.5 mL d'eau distillée, et on sépare le précipité par centrifugation à 4000 tpm pendant 10 min. On lave deux fois la maghémite en centrifugeant à 4000 tpm pendant 10 min. On rajoute 100 mL d'eau et on élimine l'acétone résiduelle au «ratavapor», par évaporation sous vide à 40°C et pendant 15min. On centrifuge à 4000 tpm pendant 10 min pour éliminer les résidus d'acétone et enfin l'obtention du ferrofluide final de grande quantité 'à l'échelle du Laboratoire' (100 mL avec une concentration en oxyde de fer de 0.4 mol/L), contenant de la maghémite dispersée dans l'eau distillée dans un environnement acide (pH ≈2).

II.B. Etudes préliminaires sur le ferrofluide

II.B.1. Analyses par Microscopie à Force Atomique

La microscopie à force atomique, développée par Binnig et al.⁴, est un instrument de la famille des microscopes à champ proche. Cette technique, qui consiste à mesurer les forces d'interaction entre une pointe fine et la surface d'un échantillon, permet notamment d'imager des surfaces avec une résolution transversale et verticale, de l'ordre du nanomètre.

Afin de déterminer la morphologie et la taille des nanoparticules synthétisées par AFM, une solution de ferrofluide a été préalablement diluée dans de l'eau ultra pure pour obtenir une solution de concentration de l'ordre d'une dizaine de $\mu\text{g/ml}$. Un volume d'environ $5\mu\text{l}$ de cette solution a été placé sur un substrat de silicium de $20 \times 20 \text{ mm}$ dont la surface a été nettoyée préalablement à l'éthanol et puis séché à l'air sec. Les nanoparticules de maghémite ont ensuite été dispersées sur la surface par la méthode de la tournette (spin-coater).

Les études ont été effectuées à l'aide d'un microscope commercial Agilent 5500 en mode contact intermittent avec des pointes silicium (PPP-NCHR-W, nanosensor). Les images topographiques ont été obtenues avec un scanner $100 \mu\text{m}$ (résolution verticale maximale de 0.5 \AA et une gamme verticale maximale de $7.5 \mu\text{m}$) puis analysées à l'aide du logiciel Gwyddion. Une image AFM de particules déposées sur un substrat de silicium est représentée sur la figure II-2-a. Cette image montre que les nanoparticules ne sont pas agrégées, ce qui permet de déduire la distribution de taille. La mesure de la taille des particules est réalisée par une analyse de la distribution de hauteur des particules (figure II-2-b) car les dimensions observées dans le plan de l'image résultent de la convolution de pointe.

La distribution de hauteur, ajustée par une fonction gaussienne, montre que les nanoparticules synthétisées ont un diamètre moyen de $4 \pm 1 \text{ nm}$.

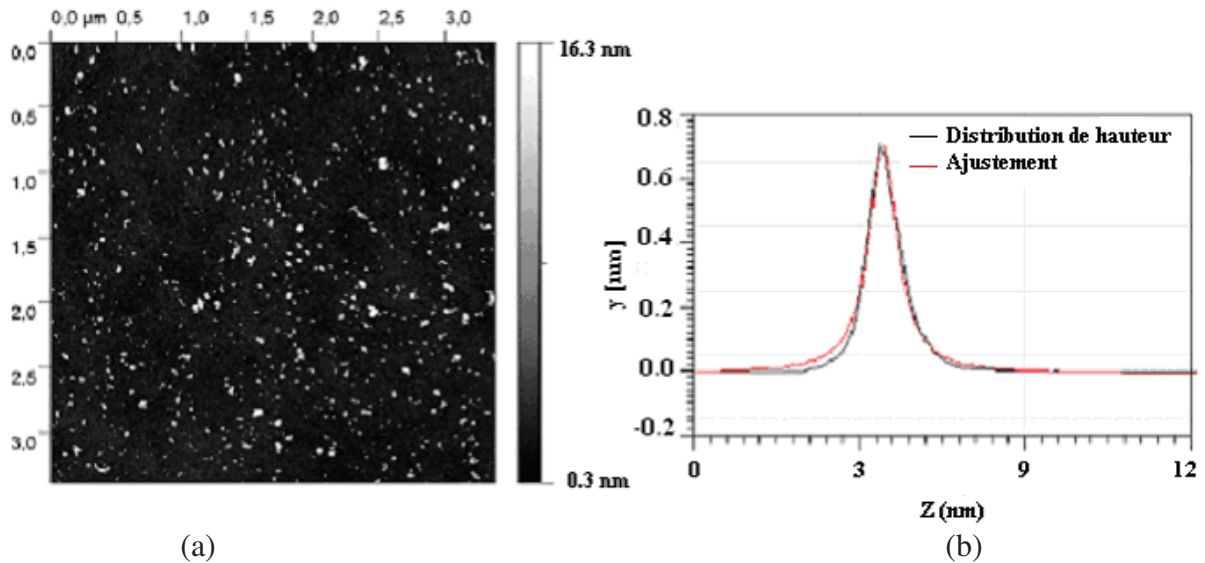


Figure II-2 : (a) Image de topographie AFM de particules de maghémite déposées sur un substrat de silicium

(b) distribution de la hauteur Z effectuée sur toute l'image.

II.B.2. Analyses par Microscopie Electronique à Transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) permet l'étude des nanomatériaux. Elle donne accès à différents types d'informations :

- La morphologie des échantillons est donnée par l'observation des grains en mode image basse résolution
- Les clichés de diffraction permettent de caractériser la symétrie des phases
- L'imagerie haute résolution renseigne sur la structure à l'échelle atomique du matériau

Le MET du Laboratoire des Oxydes et Fluorures employé ici est un JEOL 2010 fonctionnant à 200kV. Pour préparer les échantillons, une très faible quantité du ferrofluide est mise en suspension dans l'éthanol puis soumise aux ultrasons afin d'améliorer la dispersion des particules. Une goutte de cette solution est ensuite déposée sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone amorphe troué. Cette membrane de carbone favorise l'évacuation des charges et limite donc la dégradation éventuelle du composé.

La figure II-3 représente une image MET de particules de maghémite provenant du ferrofluide. Cette image montre des particules relativement sphériques, monodisperses et de taille nanométrique. Leur diamètre moyen est de l'ordre de 4 nm.

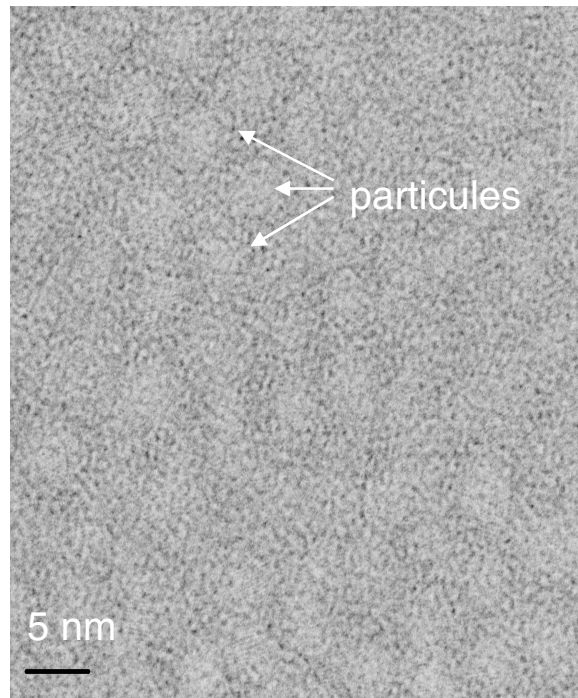


Figure II-3 : Image MET des nanoparticules de maghémite.

II.B.2.a. Analyses par Spectrométrie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer est une technique basée sur le phénomène de résonance nucléaire entre un noyau émetteur et un noyau absorbeur. Dans le cas de l'isotope ^{57}Fe , l'énergie de transition Mössbauer est de 14.4 keV et le temps de vie de l'état excité est de 10^{-8}s cette technique permet de révéler des informations sur l'environnement immédiat du noyau, l'état de valence des atomes, la nature électronique de l'ion, leur population thermique et la température d'ordre. Elle permet aussi d'étudier les effets de taille des particules sur les propriétés structurales (distorsion d'environnements des atomes de Fe et effets de surface) ainsi que sur la dynamique des moments magnétiques de Fe.

La spectroscopie Mössbauer est un outil puissant pour discriminer les différentes phases oxydes de fer et notamment différencier la magnétite de la maghémite.^{5,6} En effet,

bien que les structures cristallographiques de ces deux composés soient proches, la magnétite est un composé à valence mixte constitué d'atomes de fer (II) et d'atomes de fer (III) possédant des paramètres hyperfins bien distincts. Dans le cas de la maghémite, les atomes de fer sont au degré d'oxydation III et sont distribués dans les sites tétraédriques et octaédriques de la structure spinelle, formant ainsi deux sous réseaux d'atomes de fer. La figure II-4 montre les valeurs du déplacement isomérique pour tous les états d'oxydation du fer.

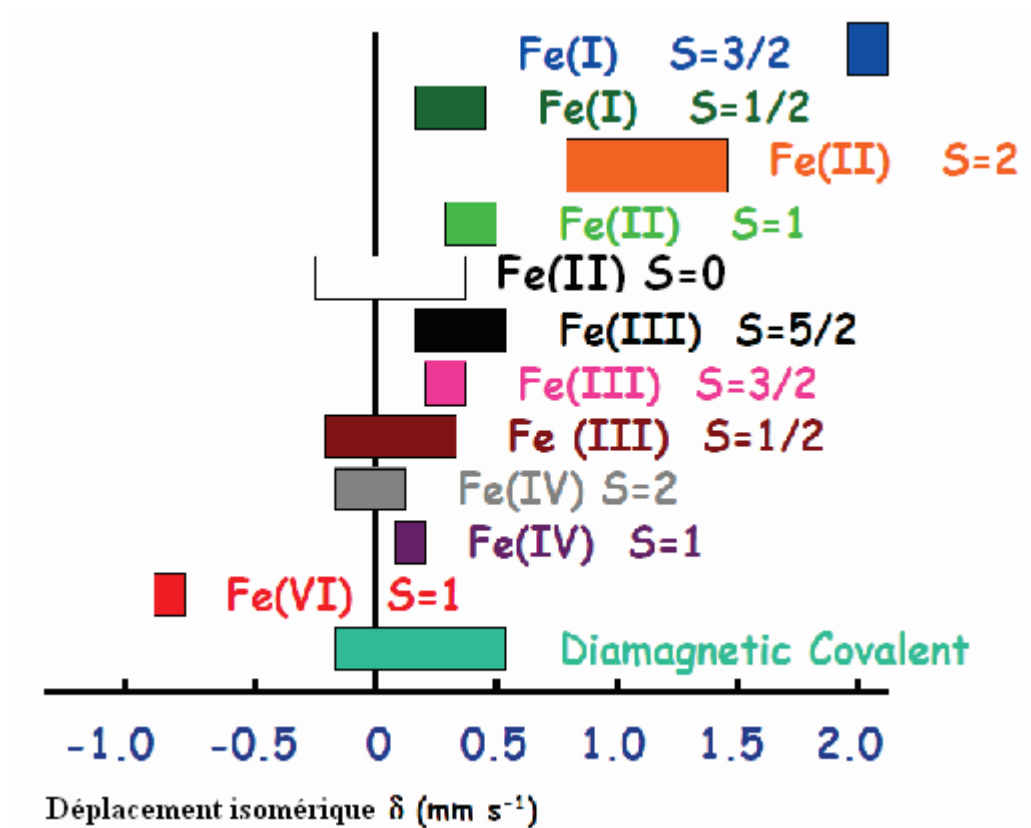


Figure II-4 : Evolution du déplacement isomérique pour différents états du fer à température ambiante.⁷

(1) Conditions expérimentales

Les spectres Mössbauer des différents échantillons sont enregistrés dans une géométrie standard de transmission à l'aide d'un spectromètre conventionnel avec un signal d'accélération constante et une source ⁵⁷Co incluse dans une matrice de rhodium. La calibration de la source monochromatique est réalisée à partir du spectre du fer métallique (échantillon témoin) dont le champ hyperfin est de 33 T à la température ambiante. La simulation des spectres expérimentaux et l'ajustement des paramètres hyperfins se font à

l'aide du programme MOSFIT⁸, un programme d'ajustement basé sur une méthode de moindres carrés.

On obtient ainsi les paramètres hyperfins suivants:

- Le déplacement isomérique noté δ (mm/s) qui reflète l'état d'oxydation de l'atome sonde, son état de spin nucléaire, sa coordinence, sa liaison chimique et la nature des ligands environnants;
- la séparation quadripolaire notée SQ (mm/s) correspondant à la distance entre les raies du doublet quadripolaire. Ce paramètre témoigne de l'asymétrie de toutes les charges environnantes. En présence d'interactions magnétiques, on parle de déplacement quadripolaire noté 2ε (mm/s),
- la largeur de raie notée Γ (mm/s),
- le champ magnétique hyperfin noté B_{hyp} (T) qui résulte de l'interaction du moment magnétique du noyau avec son environnement magnétique, voire d'un champ magnétique extérieur.

Dans la suite, les valeurs de déplacement isomérique seront corrigées par rapport à celle du Fe métallique à 300K.

(2) Résultats

Le spectre Mössbauer du ferrofluide gelé à 77 K est présenté sur la figure II-4. Ce spectre montre la coexistence d'une phase paramagnétique qui résulte du comportement superparamagnétique des nanoparticules et une phase magnétique à raies larges. Cette dernière correspond aux nanoparticules de plus grosses tailles et qui ont un temps de relaxation dans la zone critique. L'existence de ces deux phases reflète une distribution de tailles des nanoparticules et/ou la présence d'interactions entre elles. Pour affiner ce spectre, nous avons utilisé un doublet quadripolaire pour reproduire la composante paramagnétique et une distribution de sextuplets pour la phase magnétique à raies larges. Dans cette distribution, la valeur du déplacement isomérique est ajustée mais identique pour toutes les composantes, la valeur du déplacement quadripolaire est fixée à 0 et le champ hyperfin varie de façon discrète de 4 à 52 T avec un pas de 1.5 T. Les paramètres hyperfins obtenus par cet ajustement sont présentés dans le tableau II-4. Concernant la composante magnétique, les valeurs correspondent aux valeurs moyennes des paramètres hyperfins.

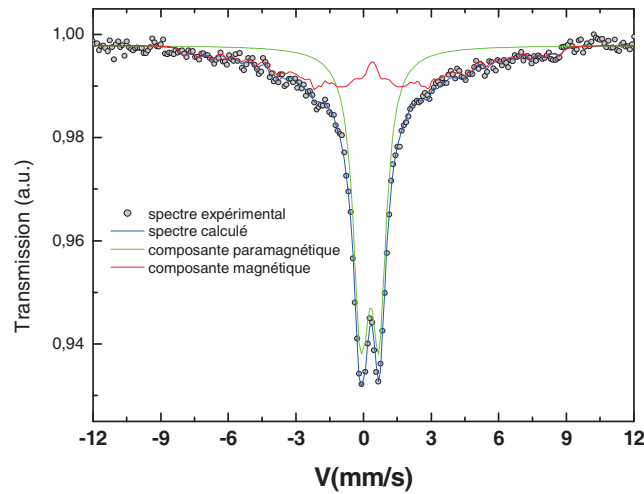


Figure II-5: Spectre Mössbauer du ferrofluide enregistré à 77 K.

Composantes	δ (mm/s)	$\Gamma/2$ (mm/s)	$SQ / 2\varepsilon$ (mm/s)	B_{hyp} (T)	%
paramagnétique	0.44	0.38	0.74	0	60
magnétique	0.48	0.18	0	27.5	40

Tableau II-1 : Paramètres déduits de l'analyse du spectre Mössbauer du ferrofluide à 77 K.

En spectrométrie Mössbauer, la température de blocage moyen des nanoparticules est définie comme la température pour laquelle on a une équipartition entre la contribution paramagnétique et la contribution magnétique. Pour le spectre du ferrofluide enregistré à 77 K, ce rapport est de l'ordre de 67%, ce qui signifie que la température de blocage est inférieure à cette température. Les valeurs des déplacements isomériques des deux contributions indiquent la présence de Fe^{3+} .

II.C. Etudes Structurales de la poudre de nanoparticules de maghémite

II.C.1. Analyses par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique indispensable pour l'identification des phases cristallines. Cette technique repose sur l'observation d'interférences constructives à partir d'un rayonnement X monochromatique de longueur d'onde λ . Lorsque ce rayonnement tombe sous un angle d'incidence θ sur une famille de plan (hkl) d'un échantillon polycristallin (poudre ou film), un rayonnement réfléchi sort de l'échantillon sous le même angle (la loi de Bragg) :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \cdot \lambda. \quad (\text{Eq. II-1})$$

Le diagramme enregistré est alors formé de pics correspondant aux réflexions (hkl). La position des pics correspond à l'angle 2θ de diffraction et l'aire mesurée sous le pic est proportionnelle à l'intensité diffractée. La liste des données (I , 2θ) est comparée à des bases de données (fichiers JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standard) pour identifier les phases des échantillons analysés.

II.C.1.a. Diffractomètre de Rayons X

Les expériences de diffraction des rayons X ont été effectuées au Laboratoire des Oxyde et des Fluorures de l'Université du Maine (LdOF) sur un diffractomètre à poudre de type Kristalloflex Siemens. Le diffractomètre est équipé d'un monochromateur et de l'anticathode de cuivre qui sélectionne les longueurs d'onde $\lambda(K_{\alpha 1}) = 1.5406 \text{ \AA}$ et $\lambda(K_{\alpha 2}) = 1.5444 \text{ \AA}$. Afin d'obtenir une bonne résolution, des enregistrements lents ont été réalisés à température ambiante entre 20° et 100° en 2θ avec un pas de 0.02° et un temps de comptage de 10 s par pas.

II.C.1.b. Affinement des diagrammes

Dans cette étude, nous avons utilisé le logiciel MAUD (Material Analysis Using Diffraction) pour affiner les diagrammes obtenus. Ce programme réalise un affinement des

profils de raies par moindres carrés selon la méthode de Rietveld⁹ et l'analyse des pics de Bragg par transformée de Fourier.¹⁰

La méthode de Rietveld pour l'analyse des poudres par diffraction de rayons X a été développée en 1969 par le cristallographe néerlandais Hugo Rietveld. Cette méthode consiste à affiner le diffractogramme expérimental à partir du modèle structural de la phase.

Les paramètres d'affinement dans le cadre de notre étude sont les suivants :

- Ligne de base
- paramètres de maille
- tailles des grains $\langle D \rangle$ (en fonction de la forme)
- microcontraintes $\sqrt{\langle \epsilon^2 \rangle}$

Les microdéformations (ou microdistorsions) du réseau cristallin sont générées par la présence d'un champ de microcontraintes dans les cristallites, associé à une distribution des forces de compression et/ou d'étirement, dont l'effet est d'élargir le profil du pic de Bragg autour de sa position d'origine. Ces microcontraintes ont plusieurs origines : présence de défauts cristallins (dislocations, lacunes (le cas de la maghémite), fautes d'empilement), dilatation ou contraction thermique. Les deux effets, de taille et de microdéformations, provoquent généralement un élargissement symétrique. Il existe différents modèles permettant le calcul du diamètre apparent et des microcontraintes des nanoparticules. Le logiciel MAUD utilise la méthode de Warren-Averbach basée sur l'analyse de Fourier des profils de raies.

Pour mener à bien cet affinement, il faudra choisir des valeurs de départ des paramètres à affiner les plus proches possibles des valeurs réelles, et établir un test de convergence pour déterminer la fin de l'affinement. Le programme fonctionne alors par itérations successives, à partir de la collection des paramètres de départ.

La qualité de l'affinement est appréciée en comparant les diagrammes calculé et observé. Elle est estimée par plusieurs facteurs dits de qualité :

- Le facteur de profil pondéré R_{wp} , qui compare tous les points expérimentaux aux points calculés. Il caractérise la qualité de l'affinement dans son ensemble, en tenant

compte à la fois des formes des raies, du bruit de fond et des intensités des raies de diffraction :

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (Y_{obs}^i - Y_{cal}^i)^2}{\sum_i |w_i Y_{obs}^i|} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (Eq. II-2)$$

où $w_i = 1/Y_{obs}^i$

Y_{obs}^i est l'intensité observée au pas i

Y_{cal}^i est l'intensité calculée au pas i

- Le facteur minimum attendu, R_{exp} , directement lié à la statistique de comptage et aux paramètres d'ajustement. Si n est le nombre de points de comptage, N le nombre de paramètres et c le nombre de contraintes entre paramètres, ce facteur s'écrit :

$$R_{exp} = 100 \times \sqrt{\frac{n - N + c}{\sum_{i=1}^n w_i (Y_{obs}^i)^2}} \quad (Eq. II-4)$$

Un bon affinement doit conduire à des valeurs minimales de ces 2 facteurs, de sorte que le paramètre statistique défini par la relation ci-dessous puisse tendre vers l'unité:

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (Eq. II-5)$$

L'affinement avec des valeurs de R_{exp} et R_p très faibles (< 10) et un terme χ^2 voisin de 1, permet d'atteindre les valeurs du paramètre de maille et la microstructure avec une grande précision.

II.C.1.c. Analyse par diffraction des rayons X

L'échantillon à étudier est sous forme de poudre. En effet, le ferrofluide obtenu est séché dans une étuve, pendant 4 heures à une température avoisinant les 80°C, jusqu'à l'obtention de la poudre. Cette poudre est ensuite aplanie dans une coupelle d'alumine.

Le diffractogramme obtenu sur la poudre contenant des nanoparticules de maghémite présente des raies de diffraction très larges. Ceci est dû à la petite taille des nanoparticules de maghémite

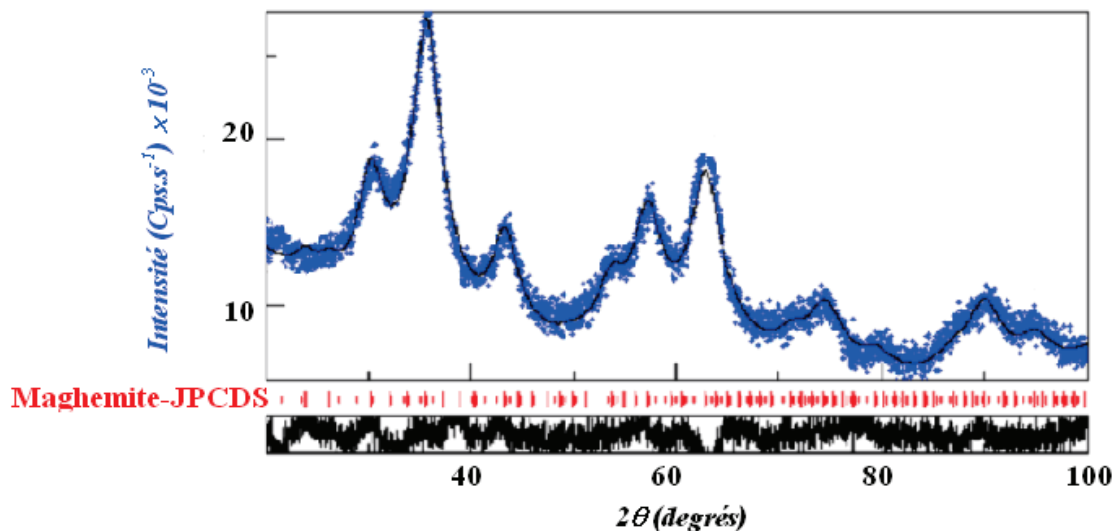


Figure II-6 : Affinement par le logiciel MAUD du diagramme de diffraction de la poudre de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Les points bleus représentent le diagramme expérimental, le trait noir celui calculé. La différence entre les deux est donnée dans l'encadré du bas.

Le diffractogramme présenté sur la figure II-6, présente des raies de diffraction très larges avec un fort fond continu. Les pics de diffraction correspondent à la structure cubique (JCPDS 39-1346) de la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ avec le groupe d'espace $P4_332$. Le paramètre de maille obtenu par l'affinement est $8.36 \pm 0.01 \text{ \AA}$. Cette valeur est en accord avec celles obtenues dans la littérature pour la phase maghémite¹¹ où le paramètre de maille est de $8.36 \pm 0.01 \text{ \AA}$. En supposant un élargissement des raies isotrope et des pics de Bragg sans orientation préférentielle, on peut définir une taille moyenne des cristallites $\langle D \rangle$ et une microdéformation moyenne $\sqrt{\langle \epsilon^2 \rangle}$ induite par les microcontraintes auxquelles sont soumis les cristallites. Dans notre cas, les valeurs obtenues sont $\sqrt{\langle \epsilon^2 \rangle} = 2.9 \cdot 10^{-4}$ et $\langle D \rangle = 4 \pm 1 \text{ nm}$. La valeur de $\sqrt{\langle \epsilon^2 \rangle}$ reste faible, indiquant que les cristallites sont peu contraintes. La valeur du diamètre moyen est similaire à celle obtenue par AFM et MET.

Les valeurs des facteurs d'affinement obtenues sont respectivement $R_{\text{exp}}=8.05$, $R_{\text{wp}}=8.33$ et $\chi^2 = 1.07$ et elles montrent la bonne qualité de notre affinement.

II.C.2. Caractérisation par spectrométrie Raman

La spectroscopie Raman est considérée comme une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. La différence de fréquence entre photon exciteur et photon diffusé renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion.

Tous les matériaux peuvent être analysés par spectroscopie Raman, quel que soit l'état sous lequel ils se présentent (solide, liquide ou gazeux) et sans préparation préalable particulière. La spectroscopie Raman est utilisée aussi pour l'étude des transitions de phase sous contraintes (pression, température, irradiation laser,....).

Les informations tirées d'un spectre Raman sont multiples (Figure II-7) :

- La position des raies renseigne sur les espèces chimiques et les phases présentes dans l'échantillon.
- La largeur des pics à mi hauteur fournit des informations sur la structure de l'échantillon.
- L'intensité d'un pic peut être reliée à la concentration de l'espèce,
- Le déplacement des pics est fonction de l'état de contrainte et/ou de la température.

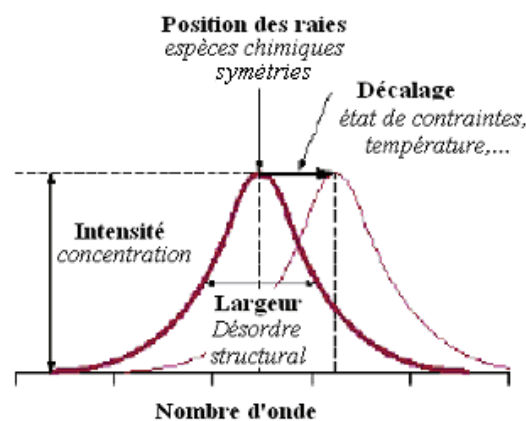


Figure II-7 : Informations qualitatives et quantitatives fournies par une raie Raman

La spectroscopie Raman peut être utilisée donc pour plusieurs applications :

- détermination de la nature chimique d'une espèce (acquisition d'un spectre de surface),
- étude de la répartition de différents composés (cartographie Raman en 2D ou 3D),
- étude de la diffusion d'un produit (profil),

- détermination du degré de cristallinité,
- analyse de contraintes ...

Dans le cas de notre étude, cette technique nous a permis d'identifier les oxydes de fer et notamment la maghémite via l'attribution des bandes de vibration, facilement repérables malgré leurs grandes largeurs. La maghémite a une structure spinelle inverse sous forme cubique avec la présence de lacunes distribuées dans le sous-réseau cationique (sites B). Pour les structures spinelles cubiques, cinq modes actifs en Raman sont attendus ($A_1 + E + 3T_1$). Dans le cas de la maghémite, l'existence de lacunes conduit seulement à trois bandes larges localisées à $\approx 700 \text{ cm}^{-1}$ (A_1), $\approx 500 \text{ cm}^{-1}$ (E) et $\approx 350 \text{ cm}^{-1}$ (T_1).¹²⁻¹⁶ De Faria¹³ et Sousa^{17,18} ont montré que le pic situé à 700 cm^{-1} présente en réalité deux épaulements autour de 650 et 700 cm^{-1} et que la présence de deux autres pics, de moindres intensités, à 350 et 500 cm^{-1} permettait d'identifier la maghémite. A ces modes de vibration, s'ajoute une bande très large et très peu intense autour de 1400 cm^{-1} , qui est considérée comme une bande caractéristique de la maghémite^{13,18}, et qui selon Massey¹⁹ représenterait le mode magnon.

(1) Conditions expérimentales

Les spectres Raman ont été enregistrés sur le spectromètre T64000 (Jobin-Yvon, Horiba) du laboratoire LPEC. La source excitatrice utilisée est un laser Argon-Krypton (Spectrum Coherent) d'une puissance maximale de 2,5 W. Il peut émettre des longueurs d'onde comprises entre 454 nm et 649 nm. Le spectrographe est équipé de deux réseaux de diffraction permettant des analyses avec une grande sensibilité (réseau 600 tr/mm) ou avec une grande résolution (réseau 1800 tr/mm). Le système de détection utilisé est un détecteur multicanal CCD à haute sensibilité refroidi à 140 K. Toutes les mesures ont été effectuées sous microscope. L'appareil est équipé d'un système confocal qui permet d'augmenter la résolution spatiale et latérale. Il est ainsi possible de limiter la profondeur de la zone d'analyse à moins de $2 \mu\text{m}$.

Tous les spectres Raman qui seront présentés dans ce chapitre ont été obtenus avec une longueur d'onde d'excitation de 514,5 nm, le réseau de diffraction 600 traits/mm, l'objectif $\times 100$, un trou confocal de $100 \mu\text{m}$, un temps d'acquisition de 2 fois 400 s.

(2) Résultats

La figure II-8 présente le spectre Raman de la poudre de maghémite enregistré à 5mW. Nous observons la présence des trois modes de vibration attribués à la maghémite et le mode magnon au voisinage de 1400 cm^{-1} . Ce résultat confirme les résultats de rayons X à savoir qu'aucune autre phase que la maghémite n'est observée expérimentalement sur les poudres synthétisées.

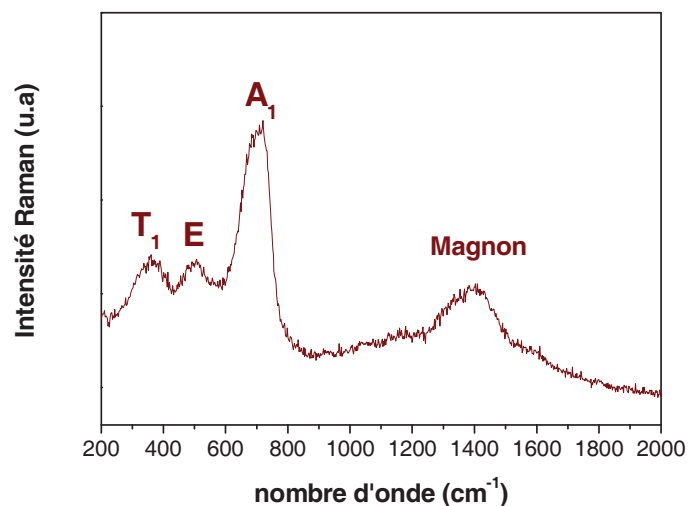


Figure II-8 : Spectre Raman de la poudre de maghémite à 5 mW.

II.C.3. Analyses par Spectrométrie Mössbauer

Afin de confirmer que les nanoparticules présentes dans la poudre sont dans la phase maghémite et de préciser leur comportement magnétique, nous avons réalisé des mesures de spectrométrie Mössbauer à différentes températures et sous champ magnétique appliqué. En effet, les mesures en fonction de la température vont permettre d'observer le passage progressif entre l'état superparamagnétique et l'état bloqué alors que les mesures sous champ magnétique seront déterminantes pour distinguer et quantifier les populations d'ions Fe^{3+} en sites tétraédriques et octaédriques.

La figure II-9 montre l'évolution des spectres Mössbauer de la poudre de maghémite en fonction de la température entre 300 K et 4.2 K.

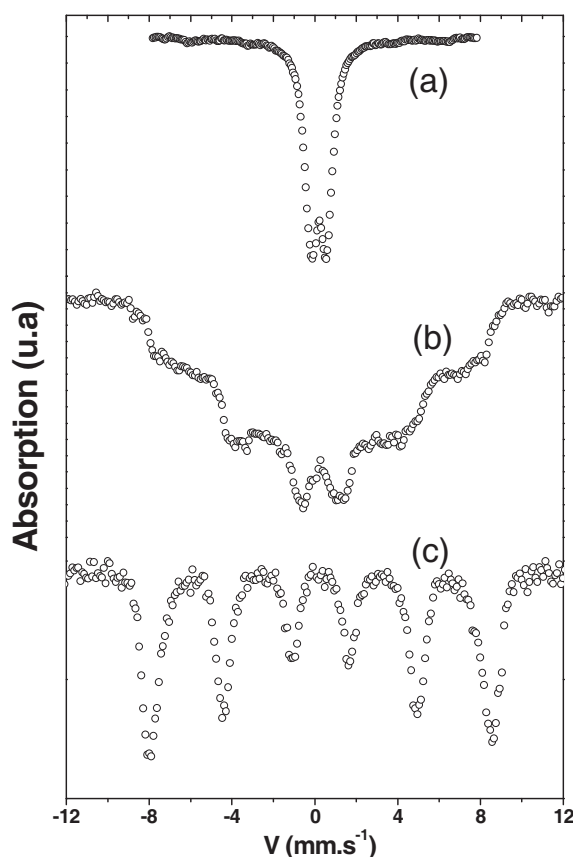


Figure II-9: Spectres Mössbauer de la poudre de maghémite enregistrés à différentes températures : (a) 300 K, (b) 77K et (c) 4.2 K.

Le spectre à température ambiante (300K) présente un doublet quadripolaire à raies larges. La forme de ce spectre résulte de la fluctuation superparamagnétique des moments magnétiques des nanoparticules sous l'influence de l'agitation thermique. Le déplacement isomérique et la séparation quadripolaire, respectivement de l'ordre de 0.35 et 0.69 mm/s, sont les valeurs typiques pour les nanoparticules de maghémite. A 77K, on voit l'apparition d'une composante magnétique révélée par la présence de sextuplets à raies larges. Cela peut s'interpréter par un ralentissement progressif des fluctuations superparamagnétiques des moments magnétiques, en commençant par ceux appartenant aux nanoparticules les plus grosses. A très basse température, l'agitation thermique devient négligeable et la direction des moments magnétiques des particules résulte de l'anisotropie des nanoparticules. Par conséquent, la forme du spectre à 4.2K est un sextuplet asymétrique typique d'un système ferrimagnétique constitué d'ions Fe^{3+} répartis dans des sites octaédriques et tétraédriques. En effet, l'asymétrie résulte de la différence de l'ordre de 0.1

entre les deux valeurs de déplacement isomérique. Les valeurs des champs hyperfins associées à ces deux sites étant très proches de l'ordre de 52-53 T, cela entraîne une faible résolution spectrale ne permet pas de distinguer quantitativement entre les deux composantes. D'autre part, le fait que les raies soient élargies signifie qu'on a probablement une distribution de champ hyperfin de chaque site liée soit à des effets dynamiques, soit à des effets de désordre de la surface compte-tenu de la taille des nanoparticules. Pour résoudre le spectre à basse température et estimer les populations de Fe localisés dans les deux types de sites, il est nécessaire d'effectuer des mesures sous champ magnétique intense sur ces matériaux ferrimagnétiques.

En effet, quand on applique un champ (B_{app}) suffisamment élevé sur un système ferrimagnétique constitué de réseaux d'atomes i et j , les moments des atomes i , μ_i s'alignent parallèlement au champ, alors que ceux des j , μ_j s'alignent antiparallèlement, comme le montre la figure II-10, si $\mu_i < \mu_j$. Il est maintenant nécessaire de savoir si le champ hyperfin du Fe est parallèle ou anti-parallèle à son moment. Le champ hyperfin résulte de différentes contributions que sont le terme de contact (Fermi), le terme orbital, la contribution dipolaire et d'une contribution de champ supertransféré. Pour les ions ferriques, le terme de Fermi qui provient de l'interaction directe du moment nucléaire avec l'aimantation des électrons qui "recouvrent" le noyau, est de sens opposé au moment (négatif), comme initialement démontré par Hanna et al.²⁰ dans le cas du Fe métallique. En supposant une telle hypothèse qui sera confirmée par la suite, pour la maghémite les moments de Fe^{3+} dans un environnement octaédrique (sites A) sont plus grands que ceux de Fe^{3+} dans un environnement tétraédrique (sites B), soit $\mu_B > \mu_A$ et comme les champs hyperfins sont opposés, lorsqu'on applique un champ extérieur suffisamment élevé pour obtenir l'alignement complet des moments, les noyaux magnétiques du réseau A voient un champ $B_{eff}(A) = B_{hyp} + B_{app}$ et ceux du réseau B, voient un champ $B_{eff}(B) = B_{hyp} - B_{app}$.

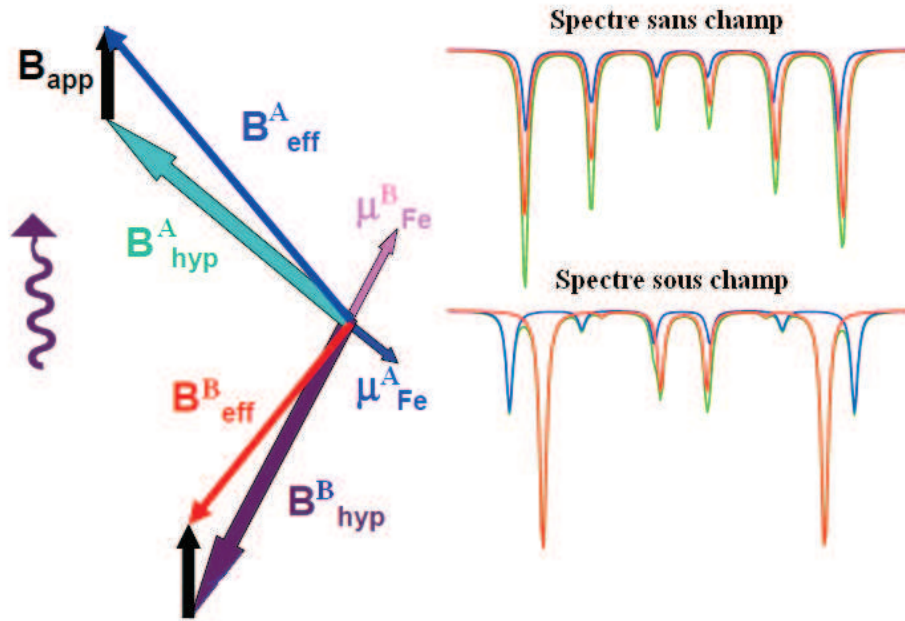


Figure II-10 : Représentation schématique du diagramme vectoriel des champs hyperfins des ions Fe^{3+} en sites A et en sites B sous un champ appliqué pour un système ferrimagnétique.

Par conséquent, il est possible d'estimer à 4-5T la valeur du champ appliqué pour pouvoir résoudre parfaitement le spectre magnétique en deux composantes dans le cas d'une structure parfaitement ferrimagnétique. Dans notre cas, nous avons réalisé une mesure à 11 K et sous un champ de 6 T appliqué parallèlement à la direction de propagation du rayonnement.

La mesure par spectrométrie Mössbauer sous champ appliqué suffisamment grand permettra de distinguer les contributions des deux sites A et B par la mesure des champs effectifs associés. Si θ est l'angle entre le champ effectif et le champ appliqué suivant le rayonnement γ , la relation entre champ hyperfin (B_{hyp}), champ effectif (B_{eff}) et champ appliqué (B_{app}) est donnée par ²¹ :

$$B_{\text{hyp}}^2 = B_{\text{eff}}^2 + B_{\text{app}}^2 - 2B_{\text{eff}} \cdot B_{\text{app}} \cos(\theta) \quad (\text{Eq. III-3})$$

En spectrométrie Mössbauer, les aires relatives des raies sont liées à l'angle d'inclinaison θ et sont données par les rapports : 3 : 2p : 1 : 1 : 2p : 3 où p est le facteur de polarisation avec $p=2\sin^2\theta/(1+\cos^2\theta)$. En normalisant les aires totales ($\sum_i A_{i,7-i} = 1$), l'aire

relative $A_{2,5}$ sera égale à $\frac{1}{2}\sin^2\theta$ et si l'angle θ est distribué cette égalité devient

$$A_{2,5} = \sum_i q_i \sin^2\theta_i \quad \text{où } q_i \text{ est la fraction des moments inclinés de l'angle } \theta_i.$$

La figure II-11 représente le spectre enregistré à 11 K et sous un champ de 6 T. La forme du spectre montre que l'on peut distinguer deux sextuplets à raies larges. Un premier ajustement a été effectué avec deux sextuplets représentant les contributions dues aux ions Fe^{3+} respectivement en sites A et en sites B.

Les valeurs des paramètres hyperfins, de l'angle moyen entre le champ effectif (B_{eff}) et le champ hyperfin (B_{hyp}) ainsi que la proportion de chaque site sont regroupées dans le tableau IV-4. Dans l'hypothèse où les facteurs f de chaque site sont considérés comme identiques, leurs proportions sont données directement par la valeur des aires relatives de chaque sextuplet.

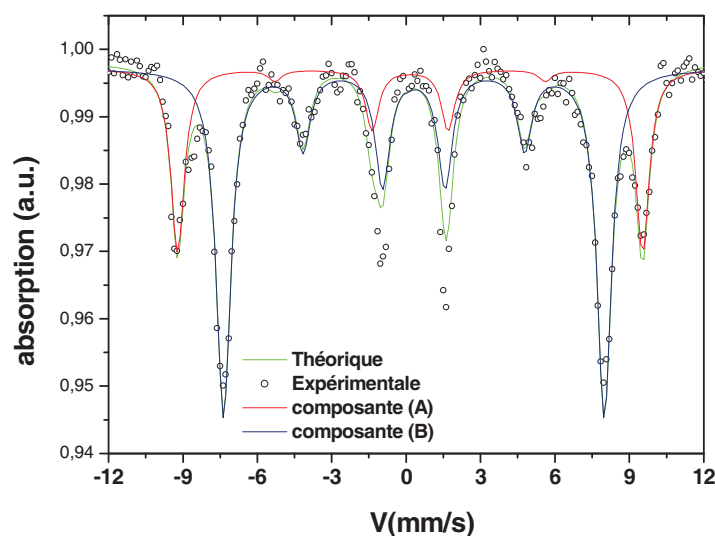


Figure II-11 : Spectre Mössbauer à 11 K sous champ de 6 T ajusté avec deux sextuplets

		δ (mm/s)	$\Gamma/2$ (mm/s)	2ε (mm/s)	B_{eff} (T)	$\theta(^{\circ})$	B_{hyp} (T)	%
6T, 11K	A	0.33	0.32	-0.01	57.8	17	52.1	30
	B	0.49	0.35	-0.01	47.3	32	52.4	70

Tableau II-4 : Paramètres déduits de l'analyse des spectres Mössbauer de la poudre de maghémite sous champ de 6 T et hors champ à 11 K avec deux sextuplets.

Les valeurs des paramètres hyperfins obtenues sont typiques de celles de Fe^{3+} en sites tétraédriques et octaédriques mesurées à basse température. En effet, il est attendu pour la maghémite, un écart $\delta(\text{B}) - \delta(\text{A}) \approx 0.11$ mm/s, une proportion relative $\frac{\%(\text{A})}{\%(\text{B})} \approx 0.57$ et des champs hyperfins de l'ordre de $B_{\text{hyp}}(\text{A}) \approx 52$ T et $B_{\text{hyp}}(\text{B}) \approx 53$ T. Notre résultat montre qu'il n'existe pas de Fe^{2+} dans l'échantillon et cela confirme qu'on a bien de la maghémite. Cette mesure montre qu'il existe un alignement non colinéaire des moments magnétiques des deux sites : l'angle moyen d'inclinaison est de 17° pour les sites A et de 32° pour les sites B. Ce modèle a permis de reproduire à la fois les raies 2 et 5 (l'angle θ) et les proportions des sites A et B. Cependant, il ne permet pas une bonne reproduction de la partie centrale et produit des valeurs de largeurs de raies élevées ($\Gamma/2 = 0.32$ mm/s et 0.35 mm/s). Pour améliorer l'affinement du spectre, nous proposons un modèle basé sur une distribution d'angle en corrélation avec le champ hyperfin afin de garder le même angle moyen et la même proportion pour chaque site. La figure III-12 présente le spectre de la poudre de maghémite à 11 K sous champ de 6T analysé à l'aide d'une distribution d'angle avec cinq sextuplets pour chaque sous-réseau. Pour limiter le nombre de variables, on a contraint l'égalité des largeurs des raies et libéré les valeurs du déplacement isomérique avec l'égalité respective pour chaque famille (A, B) de sextuplets. Le résultat de l'affinement montre que les raies internes sont cette fois-ci mieux reproduites. Les valeurs des paramètres hyperfins et les proportions respectives des sites sont regroupées dans le tableau II-5.

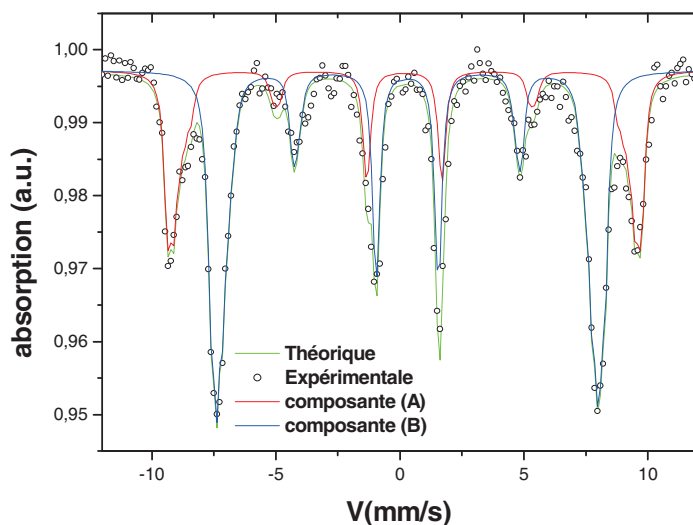


Figure II-12 : Spectre Mössbauer de la poudre de maghémite sous champ de 6 T à 11 K avec un ajustement à l'aide d'une distribution de champ.

		δ (mm/s)	$\Gamma/2$ (mm/s)	2ϵ (mm/s)	B_{eff} (T)	$\theta(^{\circ})$	B_{hyp} (T)	%
6T, 11K	A	0.34	0.16	0	59.0	5	53.0	11
		0.34	0.16	0	57.5	15	51.7	11
		0.34	0.16	0	56.0	40	51.5	4
		0.34	0.16	0	54.5	45	50.4	4
		0.34	0.16	0	53.0	50	49.3	4
	B	0.47	0.16	0	49.0	40	53.7	17
		0.47	0.16	0	47.5	30	52.7	24
		0.47	0.16	0	46.0	25	51.5	14
		0.47	0.16	0	44.5	15	50.3	7
		0.47	0.16	0	43.0	5	48.9	2

Tableau II-5 : Paramètres déduits de l'analyse des spectres Mössbauer de la poudre de maghémite sous champ de 6 T à 11 K avec des distributions d'angles pour les deux sites de Fe^{3+} .

Le déplacement isomérique des composantes A et B par rapport à la source est respectivement égal à 0.34 et 0.47 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$, comme on peut l'attendre d'ions Fe^{3+} respectivement en sites tétraédrique et octaédrique. Le taux d'occupation des sous-réseaux A et B reste proche des taux idéaux de la maghémite, l'angle moyen pour chaque site est similaire à celui obtenu par l'affinement avec deux sextuplets (19° pour les sites A et 33° pour les sites B) et les valeurs moyennes des champs hyperfins sont de l'ordre de $B_{\text{hyp}}(\text{A}) \approx 52$ T et $B_{\text{hyp}}(\text{B}) \approx 53$ T. Ces valeurs moyennes sont très proches du modèle avec deux sextuplets A et B.

Compte tenu des valeurs importantes des angles d'inclinaison, il est probable que ce comportement non linéaire ait comme origine l'anisotropie de surface. D'après Tronc et al.²² dans une particule de diamètre D et de type core-shell la relation entre l'aire relative $A_{2,5}$ et les angle d'inclinaison est donnée par la relation :

$$A_{2,5} = \frac{1}{2} [(1-q)\sin^2 \theta_c + q\sin^2 \theta_s], \text{ avec } q = 1 - \left(1 - \frac{2e}{D}\right)^3 \quad (\text{Eq. III-4})$$

Dans cette relation e, q et θ_s sont respectivement l'épaisseur, la proportion relative des moments et l'angle d'inclinaison de la couche. θ_c représente l'angle d'inclinaison des moments du cœur par rapport à la direction du champ appliqué.

Dans un modèle core-shell, on peut considérer un alignement complet au cœur (ferrimagnétique idéal soit $\theta_c = 0$) et une orientation aléatoire à l'intérieur de la couche, ce qui revient à un spectre de poudre soit $\langle \theta_s \rangle = 54,7^\circ$. L'équation III-4 devient :

$$A_{2,5} = \frac{1}{3} q \quad (\text{Eq. III-5})$$

En utilisant l'aire relative $A_{2,5}$ à partir de notre résultat d'affinement, on trouve une valeur de l'épaisseur de la couche de l'ordre de 0.5 nm. La couche correspond alors à la moitié du paramètre de maille de la maghémite, ce qui représente environ deux couches atomiques de fer à la surface de la particule (0.24 nm pour la monocouche O-Fe-O externe). Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Tronc et al.²³ sur des nanoparticules de maghémite de même taille.

II.D. Etude des transitions de phase de la maghémite

II.D.1. Introduction

Comme nous l'avons souligné dans le premier chapitre, les nanoparticules de maghémite suscitent depuis plusieurs décennies un grand intérêt, notamment en raison de leurs propriétés ferrimagnétiques, de leur stabilité structurale ainsi que pour leur biocompatibilité. Bien qu'un nombre important de travaux aient déjà été consacrés à l'étude structurale des nanoparticules de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), les mécanismes de stabilité et de transition de phase induite par irradiation laser pour des tailles de nanoparticules en dessous de 10 nm n'ont pas encore été examinés à notre connaissance. Cependant, certains travaux ont montré que la phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est thermiquement instable et se transforme en phase hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) plus stable dans la gamme de température allant de 300 à 600 °C. Cette transition est dépendante de la cristallinité et de la taille des particules, qui sont elles-mêmes dépendantes de la méthode de préparation.

L'objectif de notre étude est de :

- (1) mettre en évidence des modifications de la structure locale sous irradiation laser par l'analyse détaillée des spectres vibrationnels,
- (2) et ainsi mieux comprendre les mécanismes physiques mis en jeu lors de la transition de phase de nanoparticules $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ par irradiation laser et par traitement thermique,

II.D.2. Etude par diffraction des rayons x

La transformation de la maghémite en hématite peut être induite de plusieurs manières, notamment par traitement thermique, sous irradiation laser et par application d'une pression extérieure. Les valeurs de température, de puissance laser ou de pression permettant cette transition, varient en fonction du mode de synthèse des nanoparticules et de leurs tailles.

La Figure II-13 présente les diagrammes de diffraction de rayons X enregistrés à température ambiante de poudres de maghémite traitées thermiquement. Ce traitement consiste à des recuits isothermes à différentes températures pendant 30 min avec une

vitesse de montée et de refroidissement de 5°C/min. Le diffractogramme de la poudre non traité est typique de la structure spinelle de la maghémite. Pour les échantillons traités, nous observons dès 500 °C une série de pics de Bragg (012, 104, 110, 006 113, 202, 024, 116, 018, 214, 300, 208, 1010, 220) typiques de la structure rhomboédrique de l'hématite α -Fe₂O₃. Les valeurs des paramètres de maille, de la taille des cristallites, des microcontraintes ainsi que les facteurs de qualité issues de l'ajustement de ces diagrammes sont données dans le tableau II-6.

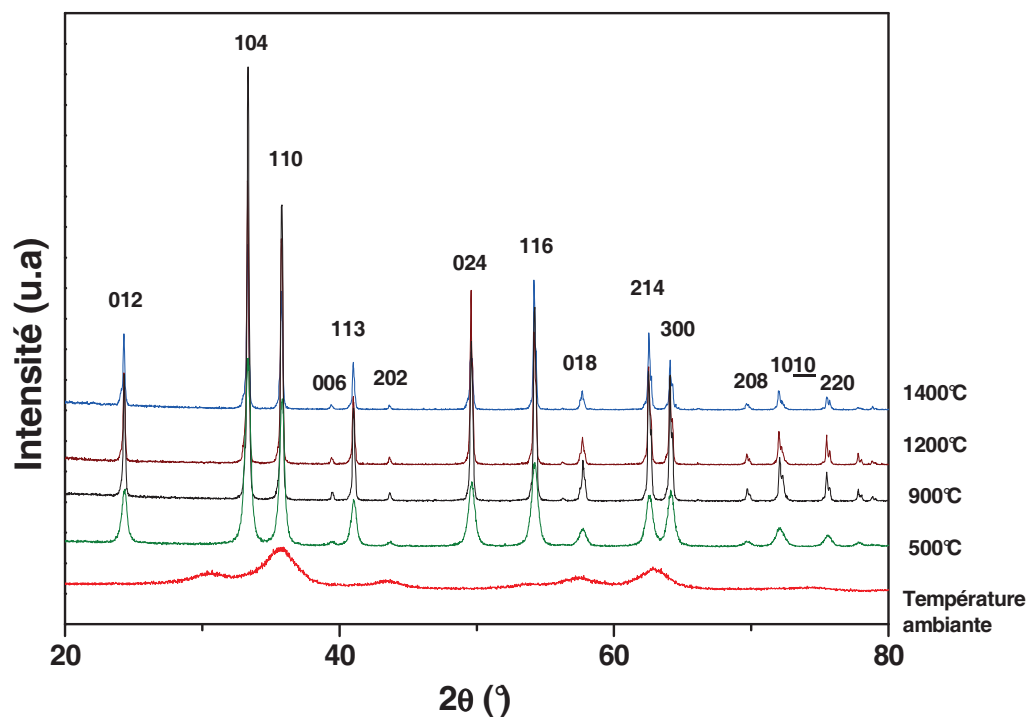


Figure II-13 : Diffractogrammes enregistrés à Température ambiante de la poudre de maghémite sans traitement thermique et chauffée à 500, 900, 1200 et 1400 °C.

Température du recuit	a (nm)	c (nm)	<D> (nm)	$\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle}$	R _{exp}	R _w	χ^2
1400 °C	0.503±0.001	1.375±0.001	190 ± 10	3.70*10 ⁻⁴	11.97	22.24	3.45
1200 °C	0.503±0.001	1.375±0.001	190 ± 10	3.73 *10 ⁻⁴	10.16	17.78	3.06
900 °C	0.504±0.001	1.375±0.001	177±10	4.80 *10 ⁻⁴	8.8	16.45	3.49
500 °C	0.504±0.001	1.375±0.001	35±5	2.21*10 ⁻³	8.36	10.74	1.65
Non traité	0.836±0.002	X	4±1	2.9*10 ⁻⁴	8.05	10.75	1.07

Tableau II-6 : Paramètres d'affinement de la poudre de maghémite chauffée à différentes températures.

Ce tableau, montre des paramètres de maille évoluant avec le traitement thermique. Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs données dans la littérature pour des nanoparticules de la structure cristalline α -Fe₂O₃ (a=0.5008 nm et c = 1.3647 nm).^{11,23} Nos résultats montrent que la taille moyenne des particules augmente de 35 (±5) nm à 500°C à 180 (± 20) nm au delà de 900°C. Nos résultats montrent aussi que les microcontraintes ont été principalement réduites par le grossissement de la taille des particules par activation thermique. En effet, le traitement thermique favorise la diffusion atomique et engendre une augmentation de la taille, une réduction des défauts ponctuels et par conséquent, une meilleure cristallinité des particules.

II.D.3. Etude par spectrométrie Mössbauer

La figure II-14 présente les spectres Mössbauer enregistrés à température ambiante de poudres de maghémite recuits à différentes températures. Le spectre Mössbauer de la poudre non traitée est constitué d'un doublet typique d'un état superparamagnétique de la maghémite avec un déplacement isomérique (δ) et un éclatement quadripolaire (ΔE_q), respectivement de 0,38 et 0,69 mm.s⁻¹. Les spectres des poudres traitées à 500°, 900° et 1400°C sont constitués d'un sextuplet magnétique à raies fines et quasi-symétriques, ce qui indique la présence d'une seule phase cristalline. Les spectres des poudres traitées ont donc été affinés par un seul sextuplet en laissant libres tout les paramètres hyperfins. Le tableau II-7 montre que les valeurs obtenues sont caractéristiques de la phase hématite et correspondent à celles rapportées dans la littérature pour cette phase²⁴⁻²⁶

On peut remarquer que lorsque la température de recuit croît, la valeur du champ hyperfin augmente sensiblement et les largeurs de raies diminuent. Cet effet peut être interprété comme une meilleure cristallisation des grains d'hématite. Ce résultat est en accord avec ceux observés par diffraction des rayons X, où les pics de Bragg s'affinent au fur à mesure que la température augmente, ce qui indique une meilleure cristallisation et une augmentation de la taille des grains. En effet, nos mesures montrent que la taille moyenne des cristallites augmente de 35 (± 5) nm à 177 (± 10) nm lors du passage de 500 °C à 900 °C et de 177 (± 10) nm à plus de 180 nm quand la température augmente de 900 °C à 1400 °C.

Nous pouvons conclure d'une part que la phase obtenue dès 500°C est bien la phase hématite et d'autre part, qu'en augmentant la température, on augmente la taille et la cristallinité des particules d'hématite.

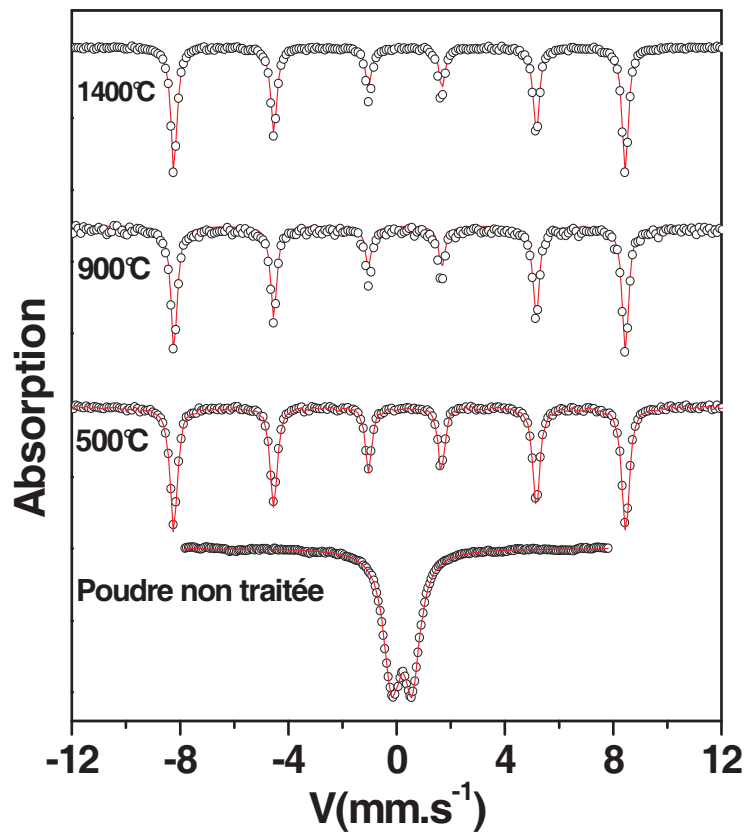


Figure II-14 : Spectres Mössbauer de la poudre de maghémite en fonction de la température de recuit.

poudre	δ (mm/s)	$\Gamma/2$ (mm/s)	2ε (mm/s)	$\langle H_{\text{hyp}} \rangle$ (T) ± 0.2
1400 °C	0.36	0.13	-0.21	51.7
900 °C	0.36	0.14	-0.20	51.6
500 °C	0.36	0.15	-0.20	51.0

Tableau II-7 : Paramètres d'affinement des spectres Mössbauer de la poudre de maghémite traitée à différentes températures.

II.D.4. Etude par spectrométrie Raman

II.D.4.a. Le choix de la longueur d'onde

Les nanoparticules de maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ont été utilisées comme agent de protection contre l'absorption UV. Des mesures d'absorption UV-Visible ont été alors entreprises pour mettre en évidence ce comportement absorbant dans les basses longueurs d'onde pour ce type de matériau.²⁷ Plusieurs auteurs ont mesuré le spectre d'absorption pour des nanoparticules de maghémite. Ces spectres sont quasi-identiques pour toutes les tailles de nanoparticules, mais nous avons choisi de rapporter celui qui s'approche le plus de notre système, à savoir, des nanoparticules de maghémite de forme sphérique et de 9 nm de diamètre. La figure II-15 représente ce spectre d'absorption.

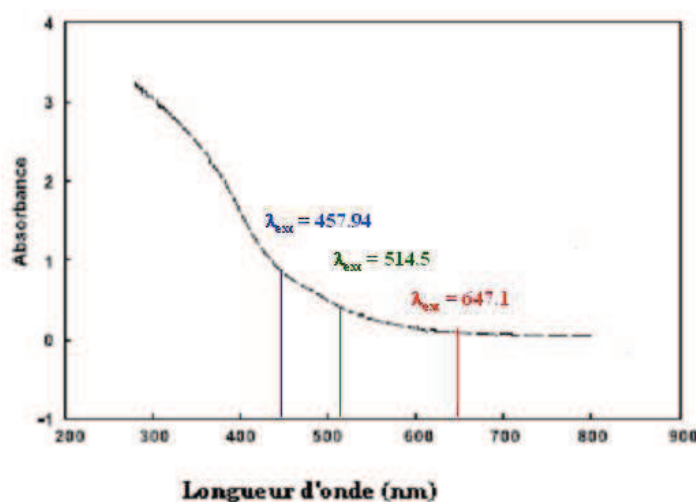


Figure II-15 : Spectre d'absorption UV-Visible de nanoparticule de maghémite de 9 nm de diamètre.²⁸

Comme indiqué auparavant, notre spectromètre Raman est équipé d'un laser Argon-Krypton. Il peut émettre des longueurs d'onde comprises entre 454 nm et 649 nm. Les trois longueurs d'ondes utilisées dans notre étude sont : $\lambda_{\text{exc}} = 647.1, 514.5$ et 457.94 nm. Nous avons reporté ces longueurs d'onde sur la figure II-15 représentant le spectre d'absorption de la poudre de maghémite.

L'irradiation de l'échantillon avec la longueur d'onde $\lambda_{\text{exc}} = 457.94$ nm, a montré que ce dernier se détruisait très rapidement quand la puissance laser augmente et qu'à partir d'une puissance laser de 100 mW, on obtient un spectre de luminescence très intense. La figure II-16 présente les spectres Raman enregistrés à 5 mW avec deux longueurs d'onde

$\lambda_{exc} = 647.1$ nm et $\lambda_{exc} = 514.5$ nm et obtenus dans les mêmes conditions (temps d'acquisition de 2 fois 400 s). Les irradiations réalisées avec deux longueurs d'onde $\lambda_{exc} = 647.1$ nm et $\lambda_{exc} = 514.5$ nm ont montré qu'il est possible d'avoir des spectres Raman jusqu'à une puissance laser de l'ordre de 600mW (50mW sous échantillon) sans détériorer les échantillons. Toutefois, le spectre avec la longueur d'onde excitatrice 514.5 nm, montre un rapport signal sur bruit nettement meilleur que celui avec la longueur d'onde 674.1 nm, ce qui nous a conduit à choisir la longueur d'onde $\lambda_{exc} = 514.5$ nm pour toute l'étude.

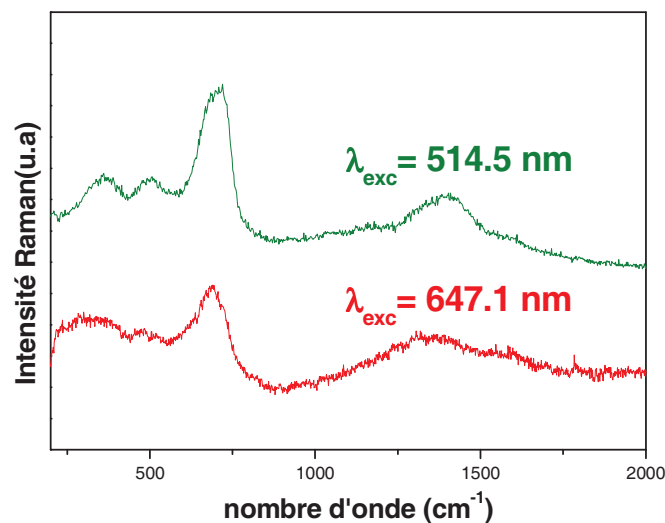


Figure II-16 : Comparaison entre l'intensité des spectres Raman de la poudre de maghémite enregistrés avec deux longueurs d'onde excitatrices $\lambda_{exc} = 647.1$ et 514,5 nm. Les deux spectres sont enregistrés à 5 mW avec un temps d'acquisition de 2 fois 400 s.

II.D.4.b. Etude des modes de vibration

La structure rhomboédrique de l'hématite est décrite par le groupe spatial D_{3d}^6 . La maille primitive contient six atomes, il existe donc 18 modes de vibrations répartis en 15 modes optiques et 3 modes acoustiques :

Les modes acoustiques : $A_{2u} + 1E_u$.

Les modes optiques : $2A_{1g} + 2A_{2u} + 5E_g + 4E_u$

Les modes $2A_{1g}$ et $5E_g$ étant actifs en Raman et les modes $2A_{2u}$ et $4E_u$ sont inactifs.

Les modes de vibration Raman attendus sur le spectre Raman sont les bandes situées au voisinage de 225(TO) et 498(LO) cm^{-1} , qui sont liées au mode de vibration $2A_{1g}$ et les

bandes au voisinage de 147(TO), 293(TO), 299(TO), 415(LO), et 613(LO) cm^{-1} liées au mode de vibration $5E_g$.

(1) Etude en fonction de la température

La figure II-17 montre les spectres Raman enregistrés à 5 mW de nanoparticules de maghémite préparées sous forme de poudre à température ambiante et ces mêmes échantillons après recuit isotherme à différentes températures (500, 900 et 1400°C).

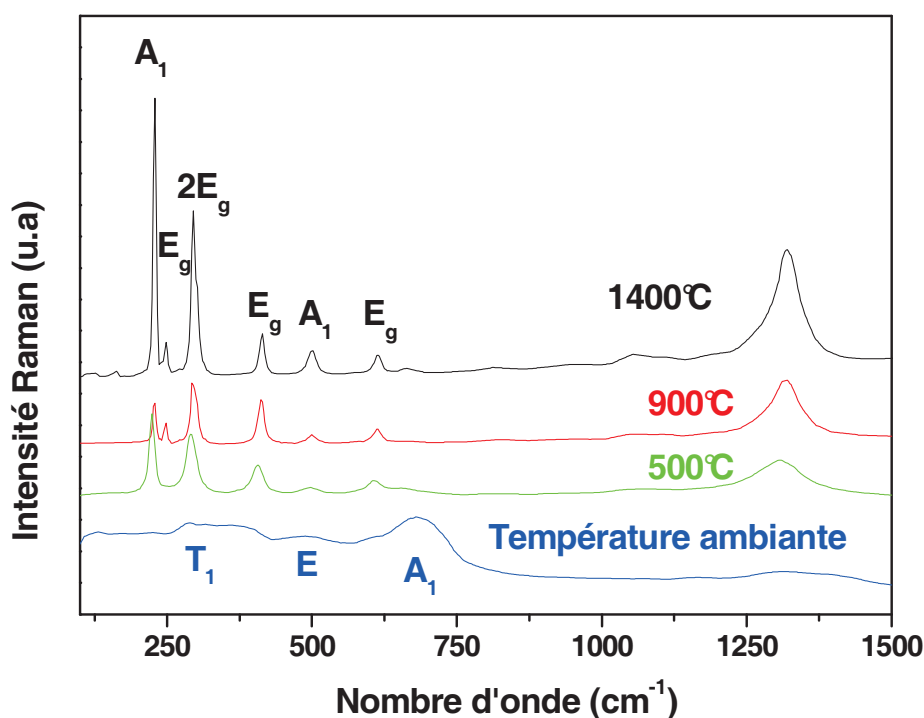


Figure II-17 : Spectres Raman (puissance de 5 mW, objectif X100, $\lambda_{exc} = 514.5 \text{ nm}$) de la poudre de maghémite en fonction de la température.

Avant le traitement thermique, le spectre Raman des nanoparticules montre l'existence des trois pics larges à 350 (T_1), 500 (E), et 720 cm^{-1} (A_1) et le mode magnon au voisinage de 1300 cm^{-1} correspondant à la structure spinelle inverse de la maghémite. Le spectre de la maghémite est constitué de larges bandes de vibration, ce qui suggère un degré assez faible de cristallinité des nanoparticules. A 500°C, les trois modes de vibration attribués à la phase maghémite disparaissent, tandis que six autres raies apparaissent clairement sur le spectre à 225, 250, 300, 415, 500 et 615 cm^{-1} avec de largueurs de raies respectivement de

13.1, 14, 15.1, 25.8, 33.2 et 28.8 cm^{-1} . Ces nouveaux modes de vibration, caractéristiques de la phase cristalline de l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), sont également observés sur les particules chauffées à 900 et 1400°C. En outre, on remarque l'existence d'une bande intense à 1320 cm^{-1} qui représente la diffusion à deux modes magnons découlant de la structure antiferromagnétique de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.²⁸ Sur les spectres Raman, nous remarquons aussi une grande diminution de la largeur des bandes quand la température augmente. Le passage de 500 °C à 900 °C se traduit par une baisse des largeurs de raies d'environ 3 cm^{-1} puis une baisse de la largeur d'environ 2 cm^{-1} lorsque qu'on passe de 900 °C à 1400 °C. Cet effet, rapporté précédemment dans la littérature²⁹, est directement attribué à une meilleure cristallinité et à une augmentation de la taille des grains.

L'étude par spectrométrie Raman montre que le spectre à 500 °C est attribuable à la phase hématite faiblement cristallisée. En augmentant la température de traitement, la poudre cristallise d'autant mieux et la taille des grains augmente. Cette conclusion est similaire à celle obtenue par diffraction Rayons X, puisque nous avons montré que la taille des nanoparticules croît de 35 nm à 500 °C à 177 nm à 900 °C et puis à plus de 180 nm à 1400 °C.

(2) Etude *in situ* de l'effet de la puissance laser

Lorsque la poudre de maghémite est irradiée par le faisceau laser la forme et l'intensité des raies Raman sont modifiées. L'augmentation de la puissance entraîne des changements à la fois sur la largeur et l'intensité des bandes Raman. Ces effets résultent de l'absorption de l'énergie des photons par la poudre, comme on peut l'observer sur la figure II-16. La puissance du laser peut varier de quelques milliwatts (0.1mW) à plusieurs centaines de milliwatts et peut détruire les échantillons ou les transformer en une phase chimique différente. Pour les composés comme les pigments (dont l'hématite), qui sont très absorbants, il est souhaitable pour les caractériser de réduire la puissance laser à une valeur suffisamment faible pour minimiser la possibilité de dégradation.³⁰⁻³²

Les études Raman *in situ* sous irradiation laser ont été effectuées avec des puissances de sortie du laser de 1 à 600 mW. La puissance reçue par l'échantillon sous microscope est environ 12 fois plus faible (dans nos conditions expérimentales : filtres, optiques,...) que la puissance de sortie du laser. Par conséquent, une puissance laser de 1 mW correspond à une puissance de 0,08 mW reçue par l'échantillon et 600 mW à 48 mW respectivement. Tous les spectres Raman ont été enregistrés dans les mêmes conditions citées au paragraphe II-B-3.

On a vérifié la stabilité des nanoparticules dans le temps en fonction de la puissance laser. La figure II- 18 montre les spectres de poudre irradiée avec une puissance de 5 mW et 600 mW. Pour une puissance donnée, un deuxième spectre (rouge) est enregistré pendant 20 min d'irradiation. Ces résultats montrent qu'aucune modification spectrale ou dégradation de l'échantillon n'ont été observées.

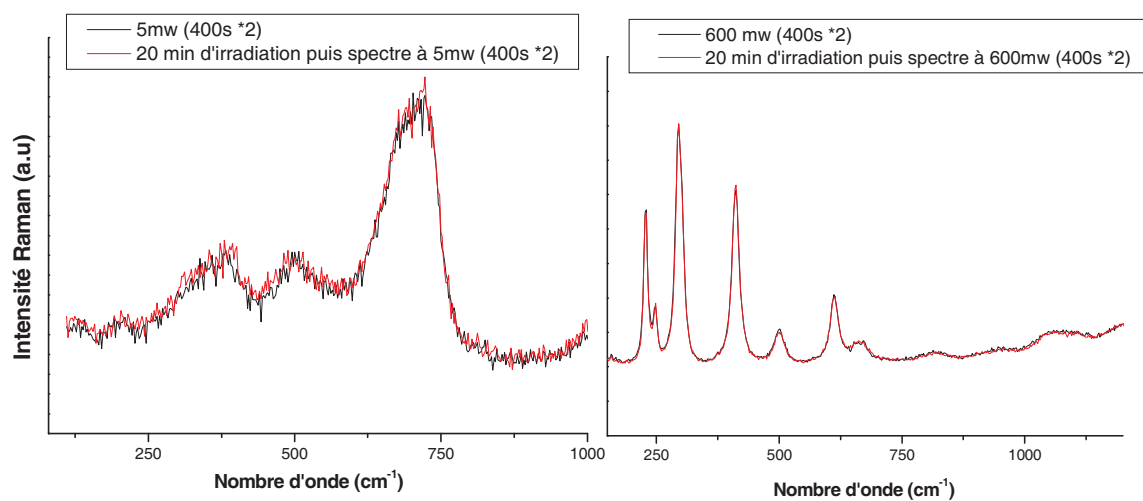


Figure II-18 : Spectres Raman de la poudre de maghémite enregistrés avant et après un temps d'irradiation de 20min.

II.D.4.c. Les résultats

Les spectres Raman de la poudre de maghémite enregistrés à des puissances laser allant de 1 à 600 mW sont présentés sur la figure II-19.

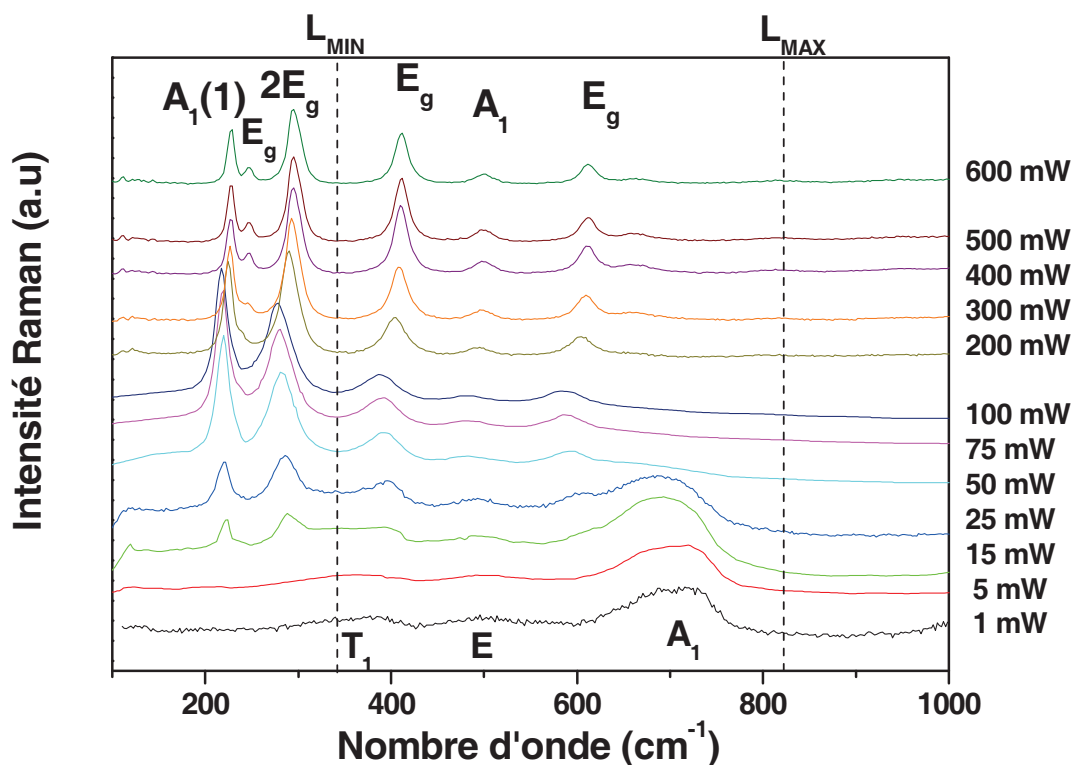


Figure II-19 : Spectre Raman de la poudre de maghémite en fonction de la puissance laser.

Avec l'augmentation de la puissance laser, les modes de vibrations de la maghémite disparaissent progressivement. A partir de 15 mW, des bandes de faible intensité (119, 160, 220, 238, 285, 315, 400, 432, 485, 598, 659 et 800 cm^{-1}) apparaissent sur le spectre Raman. Ces modes de vibration sont attribués à la phase hématite. Plus on augmente la puissance laser et plus ces bandes deviennent intenses et se déplacent vers les hautes fréquences. Pour comprendre les mécanismes physiques qui entrent en jeu dans le phénomène des transitions de phase de la maghémite sous irradiation laser, nous avons analysé quantitativement les spectres Raman selon trois méthodes :

-La première méthode utilisée porte sur l'analyse de l'intensité par rapport à la ligne de base en fonction de la puissance laser.

-La deuxième méthode est basée sur l'étude des déplacements des modes de vibration en fonction de la puissance.

-La troisième méthode vise à étudier les largeurs à mi-hauteur des raies Raman afin de suivre l'évolution de la qualité cristalline en fonction de la puissance laser.

(1) Profil de base

La transition de phase γ/α a été étudiée en analysant l'évolution de la ligne de base³⁷ selon une méthode comparative des valeurs mesurées des intensités $I(L_{MIN})$ et $I(L_{MAX})$ centrées respectivement à 850 cm^{-1} et à 340 cm^{-1} . Le nombre d'onde L_{MAX} a été choisi dans la gamme $[800-1000\text{ cm}^{-1}]$ car l'intensité varie très peu avec la puissance laser. Le nombre d'onde L_{MIN} a été choisi dans la gamme $[300-450\text{ cm}^{-1}]$ où le profil du spectre Raman varie de manière évidente avec la puissance laser. L'évolution de l'intensité ($I(L_{MIN}) - I(L_{MAX})$) en fonction de la puissance laser est représentée sur la figure II-21.

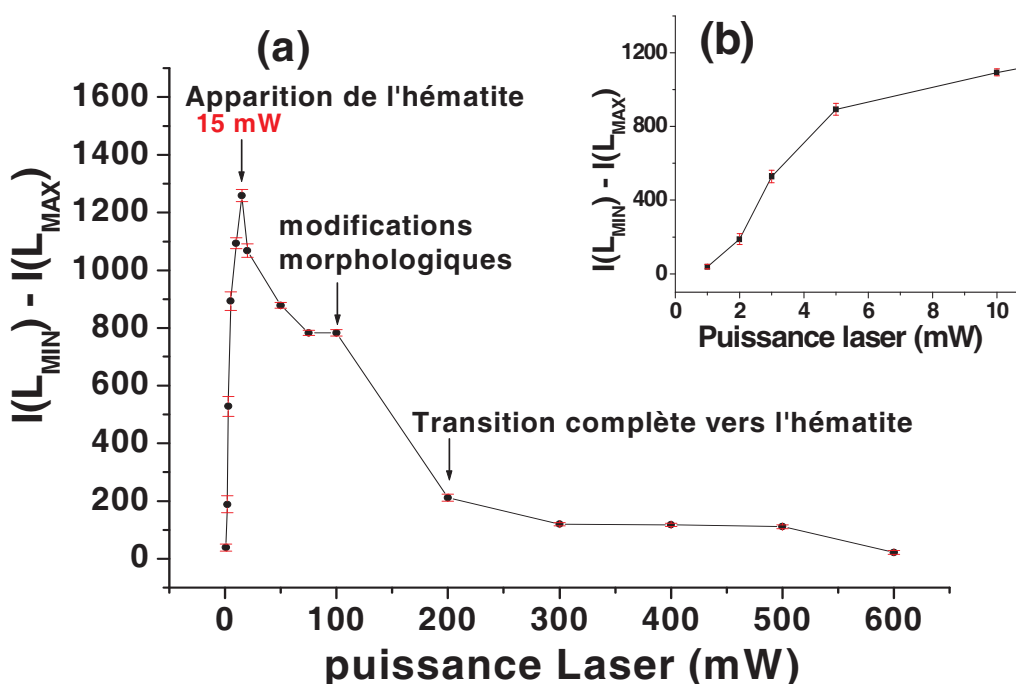


Figure II-21 : Evolution de l'intensité ($L_{MIN} - L_{MAX}$) en fonction de la puissance laser.

La figure II-21-b montrent qu'entre 1 et 10 mW, l'intensité de la ligne de base ($I(L_{MIN}) - I(L_{MAX})$) augmente. Ce qui démontre que ces basses puissances laser sont donc suffisantes pour induire des modifications structurales. À 15 mW, on obtient un maximum de la valeur ($I(L_{MIN}) - I(L_{MAX})$) qui correspond exactement à la puissance ayant permis l'observation de la phase hématite (bandes vibrationnelles A_1 et $2E_g$) sur le spectre. A partir de 15 mW, la valeur de ($I(L_{MIN}) - I(L_{MAX})$) diminue avec la puissance. Cette diminution est probablement due à une réorganisation structurale au sein des grains.

À 100 mW, on observe une singularité qui semble corrélée à la modification morphologique des grains pour former de manière exclusive, la phase hématite. L'intensité ($I(L_{MIN}) - I(L_{MAX})$) diminue fortement jusqu'à 200 mW, ce comportement est lié à la disparition des modes de vibration de la maghémite au profit des modes de l'hématite plus et à la formation de particules d'hématite. La valeur de l'intensité ($I(L_{MIN}) - I(L_{MAX})$) décroît légèrement ensuite jusqu'à 300 mW pour atteindre un plateau synonyme d'une stabilité structurale atteinte due à une cristallisation progressive des particules d'hématite et un grossissement de taille.

(2) Fréquences et largeurs des raies

Les figures II-20-a et II-20-b représentent respectivement la variation de la fréquence et de la largeur des modes A_1 et $2E_g$ (les deux modes de vibration les plus intenses de l'hématite) en fonction de la puissance laser.

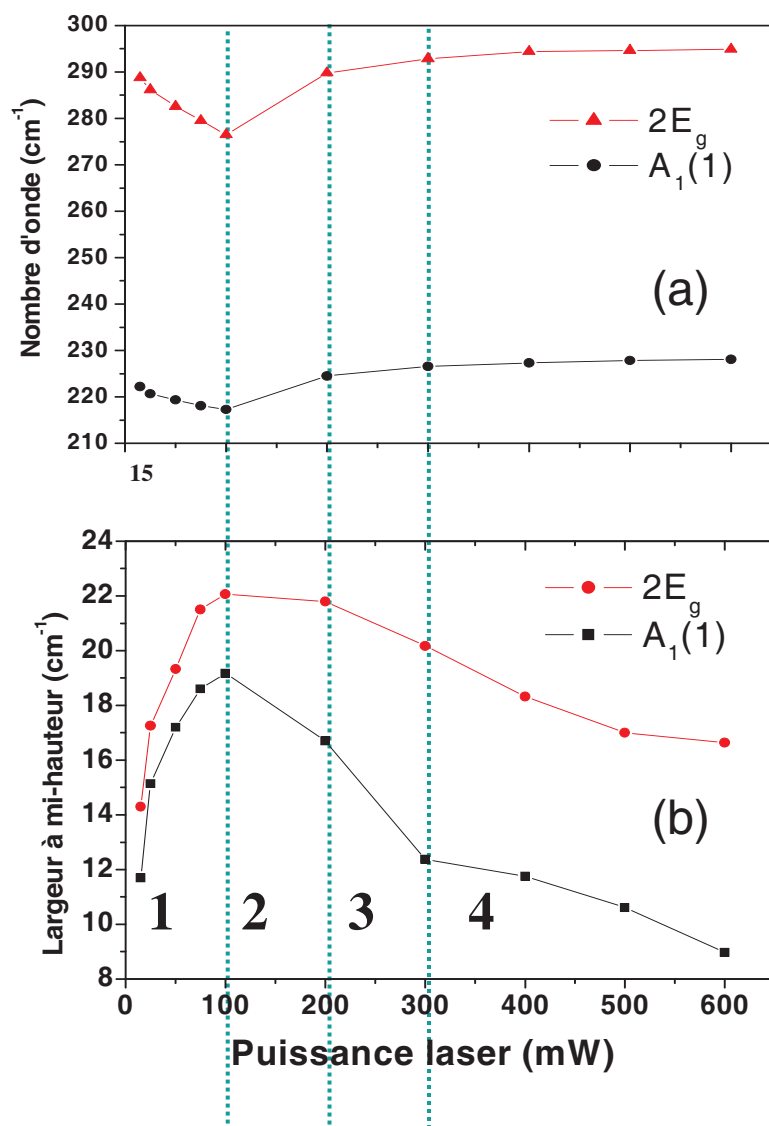


Figure II-20 : - : Evolution de (a) : la fréquence des modes A_1 et $2E_g$ en fonction de la puissance laser et (b) : des largeurs à mi-hauteur des modes A_1 et $2E_g$ en fonction de la puissance laser.

On peut décrire la variation de la fréquence et de la largeur à mi-hauteur de ces modes entre 15 et 600 mW de quatre zones :

Entre 15 et 100 mW, les modes de vibration Raman (A_1 et $2E_g$) se déplacent respectivement de 5 cm^{-1} ($222 \rightarrow 217 \text{ cm}^{-1}$) et de 13 cm^{-1} ($289 \rightarrow 276 \text{ cm}^{-1}$) vers les basses fréquences et l'analyse des modes de vibration dans cet intervalle de puissance, montre la coexistence de l'hématite et de la maghémite, avant que cette dernière ne disparaissent au fur et à mesure que la puissance augmente. Le déplacement des modes de vibration de l'hématite est attribué à des effets de contraintes et la création de défauts en surface des nanoparticules résultant d'une augmentation de la température locale.

Entre 100 et 200 mW, les modes A_1 et $2E_g$ subissent un déplacement respectif de 9 et de 18 cm^{-1} cette fois vers les hautes fréquences. Ce déplacement est accompagné d'une diminution importante des largeurs des bandes A_1 et $2E_g$, respectivement de 5 et 2 cm^{-1} . Ces changements sont dus à une réorganisation structurale conduisant à la croissance de l'hématite dans les grains jusqu'à la disparition de la maghémite.

Entre 200 et 300 mW, les nombres d'onde de ces modes de vibration augmente légèrement, ce qui montre la formation de particules d'hématite.

A partir de 300 mW, les nombres d'onde des modes de vibration n'évoluent quasiment plus avec la puissance et atteignent des valeurs limites, respectivement de 228 et 294 cm^{-1} . Néanmoins, on remarque que les largeurs des raies continuent de diminuer avec la puissance laser mais, avec une pente plus faible que celle observée entre 100 et 300 mW. Ce phénomène peut s'expliquer par une légère augmentation de la taille des grains et une stabilité structurale accrue. Un tel comportement est aussi observé sur la poudre de maghémite traitée thermiquement. La Figure II-18 montre que lorsque la température de recuit augmente, la largeur des raies des modes A_1 et $2E_g$ décroît : de 3 cm^{-1} entre 500 °C et 900 °C puis de 1 cm^{-1} de 900 °C à 1400 °C . Ces résultats montrent que le traitement thermique et l'irradiation laser produisent les mêmes effets sur les nanoparticules : transformation de phase, une meilleure cristallinité de l'hématite et une augmentation de la taille des grains. Ces résultats sont en accord avec les conclusions rapportées notamment par Jubb et al.³³ sur des nanoparticules d'hématite de tailles de 500 nm et de 50 nm ainsi que par Demopoulos, Balaji et Gupta^{34,36} travaillant notamment sur des poudres et des films de dioxyde de titane. Ces auteurs associent en effet le décalage des modes de vibration vers les hautes fréquences et la baisse de la largeur des bandes à la fois à une meilleure cristallisation et une augmentation de la taille des cristallites.

II.D.4.d. Mécanisme physique probable lors de la transition maghémite-hématite

A partir des conclusions des trois méthodes quantitatives, nous pouvons proposer un mécanisme de croissance de l'hématite sous l'effet d'irradiation laser. Ce mécanisme fait intervenir plusieurs nanoparticules, mais nous allons nous contenter de le présenter pour deux nanoparticules. L'irradiation laser provoque une augmentation de la température et donc une coalescence des nanoparticules par diffusion des cations de fer active dès 200°C.³⁸ Cette diffusion va induire une diminution de la surface spécifique ce qui va déstabiliser thermodynamiquement la phase maghémite au profit de celle de l'hématite. La figure II-22 représente le mécanisme physique proposé.

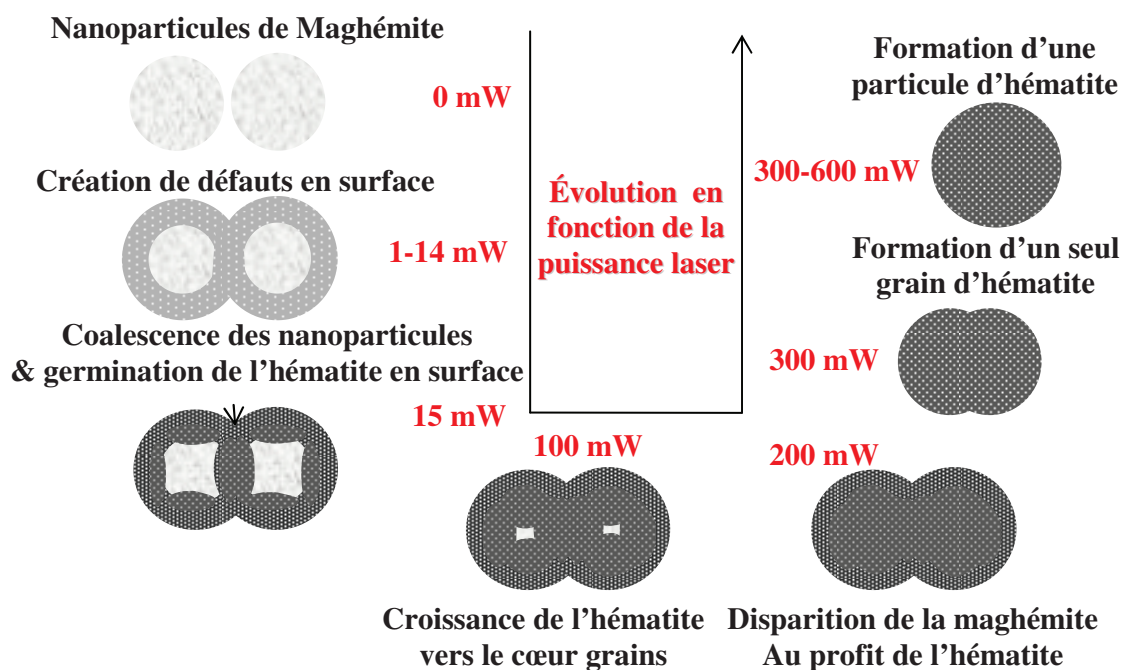


Figure II-22 : Mécanisme probable de la transition de phase de la maghémite vers l'hématite.

II.D.4.e. Relation entre la puissance laser et la température

Comme nous l'avons cité dans le chapitre I, l'effet engendré par l'irradiation laser sur un matériau est un effet purement thermique par lequel le matériau reçoit une énergie importante pour élever sa température. Nous avons donc réalisé une étude comparative entre l'évolution des largeurs à mi-hauteur des bandes Raman de l'hématite (A_1 et $2E_g$) à la fois en fonctions de la température et de la puissance laser. Cette étude nous permettra de corréler la puissance laser reçue par l'échantillon et la température qui en résulte. Nous avons ajusté quantitativement les courbes correspondant à l'évolution des largeurs des bandes (A_1 et $2E_g$) les unes par rapport aux autres. La figure II-23 représente cet ajustement.

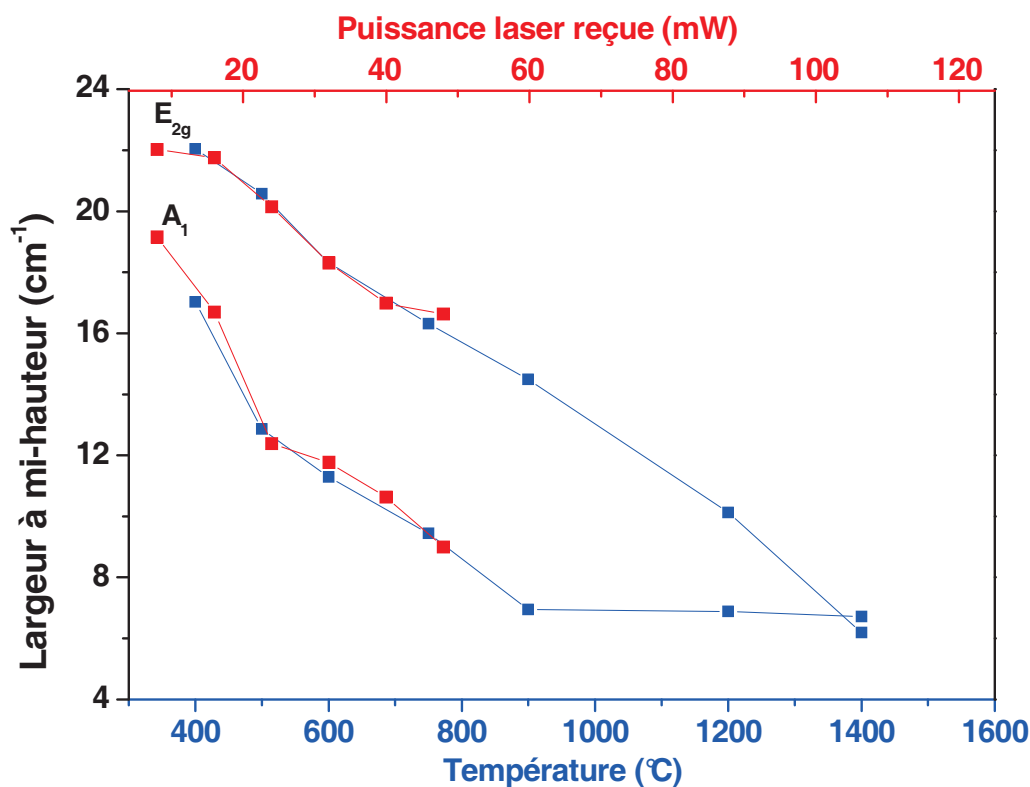


Figure II-23 : Evolution des largeurs à mi-hauteur des modes A_1 et $2E_g$ en fonction de la puissance laser reçue par l'échantillon et la température du traitement.

Nous pouvons remarquer que l'évolution des largeurs en fonction de la puissance laser et la température est quasi-identique et ajustable. Il ne fait aucun doute que la cristallisation de la phase hématite induite par irradiation laser est uniquement due à un effet thermique

résultant de l'absorption de la lumière. Ce résultat n'est pas si surprenant, car des expériences de micro-Raman, ont montré que sur la zone où la lumière laser est focalisée, la densité d'énergie laser peut être très élevée. Dans notre cas, où la puissance laser de sortie est d'environ 600 mW (ce qui correspond à 48 mW sous l'échantillon), la densité d'énergie laser peut être estimée dans un volume proche de $1 \mu\text{m}^3$ à environ 50 GW/cm^3 . Une augmentation de la température de plusieurs centaines de degrés peut être atteinte facilement sous un microscope, ce qui peut induire des changements importants dans la structure des matériaux. La quasi-similitude entre les valeurs des largeurs des bandes nous a permis de remonter quantitativement à la température de l'échantillon engendrée par la puissance du laser.

II.D.4.f. Conclusion

Il a été démontré par des expériences de micro-Raman et des mesures de diffraction de rayons X que la modification de la structure observée pour les nanoparticules $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sous irradiation laser est due à un effet thermique et provoque une augmentation de la taille des grains. Notre étude sur des nanoparticules de maghémite a aussi révélé que, même à basse puissance laser (quelques milliwatts), des réorganisations structurales irréversibles peuvent être induites. En effet, un spectre Raman enregistré avec une puissance sous l'échantillon de 5 mW correspond dans le cas de notre étude à chauffer localement l'échantillon à environ $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Par conséquent, cette étude montre bien l'importance de bien étudier la stabilité et l'absorption du nanomatériau à analyser avant toute étude sous faisceau laser.

Références

- ¹ R. Massart. *IEEE Trans Magn.* **1982**, 17, 1247.
 - ² V. K. Lamer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4847.
 - ³ S. Mornet, Synthèse et modification chimique de la surface de nanoparticules de maghémite à des fins d'application biomédicales, Thèse de l'université de Bordeaux, (**2002**).
 - ⁴ G. Binnig, C. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56, 930.
 - ⁵ R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
 - ⁶ J. Tucek, R. Zboril, D. Petridis, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, 6, 926.
 - ⁷ N. N. Greenwood, T. C. Gibb, *Mössbauer spectroscopy* London, Chapman and Hall, **1971**. xii, 659 p.
 - ⁸ J. Teillet, F. Varret, Mosfit Program Université du Maine, unpublished.
 - ⁹ H. M. Rietveld, *Acta Crystallogr.* **1967**, 22, 151.
 - ¹⁰ L. Lutterotti, R. Camprostrini, R. Di Maggio, Stefano Gialanella, *Metastable Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials*, pt1 and 2 **2000**, 343-3, 657.
 - ¹¹ S. Veintemillas-Verdaguer, M. P. Morales, C. J. Serna, *Appl. Organometal. Chem.* **2001**, 15, 365.
 - ¹² Y. Zhou, Z. Zhang and Y. Yue, *Mater. Lett.* **2005**, 59, 3375
 - ¹³ D.L.A. De Faria, S.V. Silva and M.T. De Oliveira, *J. Raman Spectrosc.* **1997**, 28, 873.
 - ¹⁴ C. Y. Min, YD Huang, and L. Liu, *Materials Letters.* **2007**, 61, 4756.
 - ¹⁵ O. N. Shebanova, P. Lazor, *Journal of Raman Spectroscopy.* **2003**, 34, 845.
 - ¹⁶ G. A. Ferguson, M. Hass, *Phys Rev A.* **1958**, 112, 1130.
 - ¹⁷ M. H. Sousa, J. C. Rubim, P. G. Sobrinho, F. A. Tourinho, *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, 225, 67.
 - ¹⁸ M. H. Sousa, F. A. Tourinho, J. C. Ribim, *J. Raman Spectrosc.* **2000**, 31, 185.
 - ¹⁹ M. J. Massey, U. Baier, R. Merlin, W.H. Weber, *Phys. Rev. B.* **1990**, 41, 7822.
 - ²⁰ S. S. Hanna, J. Heberle, C. Littlejohn, G. J. Perlow, R. S. Preston, D. H. Vincent, *Phys. Rev. Letters.* **1960**, 4, 28.
-

- ²¹ L. K. Leung, B. J. Evans, A. H. Morrish, *Phys. Rev. B.* **1973**, 8, 29.
- ²² E. Tronc, P. Prené, J. P. Jolivet, J. L. Dormann, J. M. Grenèche, *Hyperfine Interactions.* 1998, 112, 97.
- ²³ J. M. D. Coey, *Phys. Rev. Lett.* **1971**, 27, 1140.
- ²⁴ C. Min, Y. Huang, L. Liu, *Materials Letters.* **2007**, 61, 4756.
- ²⁵ J. L. Dormann and D. Fiorani, *Magnetic Properties of Fine Particles*, Elsevier, Amsterdam, **1992**.
- ²⁶ A. H. Van Diepen, *Physica B & C.* **1977**, 86, 955.
- ²⁷ O.M. Lemine, M. Sajjeddine, M. Bououdina, R. Msalam, S. Mufti, A. Alyamani, *J. All. Comp.* **2010**, 502, 279.
- ²⁸ Kwon-Jai Lee, Jeung-Hee An, Jae-Soo Shin, Dong-Hee Kim, Changman Kim, Hajime Ozaki, Jae-Gui Koh, *Nanotechnology.* **2007**, 18, 465201.
- ²⁹ C. G. Shull, W. A. Strauser, E. O. Wollan, *Phys. Rev. A.* **1951**, 83, 333.
- ³⁰ I. R. Beattie, T. R. Gilson, *J. Chem. Soc. A: Inorg. Phys. Theor.* **1970**, 980.
- ³¹ R. J. H. Clark, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 187.
- ³² G. Dent, *Vibrational spectroscopy of colors, dyes and pigments.* In: *Handbook of Vibrational spectroscopy*, eds. J. Chalmers, P. Griffiths, John Wiley & Sons Inc, Chichester, **2002**, 4, 2925.
- ³³ A. M. Jubb, H. C. Allen, *Appl. Mater. Interfaces.* **2010**, 2, 2804.
- ³⁴ P. Demopoulos, C. Charbonneau, K. E. Lee, G. B. Shan, M. A. Gomez, R. Gauvin, *ECS. Trans.* **2009**, 21, 23.
- ³⁵ S. K. Gupta, R. Desai, P. K. Jha, S. Sahoo, D. Kirin, *J. Raman. Spectrosc.* **2009**, 41, 350.
- ³⁶ S. Balaji, Y. Djaoued, J. Robichaud, *J. Raman. Spectrosc.* **2006**, 37, 1416.
- ³⁷ Y. El Mendili, J.-F. Bardeau, N. Randrianantoandro, A. Gourbil, J.-M. Grenèche, A.-M. Mercier, F. Grasset, *J. Raman. Spectrosc.* **2011**, 42, 239.
- ³⁸ N. Guigue-Millot, "Synthèse et propriétés de ferrites nanométriques : Influence de la taille des grains et de la nature de la surface sur les propriétés structurales et magnétiques de ferrites de titane synthétisés par chimie douce et mécanosynthèse", Thèse de l'Université de Bourgogne. **1998**.
-

CHAPITRE III. NANOCOMPOSITES

CHAPITRE III. NANOCOMPOSITES	94
III.A. Elaboration des composites γ-Fe₂O₃-SiO₂.....	97
III.A.1. Introduction	97
III.A.2. Mode opératoire	98
III.A.3. Echantillons élaborés.....	100
III.B. Caractérisations structurales des nanocomposites γ-Fe₂O₃/ SiO₂.....	101
III.B.1. Microscopie Electronique à Transmission	101
III.B.2. Diffraction de Rayons X	103
III.B.3. Spectrométrie Raman	106
III.C. Etude des propriétés magnétiques des nanocomposites γ-Fe₂O₃/ SiO₂.....	107
III.C.1. Mesures magnétiques	107
III.C.1.a. Mesures du cycle d'hystérésis	107
III.C.1.b. Mesures d'aimantation M _{ZFC} et M _{FC}	108
(1) Propriétés magnétiques de l'échantillon Floc.....	109
(2) Etude des interactions magnétiques.....	110
III.C.2. Etudes par spectrométrie Mössbauer.....	112
III.C.2.a. Spectres en température	118
(1) Méthode d'analyse des spectres	118
(2) Résultats	118
III.C.2.b. Conclusion	123
III.C.3. Mesures de l'aimantation alternative.....	124
III.C.3.a. Modèle superparamagnétique	125
III.C.3.b. Modèle des verres de spins	127
III.C.3.c. Conclusion	130
III.D. L'étude des transitions de phase.....	131
III.D.1. L'effet de l'irradiation Laser	131
III.D.1.a. Analyse des spectres Raman	133
III.D.1.b. Evolution de I(L _{MIN}) – I(L _{MAX}).....	134
III.D.1.c. Evolution de la largeur et de la fréquence des modes de vibration.....	135
III.D.1.d. Conclusion.....	137
Etudes en fonction des traitements thermiques	138
III.D.1.e. Microscopie Electronique à Transmission.....	138
III.D.1.f. Diffraction de Rayons X.....	140
III.D.1.g. Spectrométrie Mössbauer	143
III.D.2. Comparaison entre l'irradiation laser et le traitement thermique	145
III.D.3. Conclusion.....	147
Références.....	149

III.A. Elaboration des composites $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Tous les nanocomposites $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ étudiés dans ce chapitre ont été obtenus par méthode sol-gel basse température et à partir de nanoparticules synthétisées par la méthode de co-précipitation, décrite dans le chapitre II.

III.A.1. Introduction

La première synthèse sol-gel¹ d'un verre de silice a été décrite par un chimiste français, Ebelmen² en 1846. Il observe que 'sous l'action d'une atmosphère humide, un éther silicique se transforme progressivement en une masse solide transparente qui n'est autre que de la silice comparable au cristal de roche le plus limpide'. Le premier brevet décrivant la méthode sol-gel pour l'élaboration de films transparents d'oxyde métallique à partir d'alcoxydes de métaux n'a été déposé qu'en 1939 en Allemagne³.

L'utilisation du procédé sol-gel s'est considérablement développée au cours de ces dernières décennies en raison de sa simplicité et de son faible coût de mise en oeuvre. Cette méthode permet d'élaborer des matériaux à partir de précurseurs moléculaires en solution, par une suite de réactions chimiques à une température proche de la température ambiante. Le terme *sol-gel* traduit le phénomène de transformation d'un liquide *sol* en un solide *gel*. Le sol représente une dispersion colloïdale stable de particules au sein d'un liquide qui est constitué d'un solvant et le gel représente le résultat de la gélification progressive des particules entre elles dans le sol pour former petit à petit un réseau solide tridimensionnel interconnecté.

Ce procédé, basse température, a donné la possibilité d'associer des composés organiques à d'autres minérales sans qu'ils subissent de dégradation thermique ultérieure. Cette nouvelle voie, utilisée pour la première fois au cours des années 80, consiste donc à se servir de précurseurs comportant à la fois des fonctions hydrolysables et photopolymérisables. La nature du groupement organique peut donner au matériau ainsi élaboré des propriétés nouvelles de nature hydrophobe, optique ou chimique,

III.A.2. Mode opératoire

Le procédé sol-gel fait intervenir de nombreuses réactions chimiques du fait de la présence simultanée au sein du milieu réactionnel, d'un grand nombre d'espèces susceptibles de réagir. Dans notre étude, nous utilisons un sol dont les constituants de base sont le tétraéthoxysilane (TEOS), l'acide chlorhydrique, l'éthanol et l'eau.

L'introduction du ferrofluide dans le sol n'est, bien évidemment, pas aussi simple que cela peut paraître. Il faut prendre garde de ne pas déstabiliser la suspension de nanoparticules, ce qui pourrait aboutir à la formation d'agrégats. Il faut tout d'abord utiliser un ferrofluide stable et homogène. En effet, lorsque l'on introduit le ferrofluide dans le sol, la solution obtenue est généralement instable. Il faut donc contrecarrer tous les phénomènes physiques susceptibles d'altérer le caractère colloïdal de la solution (énergie gravitationnelle, l'énergie d'attraction magnétique, l'énergie d'attraction électrique, l'énergie d'agitation thermique..). Dans notre cas, les répulsions entre les particules sont exclusivement d'origines électrostatiques et elles sont contrôlées par le nombre de charges portées par les particules. Elles sont dues à la protonation de groupes OH de surface contrôlée par le pH. Classiquement, les ferrofluides de maghémite sont stables pour des pH inférieur à 5 comme dans notre cas (pH \approx 2).

Les nanocomposites ont été préparés en utilisant la procédure sol-gel décrite par Socratto et al⁴. Les particules de maghémite élaborées par nos soins sont dispersées dans une matrice de silice. La première étape consiste à former une solution limpide constituée de tétraéthoxysilane / éthanol / H₂O / H⁺ dont le rapport molaire est de 1:4:12:0.005, on soumet cette solution aux ultrasons pendant 15 minutes. La deuxième étape consiste à ajouter le ferrofluide dans cette solution limpide selon la fraction massique voulue. On mélange la solution obtenue dans un bain de vapeur pendant 48 heures à 80°C jusqu'à l'obtention d'un solide de couleur marron. Ce solide sera ensuite réduit en poudre pour l'étudier. La figure III-1 résume la méthode utilisée pour élaborer nos échantillons :

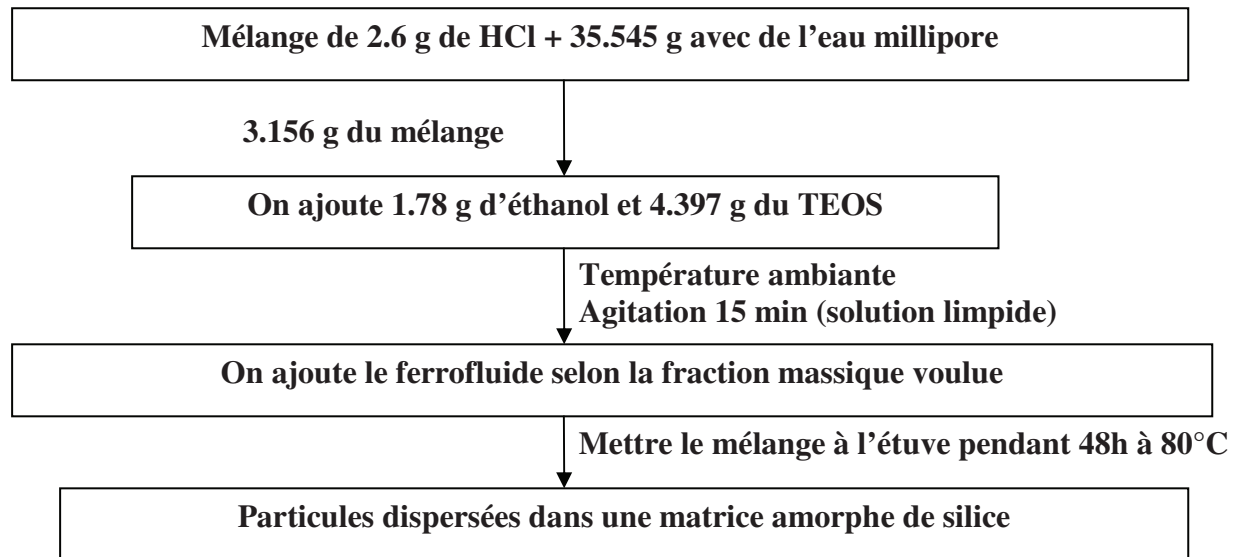


Figure III-1: Protocole adopté pour élaborer les composites par voie sol-gel.

III.A.3. Echantillons élaborés

Nous avons différencié les échantillons par la fraction massique ρ_r (ou la concentration) qui représente le poids des nanoparticules dans chaque échantillon :

$$\rho_r = \text{masse } (\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3) / \text{masse totale.}$$

Le tableau suivant présente les échantillons qui ont été élaborés pour notre étude.

TEOS (g)	H ₂ O,HCl (g)	ETOH (g)	Ferrofluide (g)	ρ_r
1,102	0.819	0.440	0,31700	0,04
1,22	0.157	0,179	0,35100	0,07
1,1	0.785	0.895	1,42000	0,15
0,212	0,152	0,173	0,06100	0,21
0,55	0.392	0.897	1,42000	0,26
0,22	0.157	0,179	0,06300	0,45
0,215	0.144	0.177	0,06200	0,64
0,22	0.157	0,179	0,06300	0,70
0,22	0.157	0.179	0,06320	0,77
0,22	0.150	0.179	0,06330	0,87
0,22	0.150	0.179	0,06340	0,91
0,22	0.150	0,179	0,06345	0,94

Tableau III-1 : Echantillons élaborés avec des fractions massiques ρ_r allant de 0.04 à 0.94.

Nous avons élaboré une poudre constituée d'agrégats de nanoparticules de maghémite, qu'on appellera l'échantillon 'Floc' afin d'obtenir un échantillon dont les propriétés magnétiques sont proches de celles d'un système massif. Cet échantillon a été obtenu en augmentant le pH du ferrofluide par ajout d'une solution basique jusqu'à ce que le pH soit proche de 8. Les floculats sont ensuite décantés sur un aimant permanent, séparé du liquide surnageant, lavés à l'eau distillée puis centrifugés deux fois afin d'éliminer les sels résiduels. Un séchage pendant 24 heures à une température avoisinant les 80°C, permet d'obtenir l'échantillon Floc sous forme de poudre.

III.B. Caractérisations structurales des nanocomposites γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

III.B.1. Microscopie Electronique à Transmission

Préparation : Une très petite quantité d'échantillon est broyée dans un mortier en agate contenant de l'éthanol absolu. Une goutte de la suspension obtenue est déposée sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone amorphe trouée. La grille est séchée puis insérée dans le MET.

La figure III-2 représente des images MET de deux nanocomposites $\rho_r = 0.87$ et $\rho_r = 0.91$. Ces images montrent que les particules de nanoparticules sont cristallisées, relativement sphériques et monodisperses et de taille nanométrique. Leur diamètre moyen $\langle D_{\text{MET}} \rangle$, déterminé par l'observation de plusieurs clichés MET, est de l'ordre de 4 ± 1 nm. L'analyse de l'image MET de la figure III-2-d montre que les nanoparticules sont peu agglomérées, elles sont parfois très proches les unes des autres mais restent toujours séparées par une fine zone amorphe d'épaisseur de l'ordre de 1 nm. La matrice de silice occasionne des répulsions stériques entre elles empêchant le rapprochement des particules et leur agrégation.

Bien que l'analyse des clichés TEM apporte des renseignements quantitatifs sur la taille et la cristallinité des nanoparticules dispersées dans la silice, l'identification de la phase cristallographique de ces nanoparticules reste à déterminer.

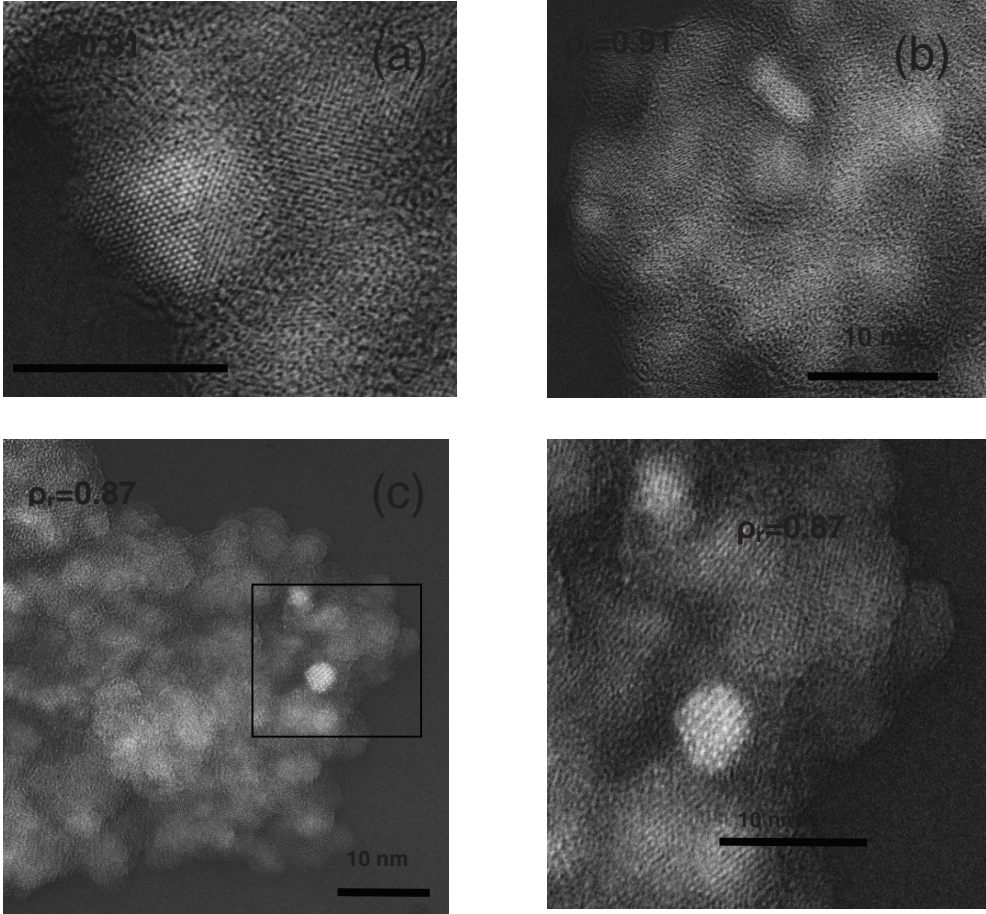


Figure III-2: Images MET de deux nanocomposites de fractions massiques $\rho_r = 0.87$ et $\rho_r = 0.91$.

III.B.2. Diffraction de Rayons X

La maghémite cristallise sous la structure spinelle inverse, structure cubique lacunaire qui possède un sous-réseau de sites tétraédriques (A) et un sous-réseau de sites octaédriques (B).

La figure III-3 représente les diagrammes de diffraction RX en balayage 2θ de la poudre constituée de la silice mésoporeuse et des nanoparticules pour différentes proportions massiques. La figure III-4 présente l'affinement des diagrammes de diffraction de deux nanocomposites de faibles et de fortes concentrations $\rho_r = 0.21$ et $\rho_r = 0.70$.

Les diagrammes correspondants aux nanocomposites de fraction massique allant de 0.04 à 0.21 sont constitués d'une "bosse" large vers 22° correspondant à la matrice de silice amorphe, et les pics de diffraction (311, 400, 440) correspondant aux pics les plus intenses de la maghémite. Pour des fractions massiques supérieures à 0.70, la "bosse" large associée à la silice a disparu et les pics de diffraction (220, 311, 222, 400, 422, 511, 440) correspondant à la structure de la maghémite⁵ sont observés. Toutefois, l'intensité des pics de diffraction correspondants à la maghémite augmente légèrement avec la proportion massique.

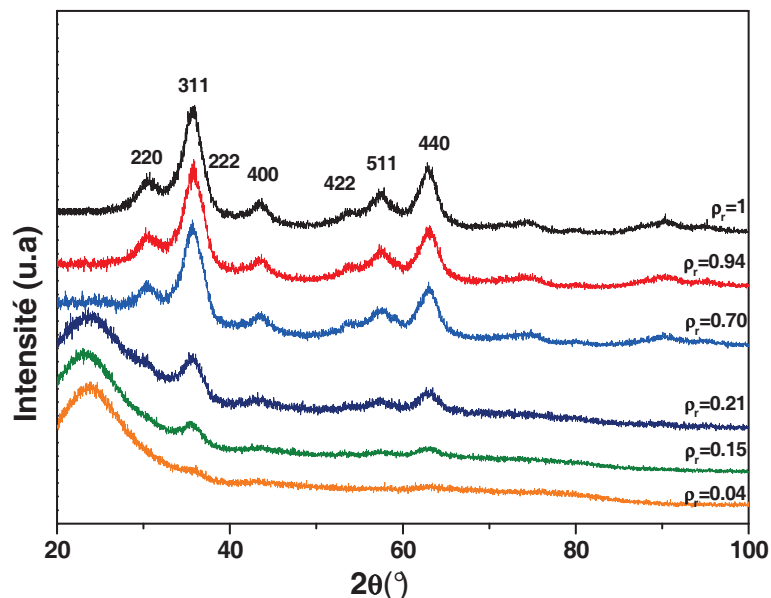


Figure III-3: Diffractogrammes de la maghémite dispersée dans une matrice de silice pour différents nanocomposites.

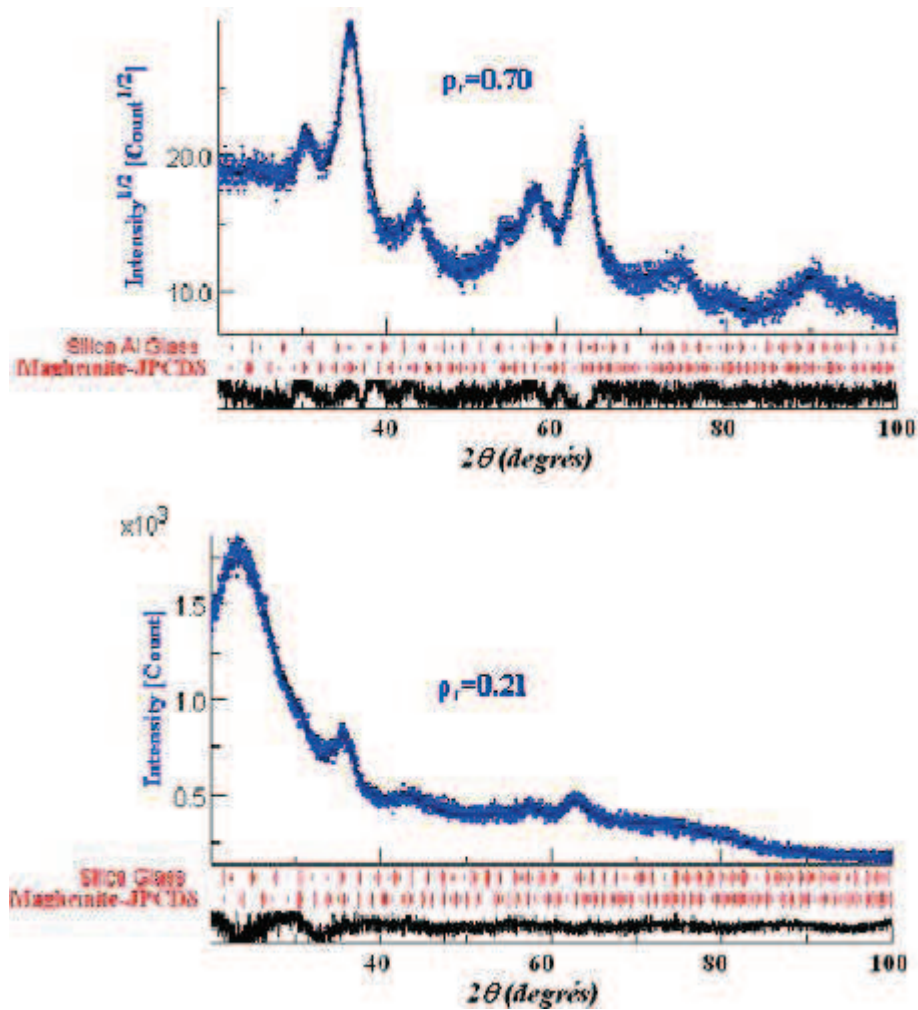


Figure III-4 : Affinement par le logiciel MAUD des diagrammes de diffraction deux nanocomposites $\rho_r=0.21$ et $\rho_r=0.70$.

Les points bleus représentent le diagramme expérimental, le trait noir celui calculé.

La différence entre les deux est donnée dans l'encadré du bas.

Le tableau III-2 résume les paramètres d'affinement pour différentes valeurs de ρ_r . Les paramètres de maille des particules de maghémite sont très proches pour l'ensemble des nanocomposites. Les valeurs des facteurs d'affinement obtenues par MAUD (R_{exp} , R_p et χ^2), montrent aussi la très bonne qualité de notre affinement. Le diamètre moyen des particules, $\langle D \rangle$, obtenu par l'affinement des diagrammes de rayons X est de l'ordre de 4 ± 1 nm pour toute la gamme ρ_r . Ce résultat est en bon accord avec les tailles de cristallites déterminées précédemment par microscopie électronique à transmission et la microscopie à force atomique, ce qui montre en effet que les nanoparticules incorporées dans la matrice de silice garde la même taille et ne subissent aucune modification significative. La valeur des microcontraintes $\sqrt{\langle \epsilon^2 \rangle}$ reste faible pour l'ensemble des nanocomposites, indiquant que les cristallites sont peu contraintes.

	a (nm)	<D> (nm)	Rms Microcontrain	R _{exp}	R _w	χ^2
$\rho_r=1$	0.836±0.003	4±1	2.9*10 ⁻⁴	8.33	8.05	1.07
$\rho_r=0.95$	0.836±0.003	4±1	8 *10 ⁻⁴	11.45	9.21	1.54
$\rho_r=0.7$	0.835±0.003	4±1	2.3 *10 ⁻³	8.73	6.82	1.64
$\rho_r=0.21$	0.835±0.003	4±1	5.7*10 ⁻³	6.75	5.89	1.31
$\rho_r=0.15$	0.835±0.003	4±1	1*10 ⁻³	5.21	4.39	1.40
$\rho_r=0.04$	0.833±0.003	4±1	2.3*10 ⁻³	5.24	4.88	1.53

Tableau III-2 : Valeurs des paramètres d'affinement pour différentes concentrations.

III.B.3. Spectrométrie Raman

La spectrométrie Raman, comme indiqué dans le chapitre II, permet de différencier les oxydes de fer, puisque les modes de vibration caractéristiques de la maghémite sont facilement localisés, en dépit de leur grande largeur. Les spectres Raman des nanocomposites $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ avec différentes proportions massiques ρ_r sont représentés sur la Figure III-5. Les spectres enregistrés à une puissance laser de 5mW montrent de larges bandes de faible intensité à ≈ 350 , ≈ 500 , ≈ 700 et $\approx 1400 \text{ cm}^{-1}$ caractéristiques de la phase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Les bandes de vibration Raman marquées par (*) au voisinage de 500 et 1000 cm^{-1} sont caractéristiques de la silice amorphe (O-Si-O)⁶. Ces bandes de la silice sont présentes dans les spectres des échantillons avec de faibles ρ_r et deviennent de plus en plus faibles en intensité jusqu'à leurs extinctions lorsque ρ_r augmente. Ce comportement est similaire à celui observé par diffraction des rayons X.

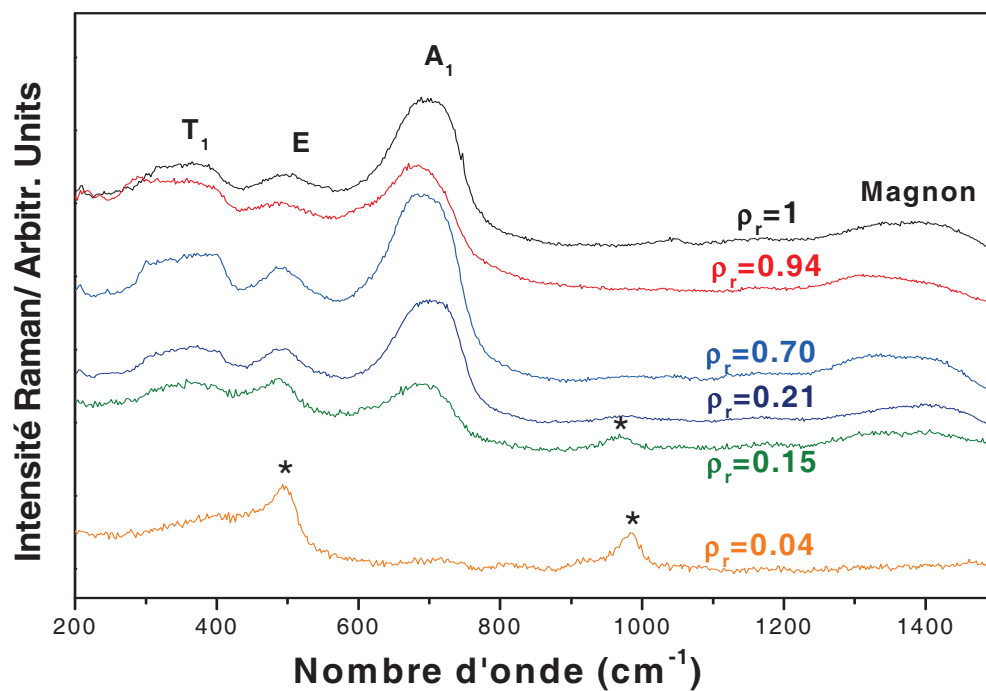


Figure III-5 : Spectres Raman de différents composites obtenus à la température ambiante, dans le vert et avec une puissance laser de 5mW.

III.C. Etude des propriétés magnétiques des nanocomposites $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

III.C.1. Mesures magnétiques

Les mesures magnétiques ont été effectuées sur un magnétomètre de type SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) commercial MPMS XL5 au Laboratoire des Sciences Chimiques de Rennes 1, ce dispositif permet de mesurer l'aimantation d'un matériau pour des larges intervalles de température et de champ magnétique extérieur avec une sensibilité de l'ordre de 10^{-8} Am².

III.C.1.a. Mesures du cycle d'hystérésis

La figure III-6 représente les cycles d'hystérésis des poudres de nanoparticules de maghémite enregistrés à 300 K et 6 K. Les figures III-6-a et b représentent respectivement les cycles d'hystérésis enregistrés entre -5 T et 5 T et un agrandissement dans la plage [-1, 1 T]. Le cycle à 300 K est caractéristique d'un comportement superparamagnétique tandis que celui de 6 K montre l'existence d'une hystérésis qui résulte de l'anisotropie effective d'une assemblée de nanoparticules. En effet, en dessous de la température de blocage des nanoparticules, l'énergie d'anisotropie devient supérieure à l'énergie d'activation thermique. D'après la courbe de la figure III-6-b le champ coercitif est de l'ordre de 460 A/m. On peut remarquer que même à basse température et à champ élevé, le système n'est pas saturé et l'aimantation est de l'ordre de 40 uem.g⁻¹ à 6 K et à 5 T. Cette valeur est très faible par rapport à la valeur de l'aimantation à saturation de 85 uem.g⁻¹ à 0 K⁷. La réduction de l'aimantation à saturation est due aux effets de surface, induit par la brisure de symétrie et la frustration magnétique liées à la perte de voisinage des atomes de surface.

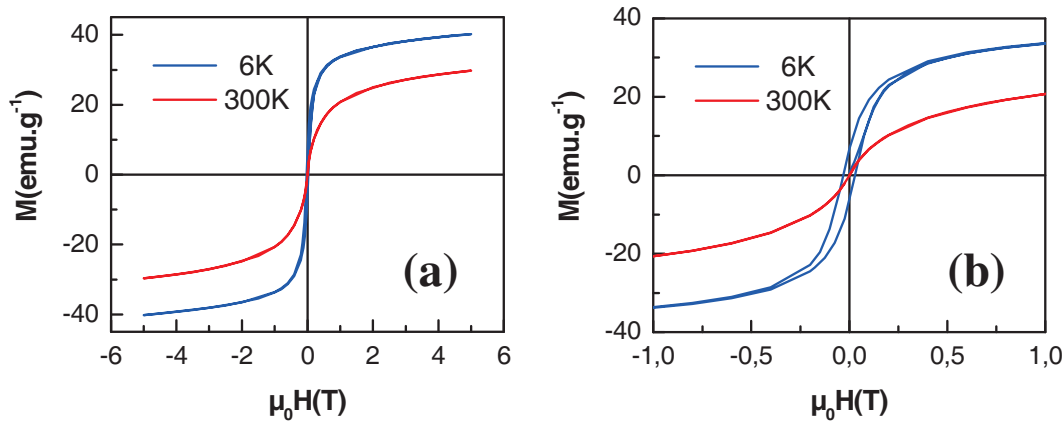


Figure III-6 : Cycles d'hystérésis enregistrés à 300 K et à 6 K des nanoparticules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. (b) représente le cycle d'hystérésis entre -1 et 1 T.

III.C.1.b. Mesures d'aimantation M_{ZFC} et M_{FC}

Les courbes d'aimantation $M_{\text{ZFC}}\text{-}M_{\text{FC}}$ (Zero Field Cooled - Field Cooled) permettent d'obtenir des informations sur le comportement magnétique de l'échantillon analysé. La branche ZFC est obtenue en refroidissant l'échantillon à partir d'une température où les nanoparticules sont dans un état superparamagnétique et on mesure l'aimantation en augmentant la température sous champ. Dans notre cas, on a fait les mesures entre 300 K et 4.2 K et sous un champ de 10 mT. La branche FC est ensuite obtenue en refroidissant l'échantillon sous le même champ jusqu'à 4 K. Le refroidissement et le réchauffement de l'échantillon ont été effectués à une vitesse de 5 K par minute.

La figure III-7 montre la variation thermique des aimantations M_{FC} et M_{ZFC} de la poudre de maghémite mesurées avec un champ de 10 mT. L'aimantation M_{ZFC} augmente avec la température et atteint une valeur maximale, pour une température qui correspond à la température de blocage moyen (T_B) d'une assemblée de nanoparticules avec une distribution de taille. Au dessus de T_B l'énergie thermique devient prépondérante et l'aimantation décroît selon la loi de Langevin. La température de blocage obtenue est de l'ordre de 64 K pour un diamètre moyen de nanoparticules de 4 nm. Concernant la branche M_{FC} , l'aimantation se superpose à celle de la branche M_{ZFC} jusqu'à la température de blocage et ensuite elle devient quasiment constante. Ce comportement montre qu'en dessous de T_B , les moments magnétiques des nanoparticules sont orientés dans la direction du champ appliqué.

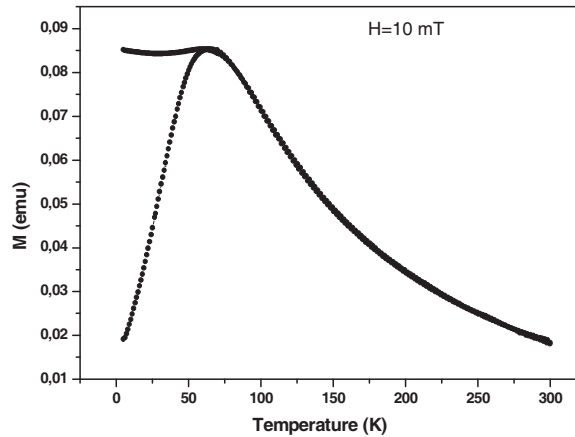


Figure III-7 : Variation thermique des aimantations M_{ZFC} et M_{ZC} mesurées à 10 mT pour la poudre de maghémite.

(1) Propriétés magnétiques de l'échantillon Floc

La figure III-8 montre la variation thermique des aimantations M_{FC} et M_{ZFC} de l'échantillon constitué d'agrégats mesurée avec un champ de 10 mT. On remarque que la courbe M_{ZFC} présente un pic plus large que celui observé dans le cas des nanoparticules, ce qui montre l'existence d'une large distribution de la taille conduisant à une distribution de la température de blocage. La température de blocage moyen est définie comme le maximum de la courbe M_{ZFC} et est de l'ordre de 70 K. Etant donné que cette valeur est supérieure à celle des nanoparticules (64 K), cela montre que la taille moyenne des particules dans l'échantillon Floc est supérieure à celle des nanoparticules. De plus on observe que dans le cas de l'échantillon Floc, les deux courbes M_{ZFC} et M_{FC} se séparent à partir de 275 K (voir insert de la figure III-9). Cette température représente qui la température de blocage des particules les plus grosses, est définie comme la température d'irréversibilité (T_{irr}). On peut noter que l'écart entre les deux courbes augmente au fur et mesure que la température diminue et l'aimantation M_{FC} atteint une valeur constante en dessous de T_B . Cela montre que l'échantillon floculé est polydisperse et possède une énergie d'anisotropie relativement faible devant l'énergie magnétique issue du champ appliqué.

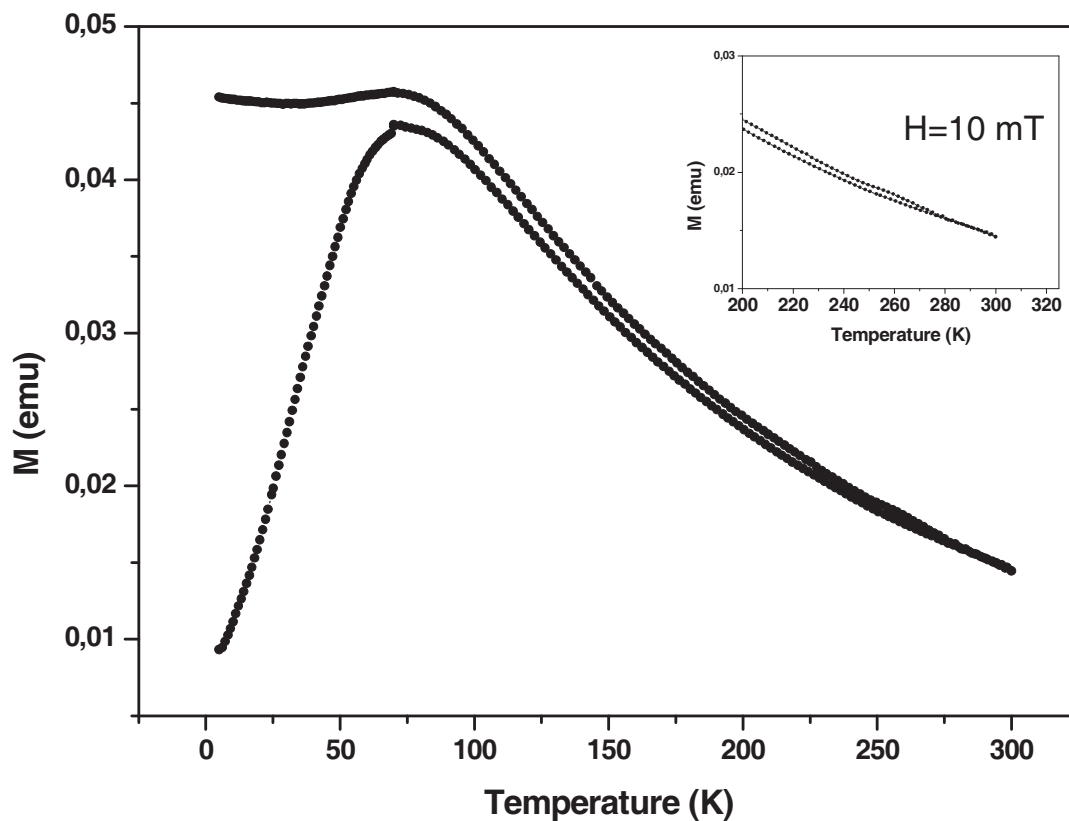


Figure III-8 : Variation thermique des aimantations M_{ZFC} et M_{ZC} mesurées à 10 mT pour l'échantillon Flocc.

(2) Etude des interactions magnétiques

Pour étudier les interactions entre les nanoparticules dispersées dans la matrice de silice, nous avons suivi l'évolution de la température de blocage moyen en fonction de la concentration en nanoparticules. En effet, cette température est liée à la fois à la distribution de taille et aux interactions magnétiques entre les particules. Comme les nanocomposites sont constitués de nanoparticules issues du même ferrofluide, on peut admettre qu'elles aient la même distribution de taille quelles que soient leurs concentrations dans les nanocomposites. Par conséquent, une différence de température de blocage entre deux nanocomposites de différentes concentrations peut être interprétée comme la conséquence des interactions magnétiques.

La figure III-9-a montre les variations thermiques de l'aimantation M_{ZFC} et M_{FC} en fonction de la concentration ρ_r , $\rho_r = 1$ représente la poudre de maghémite. Sur cette figure, on remarque que la température de blocage moyen augmente avec la concentration. La figure III-9-b représente l'évolution de cette température en fonction de la concentration ρ_r . La courbe présente un plateau jusqu'à une concentration de 0.7 et ensuite évolue de façon exponentielle en fonction de la concentration. On peut interpréter ce plateau comme une évolution de la température de blocage moyen pour les nanoparticules isolées. A partir de ρ_r de l'ordre de 0.7, les particules ne sont plus magnétiquement isolées et leurs températures de blocage augmentent avec l'intensité des interactions.

La variation thermique de M_{FC} pour les températures inférieures à T_B change aussi avec la concentration. En effet, pour des fortes concentrations ($\rho_r \geq 0.94$), M_{FC} atteint la saturation en dessous de T_B . Cette saturation est due à l'alignement des moments magnétiques dans la direction du champ appliqué. Pour les faibles concentrations, l'aimantation M_{FC} augmente mais sans atteindre la saturation. Cela veut dire que dans les nanoparticules isolées, la valeur du champ appliqué (10 mT) n'est pas suffisante pour vaincre l'anisotropie magnétique de chaque particule.

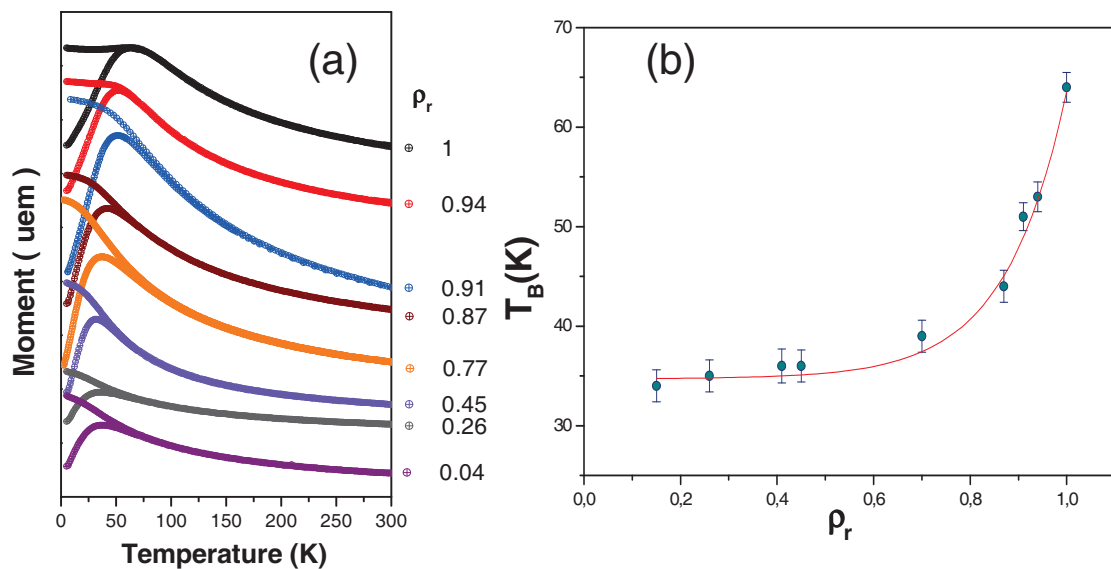


Figure III-9 : (a) -Variation thermique des aimantations M_{ZFC} et M_{ZC} mesurées à 10 mT pour différents nanocomposites.

(b)- Variation de la température de blocage en fonction de la concentration.

III.C.2. Etudes par spectrométrie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer est sensible à la fluctuation de l'aimantation des nanoparticules due à la relaxation superparamagnétique. Pour une assemblée de nanoparticules, l'observation de ce processus de relaxation va dépendre de la température, de la distribution de taille et de l'intensité des interactions entre les particules. Pour un échantillon donné, un enregistrement de spectres Mössbauer à différentes températures permet d'étudier la relaxation superparamagnétique via l'analyse de la forme des spectres. En effet, en commençant la mesure à une température suffisamment élevée où toutes les nanoparticules sont dans l'état superparamagnétique, le spectre se présente sous la forme d'un doublet quadripolaire. Au fur et à mesure que la température diminue, celui-ci disparaît au profit d'une distribution de sextuplets dont les valeurs du champ hyperfin sont liées à la distribution de taille et/ou aux intensités des interactions.

Pour étudier les interactions entre les nanoparticules dispersées dans la matrice de silice, nous avons réalisé une étude Mössbauer en fonction de la température afin d'étudier la variation de la composante magnétique en fonction de la concentration.

La figure III-10 montre les spectres Mössbauer des nanocomposites $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ enregistrés à température ambiante. La forme des spectres à température ambiante est un doublet quadripolaire quelle que soit la concentration. Ce doublet quadripolaire traduit la présence de fluctuations superparamagnétiques des moments magnétiques des nanoparticules sous l'influence de l'agitation thermique. Tous les spectres ont été donc ajustés par un doublet quadripolaire et les paramètres hyperfins obtenus sont caractéristiques d'un état Fe^{3+} : $\delta = 0.37 \pm 0.01$ mm/s, $\text{SQ} = 0.69 \pm 0.03$ mm/s et $\Gamma = 0.62 \pm 0.02$ mm/s. Cela confirme que les nanocomposites sont constitués de nanoparticules de maghémite de même distribution de taille.

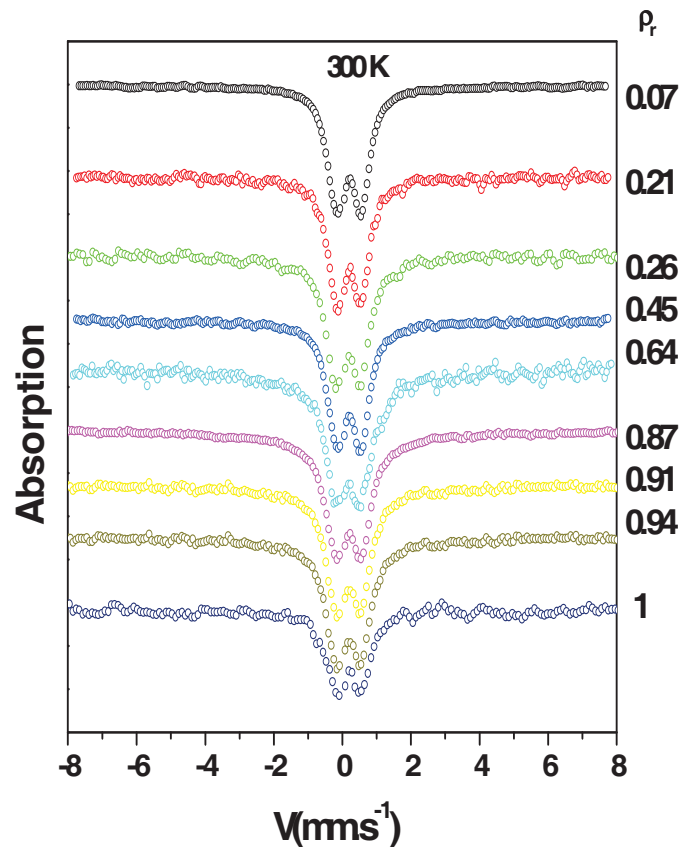


Figure III-10 : Spectres Mössbauer de différents nanocomposites à 300 K.

Pour étudier la relaxation superparamagnétique, nous avons enregistré des spectres Mössbauer à basse température. La figure III-11 présente les spectres enregistrés à 77 K en fonction de la concentration en nanoparticules. A 77 K, les spectres obtenus sont constitués d'une composante paramagnétique et d'une composante magnétique révélée par la présence de sextuplets à raies larges. La composante paramagnétique traduit le comportement superparamagnétique d'une proportion de nanoparticules de petites tailles, alors que la composante magnétique correspond aux nanoparticules de plus grandes tailles qui subissent un ralentissement progressif des fluctuations superparamagnétiques des moments magnétiques. L'évolution de la forme des spectres montre que la proportion de la composante magnétique augmente avec la concentration en nanoparticules.

Pour ajuster chaque spectre, nous avons utilisé un modèle constitué d'un doublet quadripolaire et d'une distribution de sextuplets. Dans cette distribution, la valeur du

déplacement isomérique est affinée, mais identique pour toutes les composantes, la valeur du déplacement quadripolaire est fixée à 0 et le champ hyperfin varie de façon discrète. La figure III-11-b, montre un exemple d'ajustement pour les nanocomposites $\rho_r = 0.07$ et 0.94 et le tableau III-3 présente les valeurs des paramètres hyperfins obtenus par l'ajustement pour différents nanocomposites. Concernant la composante magnétique, les valeurs correspondent aux valeurs moyennes des paramètres hyperfins. On peut noter que la valeur du champ hyperfin moyen et la proportion de la composante magnétique augmentent avec la concentration en nanoparticules. Pour des nanoparticules de même distribution de taille, on peut interpréter ce résultat comme un effet de l'interaction entre les nanoparticules. L'évolution de la proportion de la composante magnétique en fonction de la concentration permet donc d'apprécier l'intensité des interactions entre particules dans les nanocomposites. La figure III-12 montre l'évolution de la proportion de la composante magnétique en fonction de la concentration issue de l'analyse des spectres enregistrés à 77 K. Cette évolution est similaire à celle observée dans le cas de la température de blocage obtenue par mesure d'aimantation M_{ZFC} avec un plateau jusqu'à $\rho_r = 0.7$ et une croissance exponentielle lorsque la concentration augmente.

La comparaison entre ces deux résultats montre que la température de blocage et l'existence de la phase magnétique résultent de la même cause à savoir la distribution de taille et les interactions entre les nanoparticules. Dans les nanocomposites constitués de nanoparticules de même taille, leur évolution en fonction de la concentration est un effet de l'interaction entre les nanoparticules.

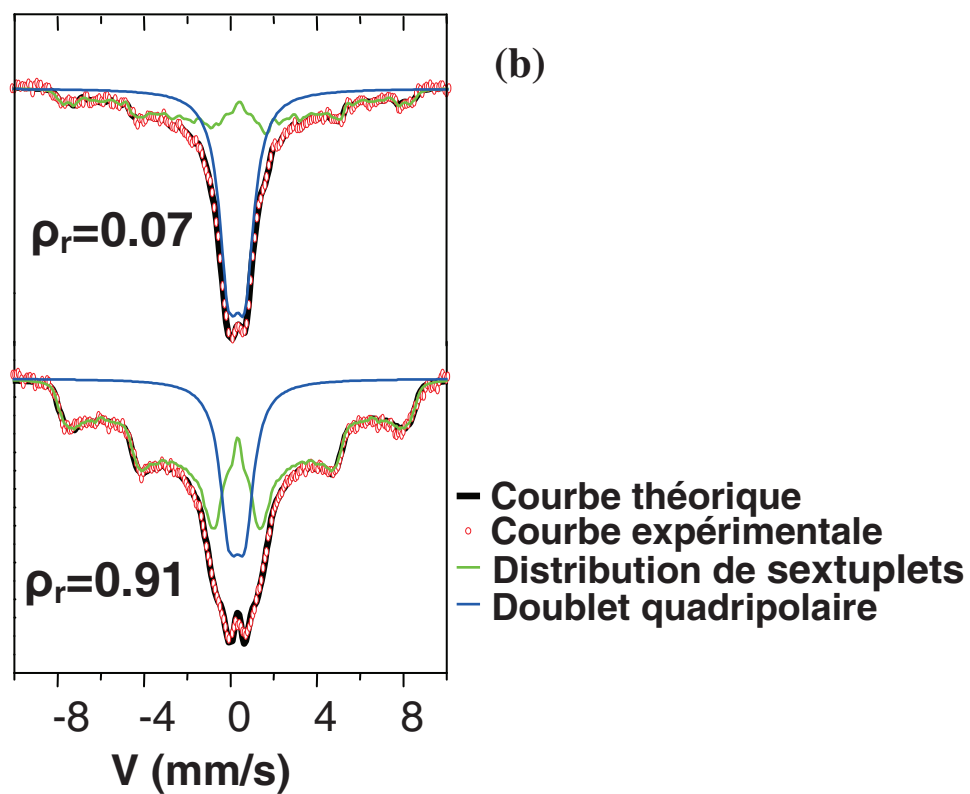
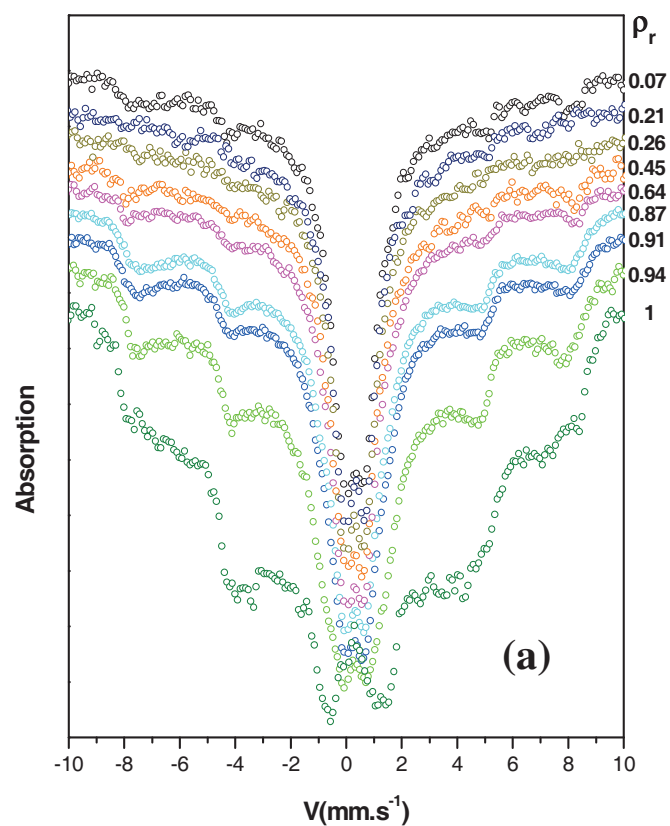


Figure III-11 : a- Les spectres Mössbauer de différents nanocomposites à 77 K.

b- Modèle de fit pour les nanocomposites $\rho_r = 0.94$ et 0.07 .

Echantillon	Composantes	δ (mm/s)	SQ / 2ε (mm/s)	ΔB_{hyp} (T)	$\langle B_{\text{hyp}} \rangle$ (T)	%
$\rho_r = 0.07$	Paramagnétique	0.38	0.59	/	/	57
	Magnétique	0.41	0	33-9	20	43
$\rho_r = 0.21$	Paramagnétique	0.41	0.53	/	/	56
	Magnétique	0.42	0	33-7.5	20.9	44
$\rho_r = 0.26$	Paramagnétique	0.42	0.48	/	/	57
	Magnétique	0.44	0	36-6	21	43
$\rho_r = 0.45$	Paramagnétique	0.43	0.47	/	/	54
	Magnétique	0.44	0	39-7.5	21.5	46
$\rho_r = 0.64$	Paramagnétique	0.43	0.38	/	/	51
	Magnétique	0.45	0	42-6	21.5	49
$\rho_r = 0.87$	Paramagnétique	0.44	0.38	/	/	42
	Magnétique	0.44	0	46.5-6	22.6	58
$\rho_r = 0.91$	Paramagnétique	0.46	0.37	/	/	35
	Magnétique	0.45	0	50.5-6	22.8	65
$\rho_r = 0.94$	Paramagnétique	0.47	0.36	/	/	32
	Magnétique	0.46	0	52-4.5	23.4	68
$\rho_r = 1$	Paramagnétique	0.48	0.27	/	/	7
	Magnétique	0.47	0	52-4.5	27.7	93

$\langle B_{\text{hyp}} \rangle$ est le champ hyperfin moyen, ΔB_{hyp} représente la variation discrète du champ hyperfin avec un pas 1.5 T et % est la proportion de chaque composante.

Tableau III-3 : Paramètres déduits de l'analyse des spectres Mössbauer des nanocomposites à 77 K.

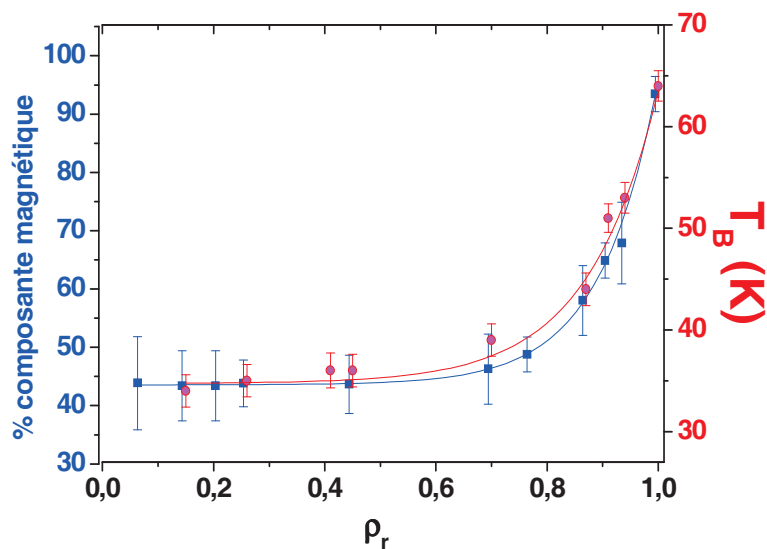


Figure III-12 : Variation en fonction de la concentration de l'aire de la composante magnétique à 77 K et de la température de blocage T_B (ZFC).

Les spectres Mössbauer des nanocomposites enregistrés à 4.2 K montrent que toutes les nanoparticules sont dans un état bloqué. La figure III-13 montre deux exemples de spectres obtenus pour le nanocomposite ($\rho_r = 0.26$) et la poudre de maghémite. L'ajustement de ces deux spectres avec une composante magnétique déduite à partir d'une distribution de champ hyperfin. La valeur moyenne du champ hyperfin obtenue est de l'ordre de 51 T pour les deux échantillons.

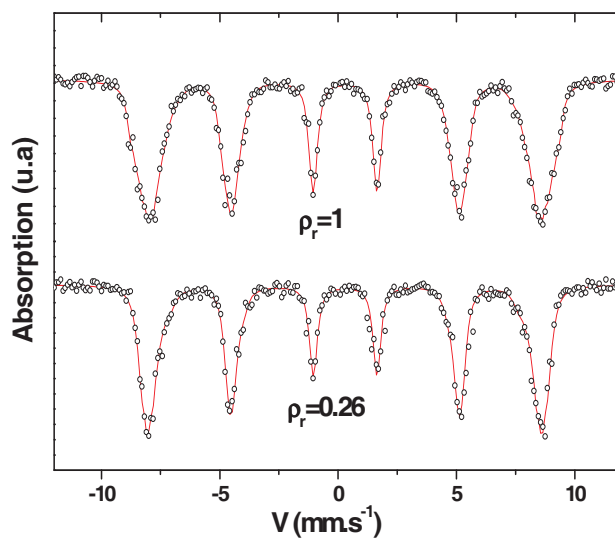


Figure III-13 : Les spectres Mössbauer du nanocomposite $\rho_r = 0.26$ et la poudre de maghémite à 4.2 K.

Compte tenu des conclusions apportées par l'étude de la variation de la proportion de la composante magnétique et de la température de blocage $T_B(\text{ZFC})$ en fonction de la concentration qui montre l'existence d'interactions entre nanoparticules, nous avons réalisé une étude en fonction de la température pour calculer la température de blocage $T_B(\text{Möss})$. Nous avons étudié quatre échantillons représentatifs de nos systèmes. Un échantillon à faible concentration $\rho_r = 0.26$, un échantillon à forte concentration $\rho_r = 0.95$ et deux échantillons étalons : une poudre de maghémite $\rho_r = 1$ et un l'échantillon Floc proche de l'état massif.

III.C.2.a. Spectres en température

(1) Méthode d'analyse des spectres

Les spectres à 300 K et ceux qui ne présentent pas de composante magnétique sont affinés respectivement par un doublet quadripolaire. Les spectres à 4 K sont affinés par un sextuplet magnétique. Tous les autres spectres enregistrés entre ces deux températures sont simulés à l'aide d'un doublet quadripolaire accompagné d'une distribution de champ hyperfin B_{hyp} . Pour affiner ces spectres, nous avons utilisé un doublet et une distribution de sextuplets. Dans cette distribution et à une température donnée, la valeur du déplacement isomérique est ajustée mais identique pour toutes les composantes, la valeur du déplacement quadripolaire est fixée à 0 et le champ hyperfin varie de façon discrète. Dans l'échantillon Floc, une proportion d'environ 3% d'hématite a été détectée et elle a été prise en compte en rajoutant un sextuplet magnétique correspondant à cette phase.

(2) Résultats

Les figures III-14-a-b-c-d, montrent les spectres Mössbauer des échantillons ($\rho_r = 0.26$, $\rho_r = 0.94$, poudre de maghémite, Floc) à différentes températures. Dans les quatre échantillons, le spectre à 300 K est typique d'un état superparamagnétique et à 4.2 K c'est un sextuplet quasi-symétrique. La légère dissymétrie résulte des paramètres hyperfins légèrement différents pour les sites octaédriques et tétraédriques. L'évolution des spectres peut se décrire par une composante paramagnétique à laquelle une autre composante magnétique se rajoute et devient de plus en plus importante à fur et à mesure que la température décroît.

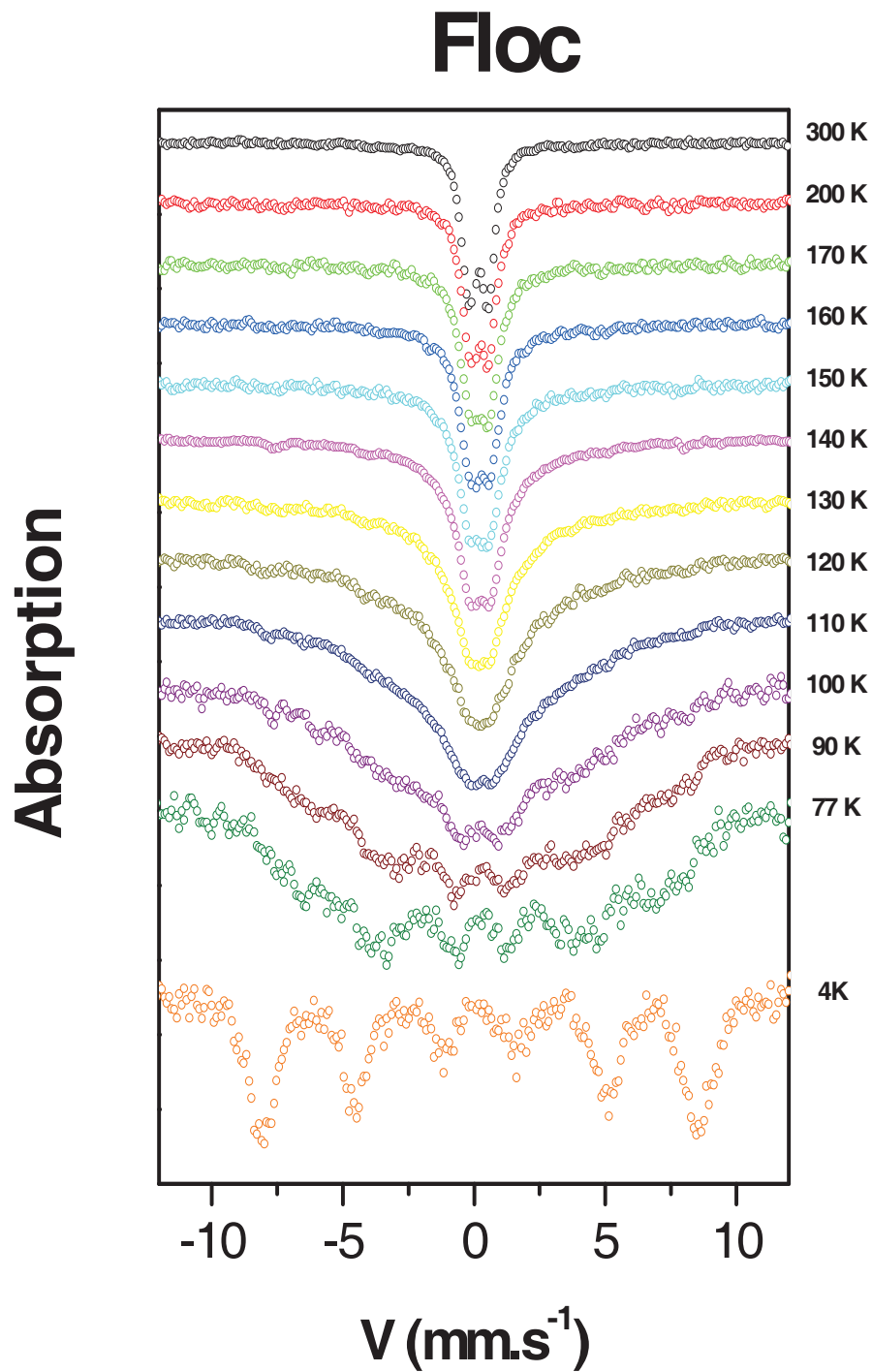


Figure III-14-a : Spectres Mössbauer à différentes températures de l'échantillon Floc.

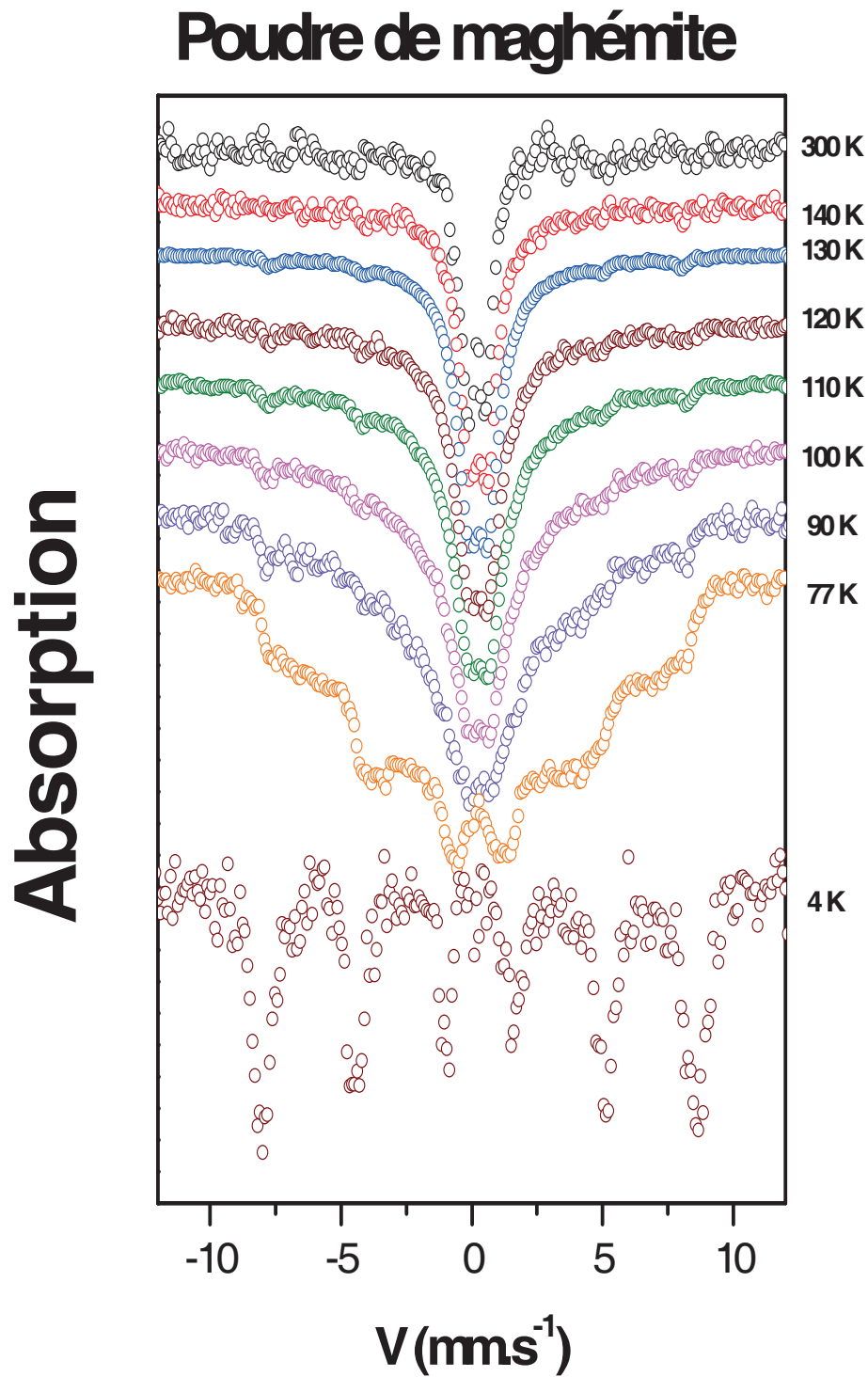


Figure III-14-b : Spectres Mössbauer à différentes températures de la poudre de maghémite.

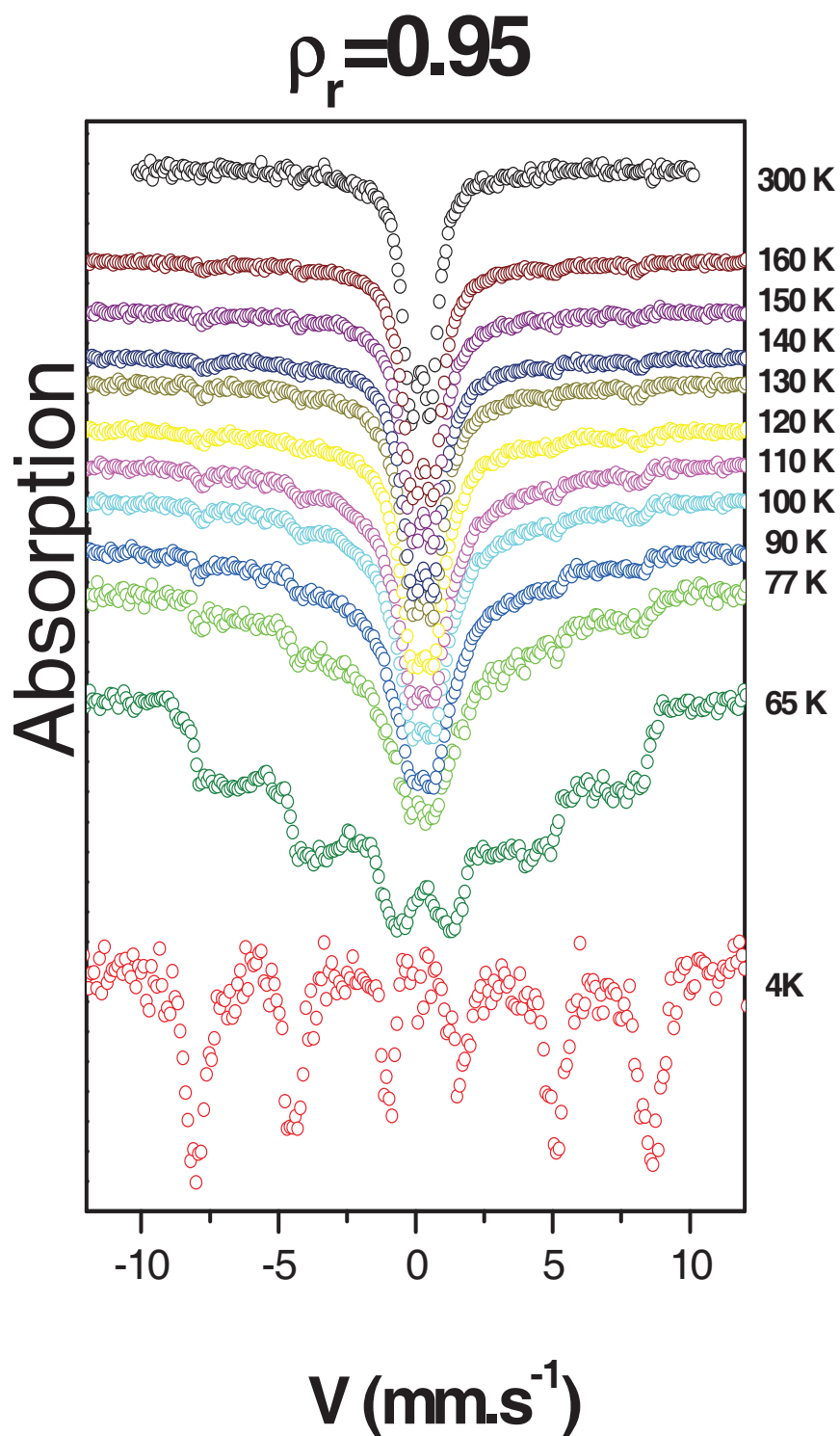


Figure III-14-c : Spectres Mössbauer à différentes températures du nanocomposite $\rho_r = 0.95$.

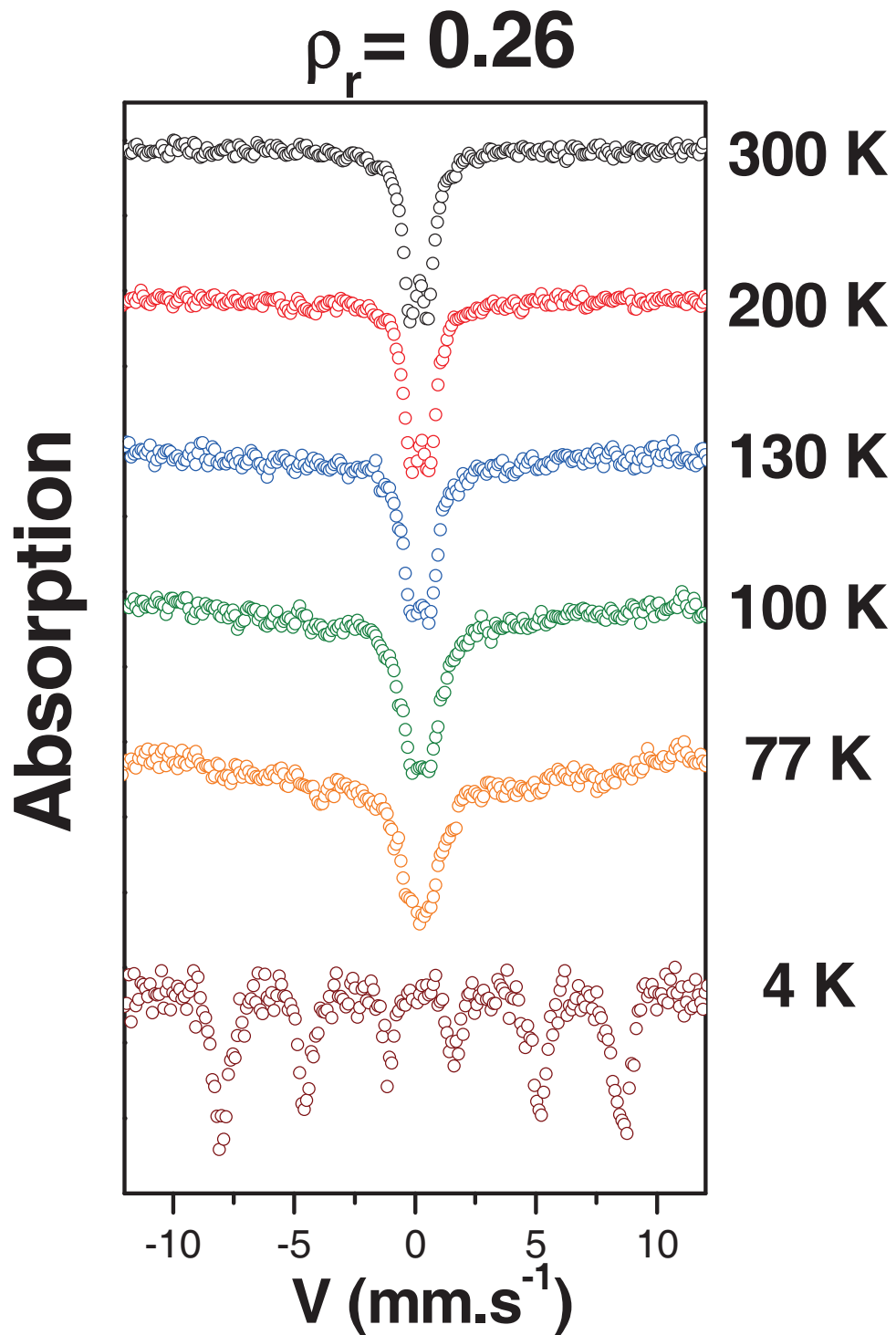


Figure III-14-d : Spectres Mössbauer à différentes températures du nanocomposite $\rho_r = 0.26$.

La comparaison entre les spectres de l'échantillon Floc et l'échantillon de la poudre de nanoparticule de maghémite, montre que la variation thermique est plus rapide pour l'échantillon Floc. Ce comportement suggère un rétrécissement de la distribution des temps de relaxation d'une part sous l'effet d'interaction et d'autre part avec l'augmentation du volume. En effet, la charge électrique de surface étant nulle dans l'échantillon Floc, les particules ne se repoussent plus et deviennent plus proches les unes des autres, ce qui facilite l'agglomération des nanoparticules et aussi l'augmentation des interactions dipolaires. La température de blocage T_B mesurée par spectrométrie Mössbauer pour la poudre de maghémite et l'échantillon Floc est respectivement de l'ordre de 130 K et 160 K.

Les spectres des nanocomposites $\rho_r = 0.26$ et $\rho_r = 0.95$, montrent qu'à une température donnée, le caractère magnétique du spectre est moins marqué pour l'échantillon à faible concentration que pour celui chargé en maghémite. La température de blocage T_B mesurée pour ces deux nanocomposites $\rho_r = 0.26$ et $\rho_r = 0.95$ est respectivement de l'ordre de 65 K et 110 K. Ceci indique bien que les effets de la relaxation des moments sont plus rapides dans le deuxième échantillon et traduisent l'augmentation des interactions liée au rapprochement des nanoparticules.

III.C.2.b. Conclusion

Il est évident que la spectrométrie Mössbauer seule, ne suffit pas pour réaliser une caractérisation raisonnable de la nature des interactions entre les nanoparticules. Néanmoins, elle montre l'existence de fortes interactions dans les nanocomposites chargés en nanoparticules. Des mesures de susceptibilité alternative sont nécessaires pour connaître la nature de ces interactions.

III.C.3. Mesures de l'aimantation alternative

La technique permet d'étudier la réponse de l'aimantation à un champ excitateur alternatif en fonction de la fréquence ν , donc du temps de mesure $\tau_m = 1/\nu$.

Les mesures de l'aimantation alternative à fréquence variable (habituellement dans la gamme de fréquence $10 - 10^4$ Hz, mais qui peut être étendue à basse fréquence jusqu'à 10^{-4} Hz et à haute fréquence jusqu'à 10^8 Hz) représentent un outil très puissant pour étudier les propriétés dynamiques des systèmes. La possibilité d'explorer une très grande fenêtre de temps de mesure, en utilisant la même technique, en changeant juste la fréquence, constitue l'avantage principal de cette technique de mesure. L'application d'un champ magnétique alternatif d'amplitude faible, $H = H_0 \exp(i\omega t)$, ou ω est la fréquence angulaire ($\omega = 2\pi\nu$), permet la mesure de la susceptibilité initiale, $\chi_i = (dM/dH)_{H \rightarrow 0}$, qui correspond aux spins qui peuvent suivre la variation du champ. Comme l'amplitude du champ magnétique est faible, la barrière d'énergie n'est pas beaucoup modifiée, et ainsi on peut aussi estimer en première approximation, l'expression du temps de relaxation en l'absence du champ appliqué.

La variation thermique de la partie réelle M' de l'aimantation alternative M_{alt} est représentée sur la figure III-15 pour les échantillons $\rho_r = 0.26$, $\rho_r = 0.94$, poudre de maghémite et Floc. On remarque qu'à haute température les courbes se superposent, donc M' est indépendante de la fréquence et indique une situation d'équilibre thermodynamique, comme prévue dans l'état superparamagnétique. A basse température, M' dépend de la fréquence, indiquant une situation de non équilibre, comme prévu dans l'état bloqué. Pour chaque courbe, on observe un maximum à la température que l'on définit comme T_{max} . Ce maximum s'arrondit et se déplace vers les basses températures quand la fréquence décroît.

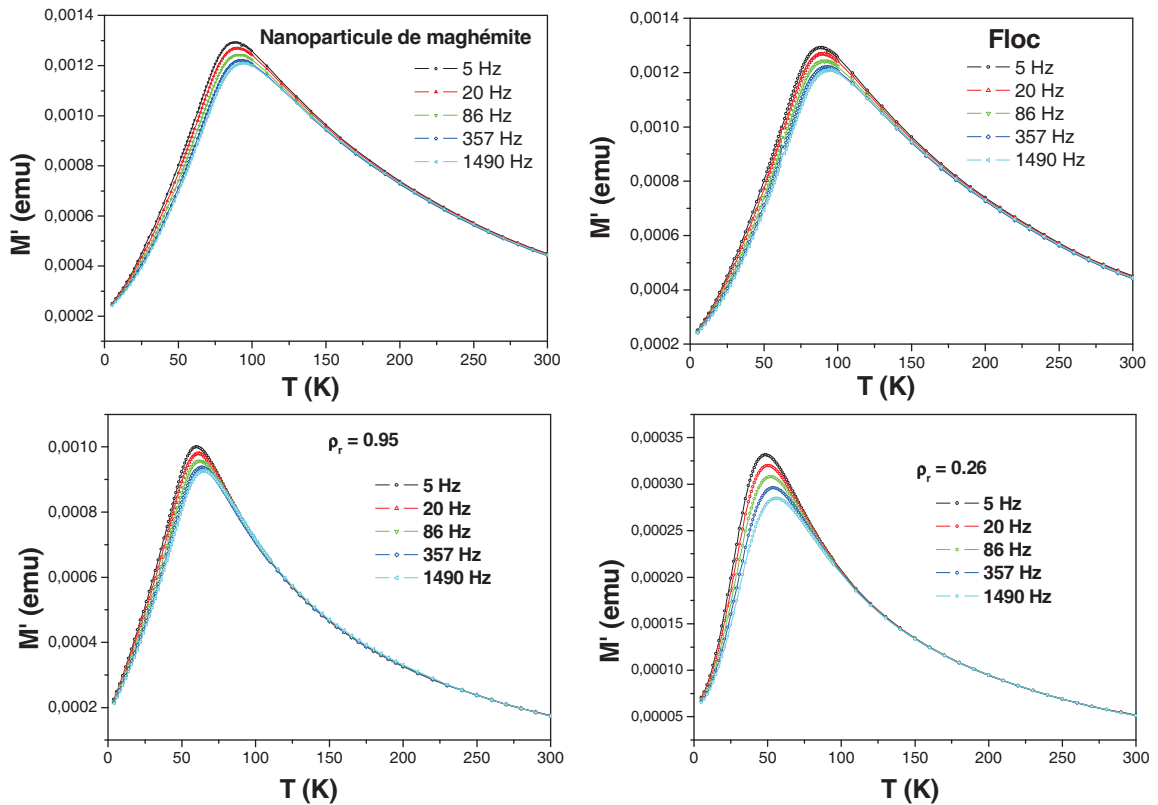


Figure III-15 : Variation de l'aimantation alternative en fonction de la température et de la fréquence du champ appliqué pour les échantillons $\rho_r = 0.26$, $\rho_r = 0.94$, poudre de maghémite et Floc.

Nous avons réalisé une étude de la variation de la température T_{\max} en fonction de la fréquence et donc du temps de mesure pour identifier le mécanisme de relaxation magnétique des nanoparticules. Deux modèles sont possibles : le modèle de relaxation superparamagnétique correspondant aux nanoparticules avec des faibles interactions et le modèle de verres de spin qui reflète l'existence d'une forte interaction entre les nanoparticules. T_{\max} correspondra donc à la température de blocage T_B dans le cas de la relaxation superparamagnétique et à la température de gel T_f dans le cas des verres de spins.

III.C.3.a. Modèle superparamagnétique

Dans le modèle de Néel-Brown où $E_B/K_B T > 2$, le temps de relaxation pour des particules identiques sans interaction s'écrit pour $\tau = \tau_m$:

$$\log(\tau_m) = \log(\tau_0) + \frac{E_B}{k_B T_B} \quad (\text{Eq. III-4})$$

Grâce à l'utilisation de la spectroscopie Mössbauer et de la susceptibilité alternative, on disposera de mesure de T_B pour une large gamme de mesure et donc on pourra tester la validité de ce modèle superparamagnétique.

La figure III-16, représente la variation thermique pour le nanocomposite à faible concentration ($\rho_r = 0.26$). La variation de $\log \tau_m$ en fonction de $1/T_{\max}$ est linéaire, l'affinement donne une valeur de τ_0 de l'ordre de $10^{-13.8 \pm 0.2}$ s, en accord avec le modèle de Néel-Brown. On peut extraire aussi la valeur de la constante d'anisotropie effective à partir de la valeur de E_B/k_B qui est égale à 9.10^5 erg/cm³. Dormann et al.⁸ ont trouvé la même valeur sur des nanoparticules de maghémite isolées et de même taille dispersées dans une matrice d'APV. Dans cette référence, les auteurs ont relevé que la constante d'anisotropie des nanoparticules est très élevée par rapport à la constante d'anisotropie magnétocristalline ($K_u \ll 4.10^4$ erg/cm³) ou par rapport à la constante d'anisotropie magnétostatique $K_{ma} \approx 10^5$ erg/cm³. Dans ces études, les nanoparticules sont considérées comme isolées, la différence entre les constantes d'anisotropie peut s'expliquer par la contribution des atomes de surface.

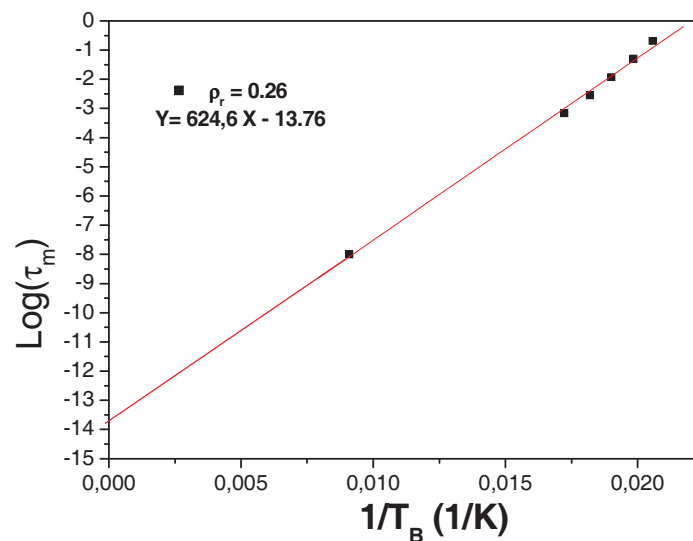


Figure III-16 : Variation thermique du temps de relaxation pour l'échantillon $\rho_r = 0.26$.

La figure III-17 montre la variation thermique du temps de relaxation (τ_m), dans la représentation $\log \tau_m$ en fonction de $1/T_{\max}$, obtenue pour les échantillons ($\rho_r = 0.94$, $\rho_r = 1$ et le Floc). Les points déduits de la spectroscopie Mössbauer pour lesquels $\tau_m = 10^{-8}$ s, sont également représentés. On remarque que pour les trois échantillons, la variation de τ_m en

fonction de $1/T_B$ n'est pas linéaire et par conséquent le comportement magnétique des nanoparticules est différent de celui décrit par le modèle de Néel-Brown. Néanmoins, on peut noter que le temps τ_m décroît avec $1/T_B$. Dans les systèmes de type verres de spin, le temps de mesure connaît un ralentissement selon une loi de puissance.

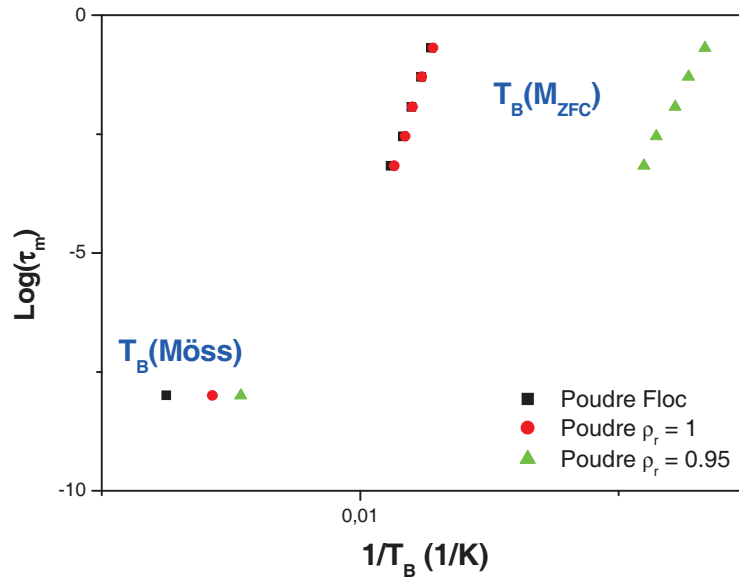


Figure III-17 : Variation thermique du temps de relaxation pour les échantillons : $\rho_r = 0.94$, $\rho_r = 1$ et Flocc.

III.C.3.b. Modèle des verres de spins

Dans le cas des verres de spin, le ralentissement critique du temps de mesure est vérifié par l'analyse dynamique selon une loi de puissance⁹⁻¹¹ :

$$\tau = \tau_0 \left(\frac{T_g}{T_f - T_g} \right)^{zv} \quad (\text{Eq. III-5})$$

où T_f représente la température de gel (Température de blocage dans le cas d'une relaxation superparamagnétique) et T_g représente la température de la transition de verre de spin. L'exposant dépend de la loi qui gouverne la transition de phase¹², τ étant relié à la longueur de corrélation ξ suivant $\tau \sim \xi^z$ et ξ divergeant avec la température suivant $\xi \sim [T_g/(T_f - T_g)]^v$. Les valeurs de l'exposant zv sont telles que : $7 \leq zv \leq 8$.

Ainsi dans le but de vérifier si le temps de relaxation dans la poudre représente un ralentissement, on a fait une analyse dynamique selon la loi de puissance. Les résultats de cette analyse sont représentés dans la figure III-18, où on a représenté la variation de $\log \tau_m$ en fonction de $\log T_g/(T_{\max}-T_g)$ pour les trois échantillons.

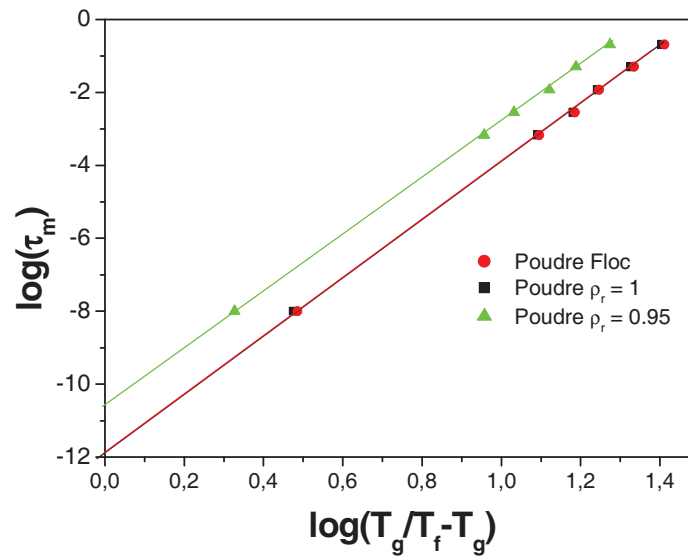


Figure III-18 : Variation thermique du temps de relaxation suivant une loi de puissance pour les échantillons : $\rho_r = 0.94$, $\rho_r = 1$ et Floc.

Pour trouver les valeurs des paramètres T_g , τ_0 et l'exposant $z\nu$, nous avons réalisé un programme sous Matlab pour ajuster les valeurs expérimentales (τ_m en fonction de T_f) selon une loi de puissance (Eq. III-5). Les résultats de ces ajustements sont représentés dans le tableau III-4 et la figure III-19 présente l'évolution de $\log(\tau_m)$ en fonction de $\log T_g/(T_f - T_g)$.

Echantillon	τ_0 (s)	T_g (K)	$z\nu$
Floc	$10^{-11.9 \pm 0.2}$	70.6 ± 0.3	$7,99 \pm 0.02$
$\rho_r = 1$	$10^{-11.8 \pm 0.2}$	70.4 ± 0.3	$7,91 \pm 0.02$
$\rho_r = 0.95$	$10^{-11.7 \pm 0.2}$	46.9 ± 0.3	$7,82 \pm 0.02$

Tableau III-4 : Paramètres d'ajustement de la loi de puissance pour les échantillons $\rho_r = 0.94$, $\rho_r = 1$ et Floc.

La valeur de τ_0 est pratiquement la même pour les trois échantillons. Les valeurs de l'exposant z_0 sont similaires à celles rapportées par Ficher et al.⁹ pour les verres de spin. Ceci confirme donc que, dans le cas de ces trois échantillons, on a un régime dynamique homogène, caractérisé par un gel collectif des moments des particules, analogue au gel des spins dans les verres de spin présentant une transition de phase. Pour les nanocomposites de fortes concentrations, la température maximale de la courbe $M_{FC}(T_{max})$ n'est plus une température de blocage, mais plutôt une température de gel (T_f).

III.C.3.c. Conclusion

Les études de l'aimantation alternative montrent que dans nos systèmes de nanoparticules étudiées, ils existent deux régimes dynamiques en fonction de la concentration :

- un régime superparamagnétique pur pour les échantillons à faible concentration, où les interactions sont négligeables. Pour ces systèmes, les propriétés dynamiques sont bien décrites par le modèle de Néel-Brown.
 - dans le cas des échantillons à fortes concentrations, où les interactions sont fortes, la variation de T_{\max} en fonction de la fréquence est en accord avec un ralentissement critique du temps de relaxation, indiquant ainsi, un processus dynamique homogène, c'est-à-dire un gel collectif des moments de la particule, similaire au gel des verres de spins présentant une transition de phase.
-

III.D. L'étude des transitions de phase

III.D.1. L'effet de l'irradiation Laser

Nous avons montré dans les chapitres précédents qu'un laser de quelques milliwatts de puissance peut facilement provoquer des transitions de phase sur des nanoparticules de γ -Fe₂O₃ en raison d'un effet de chauffage très localisé. Par ailleurs, d'autres études montrent que le confinement des nanoparticules dans une matrice permet de les stabiliser et de retarder d'éventuelles modifications structurales.

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet de la puissance laser sur les nanoparticules de maghémite isolées dans une matrice de silice amorphe. Nous avons observé qu'à faible puissance laser (1 mW), des modifications structurales pouvaient apparaître et en augmentant l'irradiation, la maghémite se transforme en hématite. Cette transformation est accompagnée par une croissance progressive de la taille des particules.

Dans le chapitre I, nous avons rappelé que la maghémite (γ -Fe₂O₃) est un oxyde de fer métastable qui se transforme en hématite (α -Fe₂O₃) dans l'intervalle de température 300-600 ° C.^{13,14}

Les spectres Raman des nanocomposites γ -Fe₂O₃/SiO₂ avec différentes fractions massique ρ_r (0.95, 0.70, 0.45 et 0.26) sont présentés sur la Figure III-19 en fonction de la puissance laser. Comme on peut le remarquer, la puissance laser nécessaire pour la transformation de la maghémite en hématite n'est pas la même pour tous les échantillons; elle dépend de la concentration ρ_r , le comportement de l'échantillon $\rho_r=0.95$ reste très similaire à celui de la maghémite pure étudiée précédemment. En revanche, pour des fractions massiques plus faibles, le comportement diffère énormément. En effet, pour des fractions massiques inférieures à 0.26, l'analyse des spectres Raman montre que jusqu'à une puissance laser de 600 mW, aucun mode de vibration de l'hématite n'est observé. Ce changement de comportement entre les basses concentrations ($\rho_r < 0.45$) et les fortes concentrations ($\rho_r > 0.45$) est dû à l'influence de SiO₂ sur la stabilité structurale des nanoparticules de maghémite.

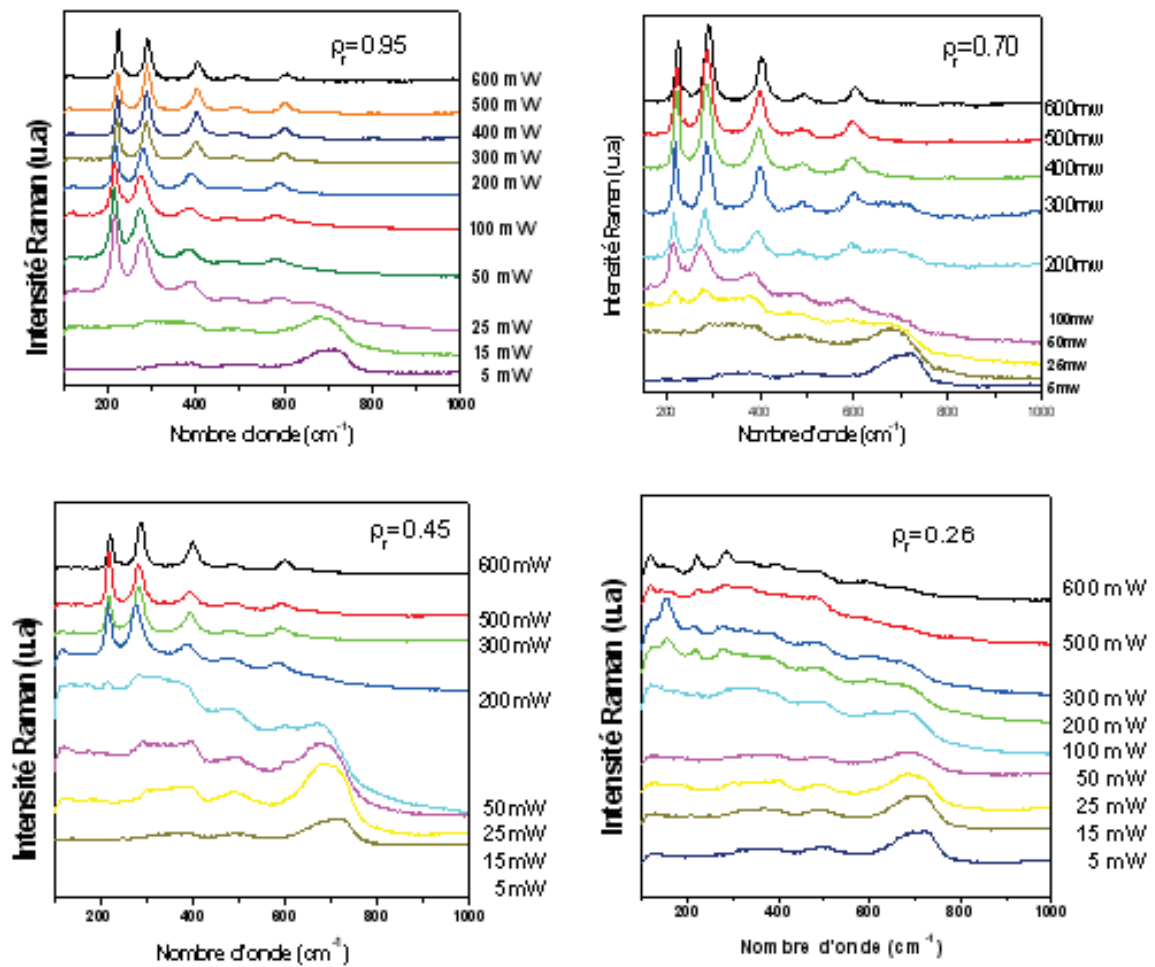


Figure III-19 : Spectres Raman de différents nanocomposites en fonction de la puissance laser.

III.D.1.a. Analyse des spectres Raman

Dans le cas des fortes concentrations ρ_r , les nanoparticules transitent de la phase γ à la phase α entre 15 et 30 mW. Quand la puissance laser augmente, les largeurs des modes de vibration s'affinent, entraînant ainsi une cristallisation complète de l'hématite dans une phase polycristalline.

Dans le cas des nanocomposites de faibles concentrations, la maghémite peut être observée jusqu'à une puissance de 300 mW, puis à une puissance laser plus élevée, les spectres sont difficiles à exploiter, car on a une succession de plusieurs bandes qui sont extrêmement larges. En effet, quand on augmente la puissance laser, des nouvelles bandes Raman (119, 160, 220, 240, 285, 310, 400, 428, 485, 598, 659 et 800 cm^{-1}) apparaissent. Ces modes de vibrations n'ont pas été clairement identifiés et pourraient être caractéristiques de plusieurs phases d'oxyde de fer Fe_2O_3 . Bien que certains modes puissent être attribués à la phase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^{15,16}, il est néanmoins très difficile de le confirmer de façon catégorique puisque les transitions de phase par effet laser sont localisées sur un petit volume et non sur la totalité de l'échantillon, ce qui rend impossible l'utilisation d'une autre méthode de caractérisation, telle que la diffraction des Rayons X. Toutefois, comme $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est considérée comme une phase intermédiaire entre la maghémite et l'hématite¹⁷⁻²¹ et que l'effet engendré par l'irradiation laser est un effet purement thermique, on pourra supposer que la phase obtenue pour les nanocomposites de faibles concentrations et irradiés est bien la phase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Dans le prochain paragraphe, nous allons présenter des études de ces nanocomposites en fonction des traitements thermiques pour confirmer ou non l'obtention de cette phase.

Afin d'étudier les phénomènes physiques qui entrent en jeu lors des transitions de phase en fonction de la concentration ρ_r , nous avons utilisé les trois méthodes décrites dans le chapitre II²² : (i) l'évolution de la fréquence des modes de vibration de fortes intensités de la phase hématite en fonction à la fois de la concentration et de la puissance laser, (ii) une analyse de l'intensité de la ligne de base entre deux lignes de référence $I(L_{\text{MIN}})$ et $I(L_{\text{MAX}})$ centrées à 340 cm^{-1} et 850 cm^{-1} et (iii) l'évolution de la largeur de modes de vibration de l'hématite A_1 ($\sim 225 \text{ cm}^{-1}$) et $2E_g$ ($\sim 290 \text{ cm}^{-1}$) en fonction de la puissance et la concentration .

III.D.1.b. Evolution de $I(L_{MIN}) - I(L_{MAX})$.

L'étude réalisée sur la poudre de maghémite sous irradiation laser a montré que l'évolution de l'intensité ($I(L_{MIN}) - I(L_{MAX})$) en fonction de la puissance laser est directement liée aux modifications structurale et morphologique des nanoparticules de maghémite.

La figure III-20 montre l'évolution de ($I(L_{MIN}) - I(L_{MAX})$) pour les nanocomposites à différentes concentration en fonction de la puissance du laser. Nous avons montré (dans le deuxième chapitre) que le maximum de la courbe est attribué à la transition de phase de la maghémite vers la phase hématite. Pour des concentrations ρ_r allant de 0.95 à 0.45, ce maximum se déplace vers des valeurs de puissance laser de plus en plus élevées. Ce déplacement, associé au ralentissement de la transition vers l'hématite montre l'effet engendré par la dispersion des nanoparticules de maghémite dans la matrice de silice. Dès que la transition structurale a été initiée, les valeurs de ($I(L_{MIN}) - I(L_{MAX})$) connaissent une chute plus marquée dans les nanocomposites concentrés; cet effet ne peut s'expliquer que par la distance entre les particules. En effet, il faut une énergie plus importante lorsque les nanoparticules sont isolées pour initier le processus de croissance des particules jusqu'à la polycristallisation complète de la phase hématite.

Pour les concentrations ρ_r inférieures à 0.26, on observe uniquement une légère augmentation de ($I(L_{MIN}) - I(L_{MAX})$) avec la puissance laser suggérant que les nanoparticules sont plus stables et subissent de faibles modifications structurales. Cette faible augmentation d'intensité, suivie par une très légère diminution des valeurs ($I(L_{MIN}) - I(L_{MAX})$) entre 500 et 600 mW, montre bien l'existence d'un mécanisme lent de polycristallisation.

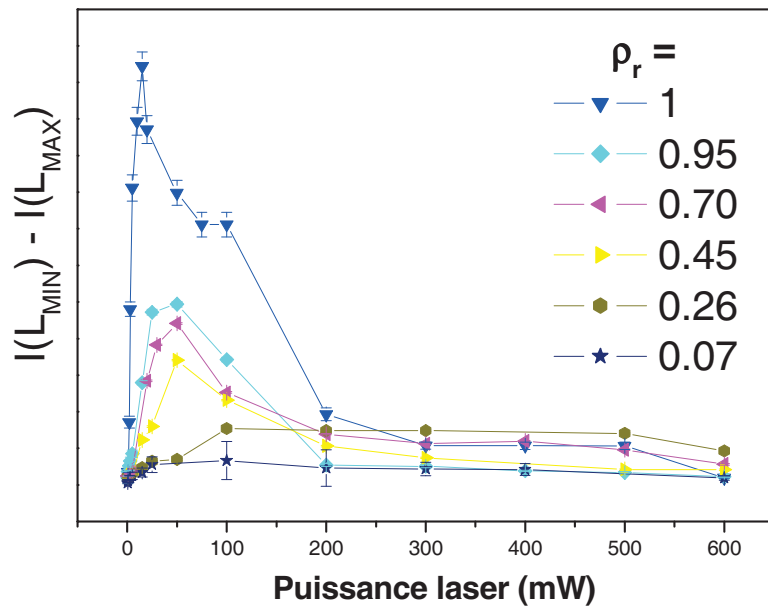


Figure III-20 : Evolution de l'intensité ($I(L_{\text{MIN}}) - I(L_{\text{MAX}})$) pour les nanocomposites à différentes concentration en fonction de la puissance laser.

L'analyse du profil de l'intensité ($I(L_{\text{MIN}}) - I(L_{\text{MAX}})$) permet de montrer que les transitions de phase dans les nanocomposites sont gouvernées par plusieurs paramètres liés à la fois à la concentration et à la matrice de silice. Dans notre cas les nanoparticules de maghémite sont entourées atome d'oxygène provenant de la matrice poreuse de silice, ces nanoparticules peuvent sous irradiation laser subir des transitions de la phase maghémite vers d'autres phases d'oxyde de fer. Ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés par Chanéac et al.²⁶ puisqu'ils ont montré que, des transitions vers la phase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est possible pour des nanoparticules de maghémite dispersées dans de la silice avec de faibles concentrations en maghémite et traités thermiquement.

III.D.1.c. Evolution de la largeur et de la fréquence des modes de vibration

La figure II-21 représente la variation du nombre d'onde et de la largeur à mi-hauteur des modes A_1 et $2E_g$ en fonction de la puissance laser pour les trois nanocomposites $\rho_r = 0.95, 0.70$ et 0.45 . Comme dans le cas de la poudre de maghémite, on remarque l'existence pour les nanocomposites $\rho_r = 0.95$ et 0.70 de quatre zones. Les largeurs des raies restent toujours plus élevées que celles observées pour la poudre de maghémite et les nombres d'ondes des modes étudiés sont à des valeurs plus faibles que dans la poudre. Ce comportement montre bien qu'à une puissance laser donnée, les nanoparticules dans la poudre sont mieux cristallisées et de tailles plus grandes.

Pour le nanocomposite $\rho_r = 0,45$, nous n'observons pas la première zone où le nombre d'onde baisse et la largeur à mi-hauteur augmente. A partir de 100 mW nous observons un déplacement des modes de vibration vers les hauts nombres d'onde, et une baisse des largeurs des raies jusqu'à 600 mW. Les nanoparticules ne subissent donc que des effets de contraintes et une réorganisation structurale et suggère que la transition de phase ne débute que lorsque la matrice de silice se transforme à 100 mW permettant ainsi la diffusion des atomes de fer et donc une augmentation de la taille des nanoparticules.

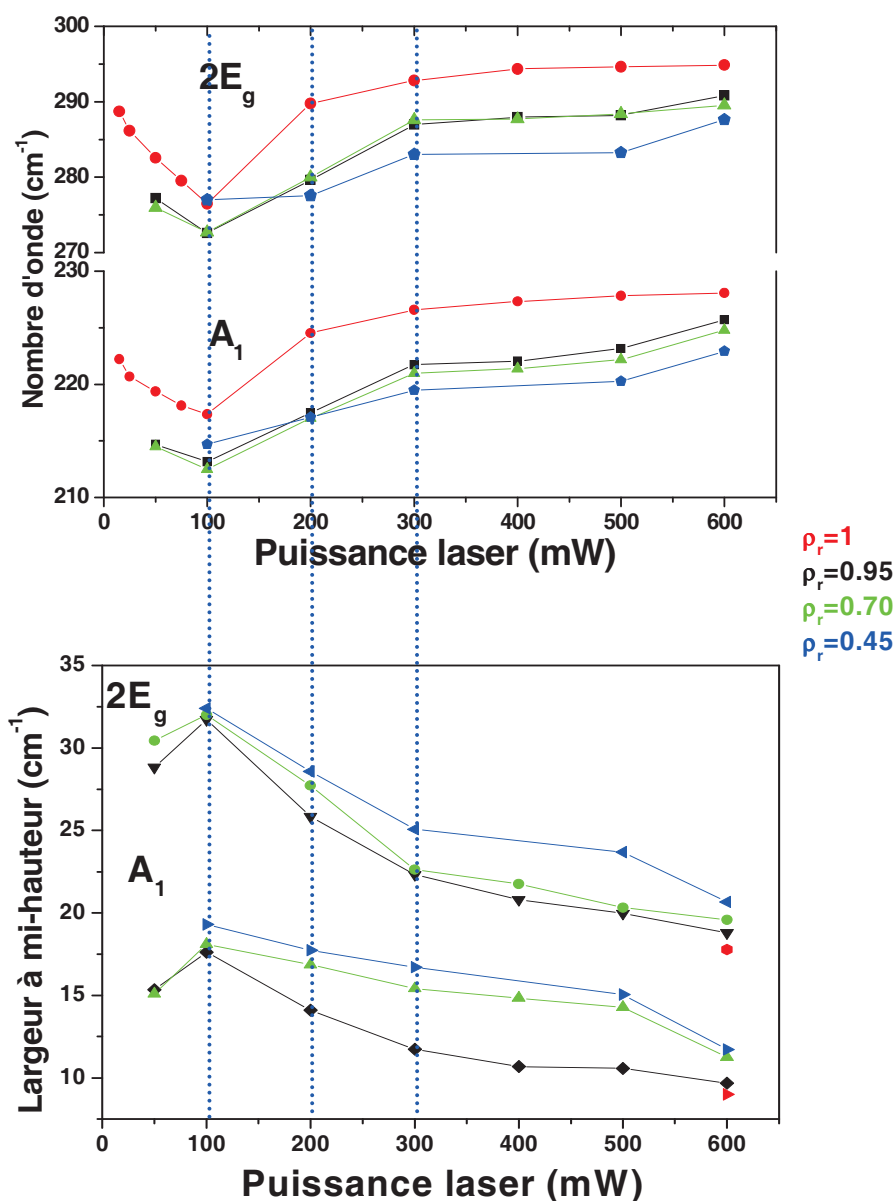


Figure III-21 : Evolution de la fréquence et de la largeur à mi-hauteur des modes de vibration A_1 et $2E_g$ des trois nanocomposites $\rho_r = 1$, $\rho_r = 0.95$, $\rho_r = 0.70$ et $\rho_r = 0.45$ en fonction de la puissance laser.

III.D.1.d. Conclusion

Grâce à ces trois méthodes d'analyse, nous avons pu construire un diagramme de phase en fonction d'une part de la fraction massique ρ_r et d'autre part de la puissance laser utilisée. La figure III-22 représente ce diagramme de phase. La séparation des phases a été effectuée par la détection des modes de vibration en corrélation avec les conclusions obtenues par les trois méthodes d'analyse. La première transition (ligne bleue) représente la puissance à laquelle des nouvelles bandes Raman différentes de celle de la maghémite sont présentes sur le spectre. La ligne verte sépare les fractions massiques en deux parties, une où les nouvelles bandes Raman sont attribuées à l'hématite et l'autre à des phases non identifiées. Enfin, la deuxième transition (ligne rouge) représente la puissance qui permet une transition totale des nanoparticules vers la phase hématite.

Ce diagramme reste pour le moment incomplet pour les nanocomposites de faibles concentrations car d'une part, notre laser ne permet pas d'atteindre des puissances supérieures à 600 mW et d'autre part, il n'a pas été possible de déterminer les phases présentes entre la maghémite et l'hématite.

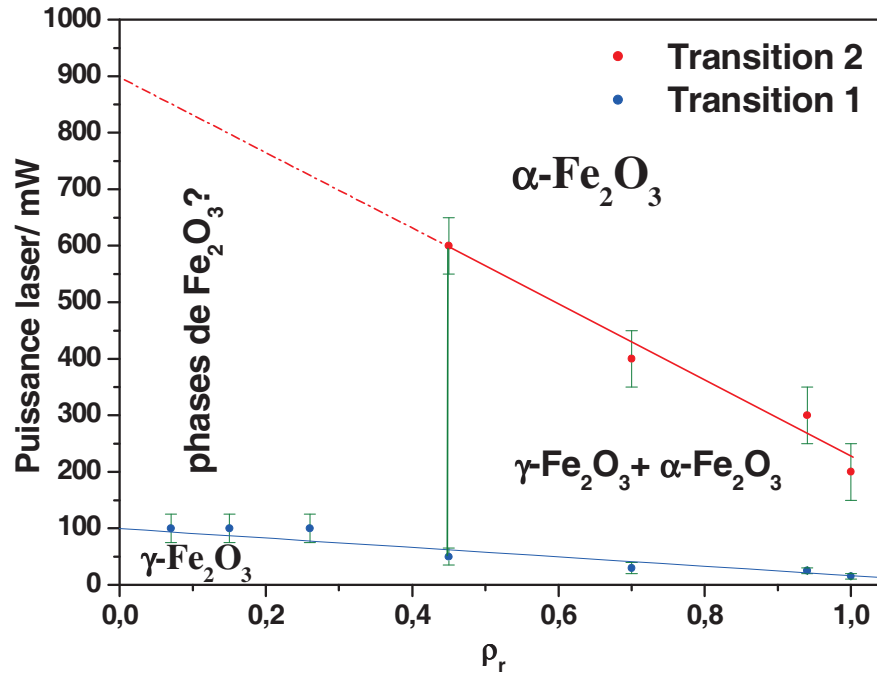


Figure III-22 : Diagramme de phase des nanocomposites en fonction de la puissance laser.

Etudes en fonction des traitements thermiques

Comme mentionné dans le paragraphe précédent, cette étude en fonction des traitements thermiques va nous permettre de comprendre d'une part, les effets provoqués par l'irradiation laser sur les nanoparticules de maghémite et d'autre part, de compléter le diagramme de phase pour les nanocomposites à faibles concentrations.

III.D.1.e. Microscopie Electronique à Transmission

Afin de comprendre l'effet engendré par la transition de phase de la maghémite vers l'hématite sur les nanoparticules dispersées dans la matrice de silice, nous avons effectué des analyses par MET sur le nanocomposite $\rho_r = 0,15$ avant et après recuit à 1400°C. Ce traitement consiste à des recuits isothermes à 1400°C pendant 30 min avec une vitesse de montée et de refroidissement de 5°C/min. La figure III-23 présente des clichés MET de ce nanocomposite recuit à 1400 °C et avant le traitement thermique. L'analyse de ces images a montré que la taille des nanoparticules passe de 4 nm avant le traitement thermique à 75 nm pour les nanoparticules encore piégées dans la matrice, mais aussi à des diamètres dépassant les 200 nm pour les nanoparticules qui ne sont plus complètement entourées par la matrice de silice. En effet, l'augmentation de la taille des nanoparticules au sein de cette matrice est due à la diffusion des atomes de fer dans la silice poreuse. Le grossissement des nanoparticules qui ne sont plus piégées, est lié à la matrice de silice. Au dessus de la température de transition vitreuse de la silice de l'ordre de 1200°C, les nanoparticules de maghémite peuvent entrer en contact, coalescer et se transformer facilement en hématite en augmentant considérablement leurs tailles. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Alcalá et al¹⁹.

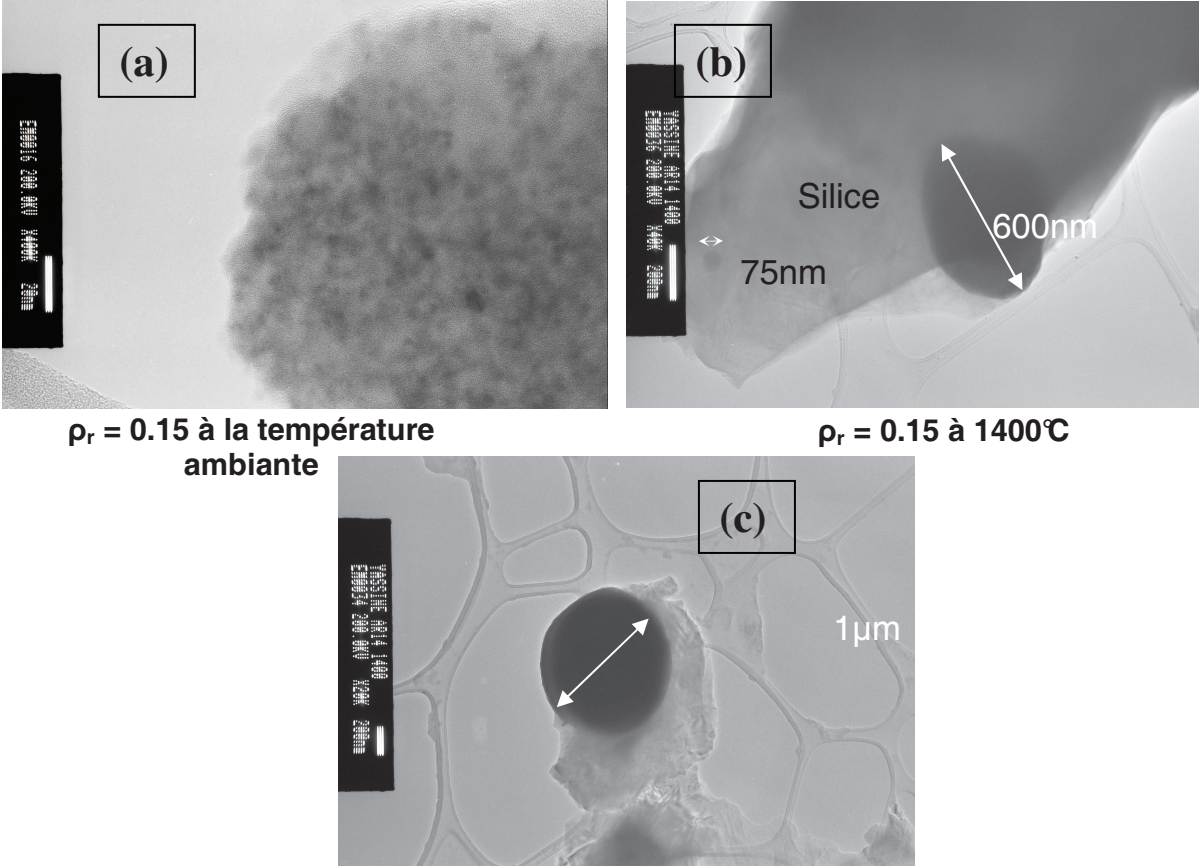


Figure III-23 : Images MET du nanocomposite ρ_r 0.15 (a) à la température ambiante, (b) et (c) à 1400°C

III.D.1.f. Diffraction de Rayons X

La Figure III-24 présente les diagrammes de diffraction de rayons X de deux nanocomposites respectivement à forte et faible concentration ($\rho_r = 0.95$ et $\rho_r = 0.15$) en fonction de la température de recuit. Ce traitement consiste à suivre les échantillons jusqu'à la température voulue avec une vitesse de montée de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ suivie d'un enregistrement du diffractogramme rapide. Ces mesures réalisées *in situ* permettent de suivre quantitativement les transitions de phase de la maghémite.

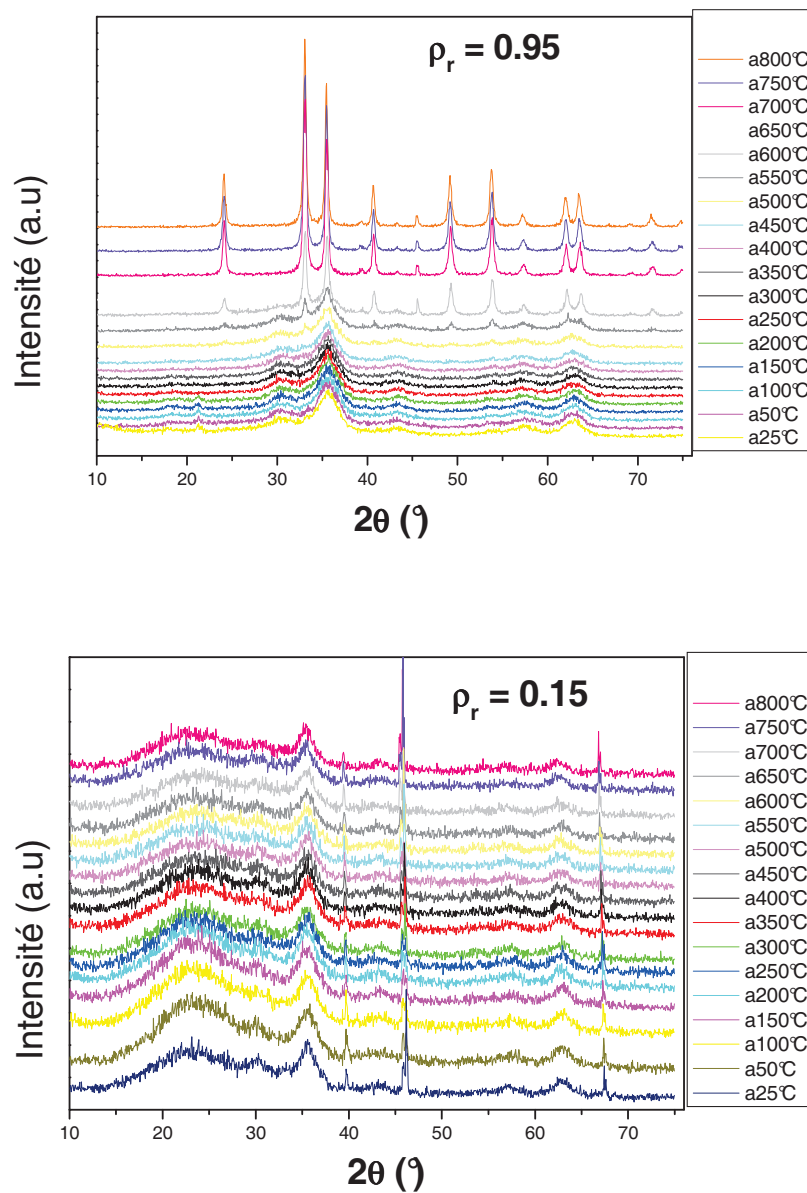


Figure III-24 : Diffractogrammes des échantillons $\rho_r = 0.95$ et $\rho_r = 0.15$, en fonction de la température de recuit.

Pour l'échantillon $\rho_r = 0.95$, l'évolution des diagrammes est similaire à celle obtenue pour la poudre de maghémite. En effet, de la température ambiante jusqu'à 450 °C, on observe les pics caractéristiques de la structure spinelle de la maghémite (220, 311, 222, 400, 422, 511, 440). A partir de 500 °C, nous observons sur les diagrammes, les pics (012, 104, 110, 006 113, 202, 024, 116, 018, 214, 300, 208, 1010, 220) typiques de la structure rhomboédrique de l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Ces raies de diffraction apparaissent particulièrement élargies suggérant la formation de nanocristaux, sièges éventuellement de microcontraintes. À partir de 550 °C, nous n'observons plus que les pics de diffraction de l'hématite avec des largeurs de raies qui s'affinent avec la température, montrant ainsi la diminution des microcontraintes et une augmentation de la cristallinité de l'hématite.

Pour l'échantillon $\rho_r = 0.15$, l'étude en température (de 25°C à 800°C) n'a pas permis de mettre en évidence une autre phase que la maghémite. Le rapport signal/bruit des diagrammes par rapport aux enregistrements lents ne permet pas de confirmer que la maghémite reste stable jusqu'à 800°C.

Afin d'étudier les transitions de phase en fonction de la température avec plus de précision, nous avons réalisé des diagrammes lents. La figure III-25 montre les diffractogrammes obtenus à température ambiante pour le nanocomposite $\rho_r = 0.15$ après des recuits entre 750°C et 1400°C. Le diagramme enregistré pour la poudre de maghémite ainsi que celui de l'hématite obtenu après un traitement thermique (de la poudre de maghémite à 1400 °C) ont été ajoutés sur la figure III-25.

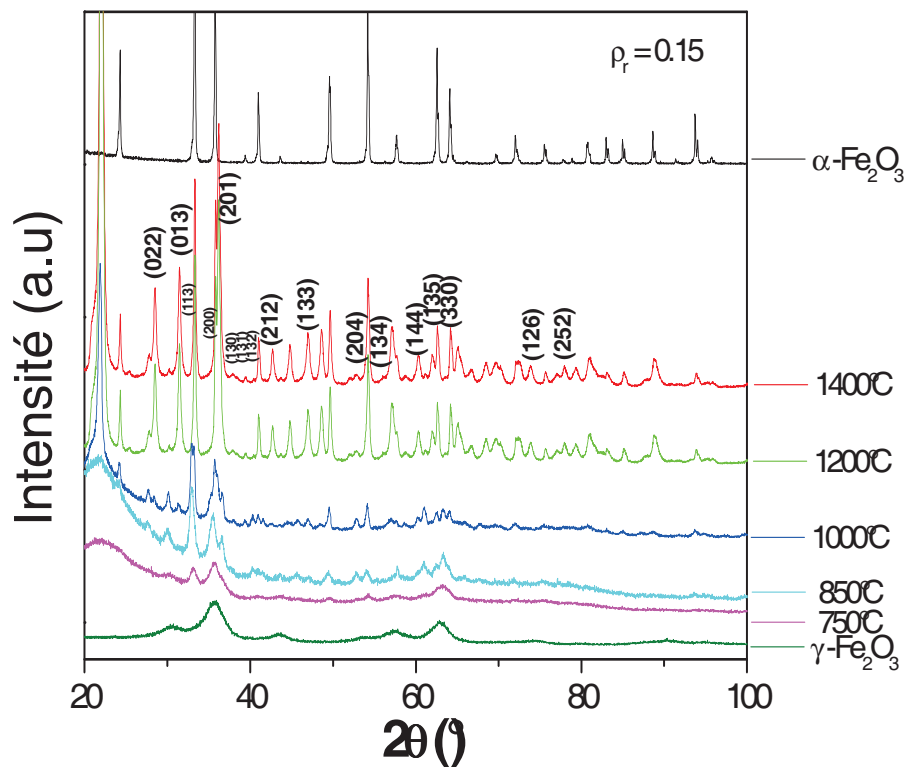


Figure III-25 : Diffractogrammes du nanocomposite $\rho_r = 0.15$ recuit à différentes température. Les indexations représentent la phase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Nous pouvons remarquer qu'à 750°C et 850°C, en plus des pics caractéristiques de la maghémite, il apparaît un ensemble de raies correspondant à la phase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^{27,28} (0.22, 0.13, 113, 200, 201, 130, 131, 132, 212, 133, 204, 134, 144, 135, 330, 126, 252). À partir de 1000 °C, l'affinement des diagrammes montre clairement la coexistence des deux phases d'oxyde de fer $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Pour des températures supérieures à 1000°C, nous observons une décroissance de la phase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et une augmentation des raies de la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ puis une augmentation de la quantité d'hématite au fur et à mesure que la température augmente.

Afin de comprendre l'effet de la concentration sur les transitions de phase de la maghémite, nous avons réalisé des mesures par diffraction de Rayons X sur trois nanocomposites recuits à 1400°C : un nanocomposite à forte concentration ($\rho_r = 0.95$) et deux à basse concentration ($\rho_r = 0.15$ et $\rho_r = 0.04$). La figure III-26 présente ces trois diffractogrammes. Nous pouvons constater d'une part que le nanocomposite à forte

concentration est caractéristique de l'hématite polycristallisée comme ce qui se passe lorsqu'on chauffe la poudre de maghémite seule. Dans le cas des nanocomposites à faible concentration, l'analyse des phases d'oxyde de fer présentes dans ces nanocomposites a confirmé la coexistence de ϵ -Fe₂O₃ et α -Fe₂O₃.

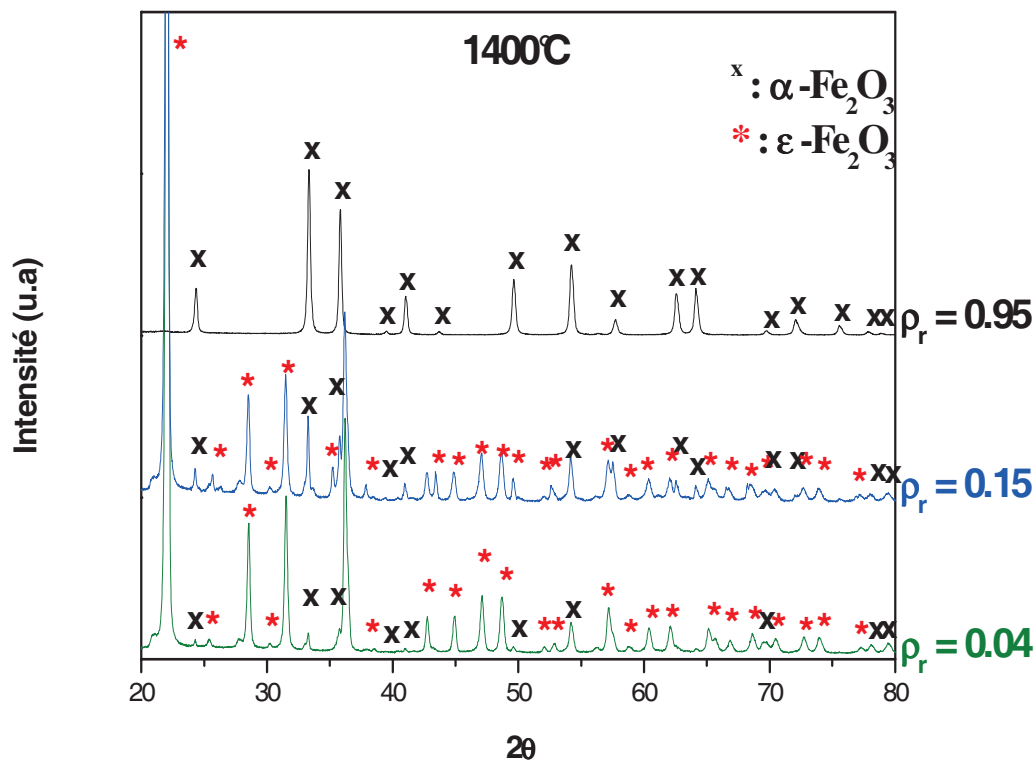


Figure III-26 : Diffractogrammes des échantillons $\rho_r = 0.95$, $\rho_r = 0.15$ et $\rho_r = 0.04$ traité à 1400 °C.

III.D.1.g. Spectrométrie Mössbauer

Afin de confirmer l'obtention de particules de ϵ -Fe₂O₃, nous avons réalisé un spectre Mössbauer à température ambiante du nanocomposite ($\rho_r = 0.15$) traité à 1000 °C. La spectroscopie Mössbauer, comme on a pu le montrer auparavant, est un outil puissant pour discriminer les différentes phases d'oxydes de fer et notamment celui de la phase Epsilon.

La figure III-27 montre le spectre Mössbauer à 300 K. Ce spectre est complexe. Une première approximation nous conduit à examiner cinq sextuplets. Les paramètres d'affinement avec ces cinq composantes sont représentés au tableau III-5. Le sextuplet

avec le plus grand champ hyperfin est attribué sans ambiguïté à l'hématite. Les quatre autres composantes sont caractéristiques du spectre de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Leurs proportions sont relativement similaires, ce qui indique quatre sites avec des taux d'occupation égaux, en supposant que tous les atomes de fer dans $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ont la même fraction sans recul. Les valeurs du déplacement isomérique (δ) indiquent l'existence de trois sites octaédriques et un site tétraédrique. Deux sites octaédriques sont caractérisés par des valeurs similaires du champ hyperfin, $B_{\text{hyp}} (\approx 44 \text{ T})$, et différentes valeurs du déplacement quadripolaire, 2ϵ . Le troisième site octaédrique possède un champ hyperfin plus petit ($\approx 40 \text{ T}$). Ces valeurs de B_{hyp} sont inférieures à celles de l'hématite et de la maghémite ($\approx 50 \text{ T}$). Dans la littérature^{29,30}, le champ hyperfin $B_{\text{hyp}} \approx 26 \text{ T}$ correspond au site tétraédrique.

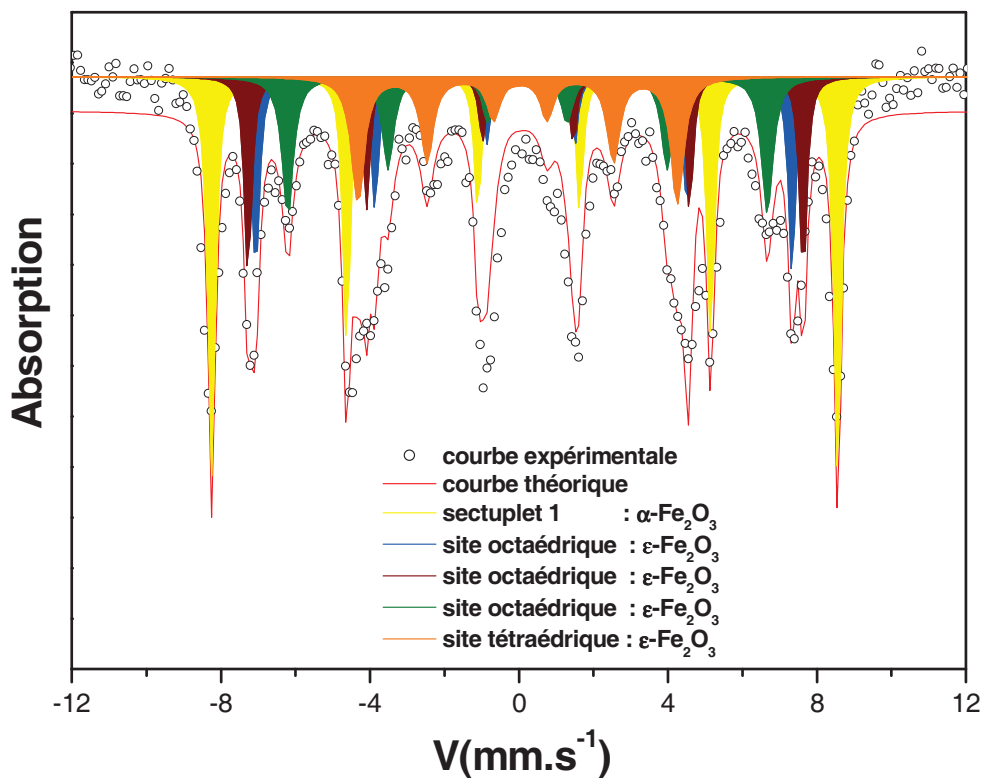


Figure III-27 : Spectre Mössbauer enregistré à 300 K du nanocomposite $\rho_r = 0.15$ traité à 1000 °C.

Composantes	% ± 2	Réf	δ ($mm.s^{-1}$)	Réf	2ε ($mm.s^{-1}$)	Réf	B_{hyp} (T)	Réf
Sextuplet 1 (α)	32	29	0.36	0.37	-0.11	-0.11	52 ± 1	51.5
Sextuplet 2 (ε)	16	17	0.39	0.37	-0.19	-0.19	44 ± 2	45
Sextuplet 3 (ε)	16	17	0.38	0.39	-0.06	-0.06	46 ± 2	45.2
Sextuplet 4 (ε)	17	19	0.38	0.38	0	0	40 ± 2	39.5
Sextuplet 5 (ε)	18	18	0.21	0.21	-0.07	-0.07	26 ± 2	26.2

Tableau III-5 : Paramètres d'ajustement du spectre Mössbauer avec cinq composantes et comparés à ceux obtenus par Tronc et al.²⁹

III.D.2. Comparaison entre l'irradiation laser et le traitement thermique

Dans le paragraphe précédent, nous avons émis l'hypothèse que la maghémite dispersée dans la matrice de silice avec une faible fraction massique se transformait sous irradiation laser en phase ε -Fe₂O₃. Une comparaison entre les spectres Raman du nanocomposite $\rho_r = 0.15$ obtenus par traitement thermique et sous irradiation laser permettra de valider notre hypothèse. Dans la figure III-28, nous exposerons les spectres Raman obtenus pour l'échantillon $\rho_r = 0.15$ sous irradiation laser sous une puissance laser de sortie de 200 mW et celui traité à 750°C. En effet, le spectre enregistré à 200 mW représentait un mélange de la maghémite et une autre phase non identifiée alors que pour l'échantillon recuit à 750°C, l'identification de la coexistence des deux phases ε -Fe₂O₃ et γ -Fe₂O₃ a été possible par diffraction des rayons X.

Les spectres montrent un profil similaire avec trois raies intenses et larges à 350, 500 et 700 cm⁻¹ correspondant à la phase maghémite et des raies fines à 230, 240, 300, 400, 450 et 620 cm⁻¹ qui ne peuvent être que des modes de vibration de la phase ε -Fe₂O₃

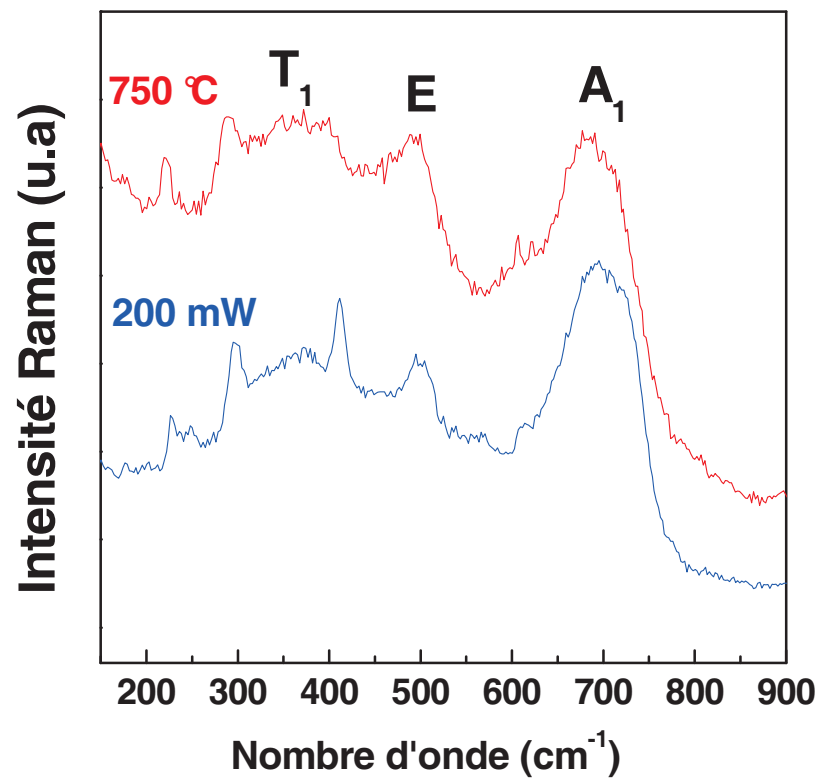


Figure III-28 : Spectres Raman de l'échantillon $\rho_r = 0,15$, sous irradiation laser avec une puissance de 200 mW et celui recuit à 750 °C à une puissance de 5 mW.

III.D.3. Conclusion

Nous avons montré qu'il était possible d'induire la phase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à partir de nanocomposites constitués de nanoparticules de maghémite dispersées dans une matrice de silice par traitement thermique ou sous irradiation laser. Nous avons montré à la fois par diffraction de rayons X et par spectrométrie Raman que la phase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ était bien la phase intermédiaire entre la maghémite et l'hématite.

En absence de spectre Raman de référence dans la littérature pour la phase Epsilon pure, nous avons essayé d'en obtenir un, en partant du spectre Raman obtenu à 200 mW (coexistence de la maghémite et la phase epsilon) et en soustrayant celui de la maghémite (en prenant en compte les concentrations de ces deux phases). La figure III-29 montre le spectre obtenu.

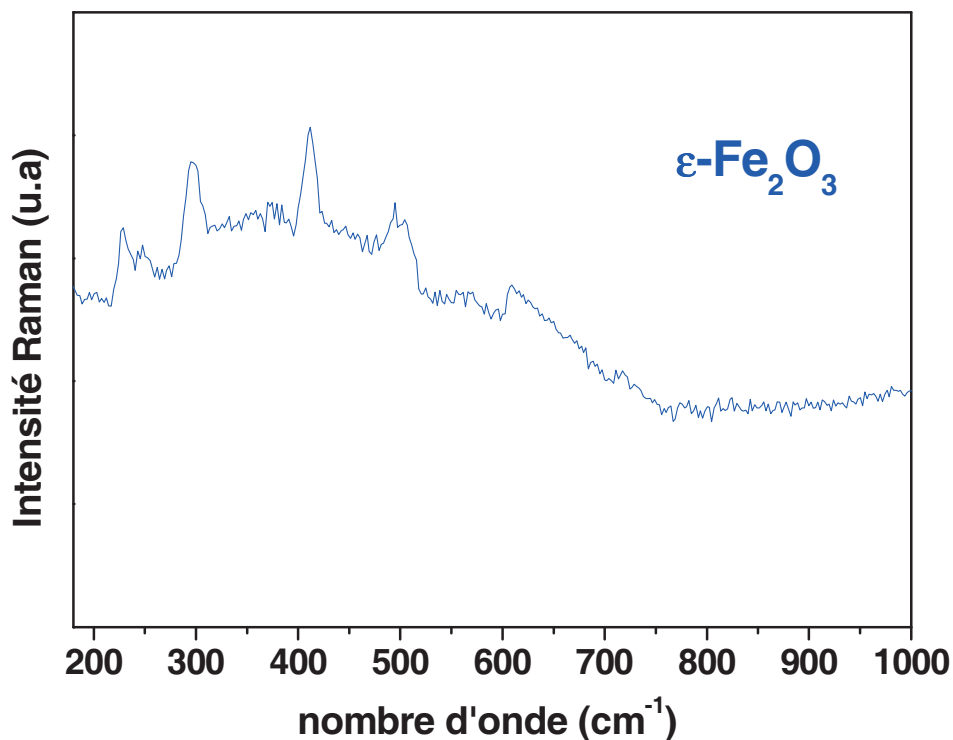


Figure III-29 : Spectre Raman de la phase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, obtenu à partir du spectre du nanocomposite $\rho_r = 0,15$ sous irradiation laser avec une puissance de 200 mW et celui de la maghémite.

L'étude structurale en fonction de la température a été très importante pour comprendre les effets induits par l'irradiation laser sur les nanocomposites. En effet, elle

nous a permis de confirmer l'existence de la phase instable $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et par voie de conséquence de proposer un diagramme de phase complet des nanocomposites $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ en fonction d'une part de la concentration et d'autre part de la puissance laser reçue par l'échantillon. La figure III-30 représente ce diagramme.

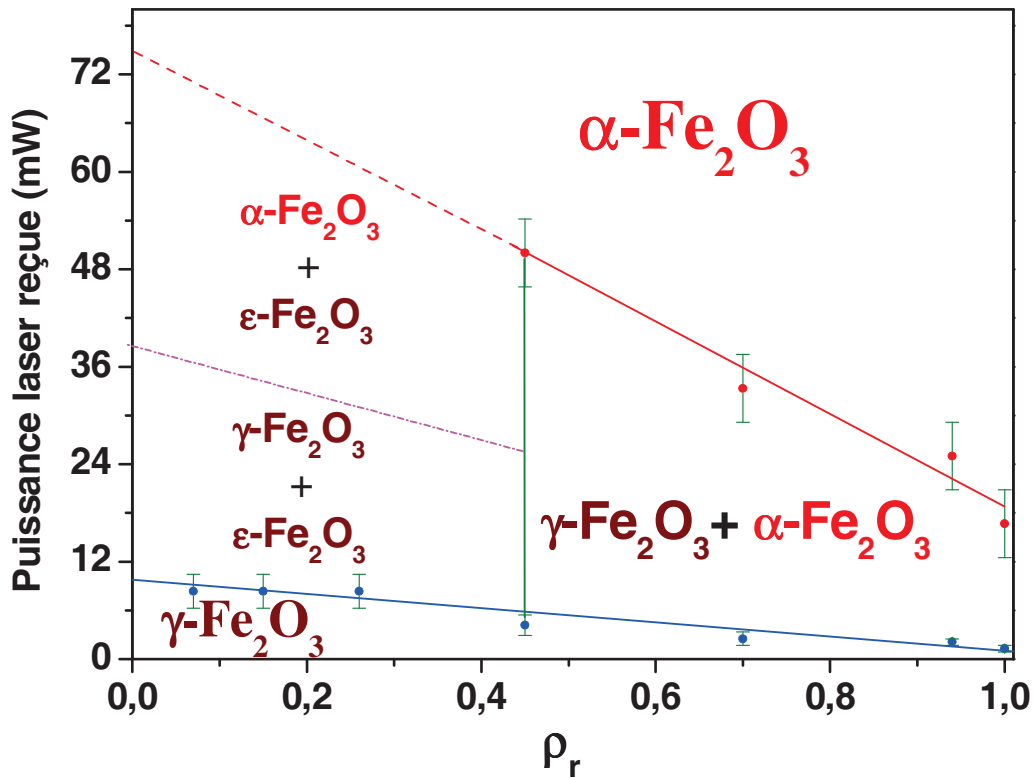


Figure III-30 : Diagramme de phase complet de la transformation des nanocomposites $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ en fonction de la concentration et de la puissance laser reçue par l'échantillon.

Références

- ¹ P. Audebert, F. Miomandre, Procédé sol-gel de polymérisation, http://www.techniques-ingenieur.fr/dossier/procede_sol_gel_de_polymerisation/J5820.
 - ² M. Ebelmen, Ann. Chim. Phys. **1846**, 16, 129.
 - ³ W. Geffcken, E. Berger, Brevet allemand, **1939**, 736411.
 - ⁴ P.P.C. Sartoratto, K.L. Caiado, R.C. Pedroza, S.W. da Silva, P.C. Morais, J. Alloys. Comps. **2007** 434, 650.
 - ⁵ F. Delmonte, M. Morales, D. Levy, A. Fernandez, M. Ocana, A. Roig, E. Molins, K. Ogrady, C. Serna, Langmuir. **1997**, 13, 3627.
 - ⁶ E. Buffagni, A. Baraldi, R. Capelletti, M. Mazzera, M. Fasoli, M Gemmi, A Lauria, A. Vedda, Materials Science Engineering. **2010**, 15, 012033.
 - ⁷ P. Prené, 'Particules d'oxyde de fer spinelle, physico-chimie des dispersions et comportement magnétique' Thèse à l'université de Pierre et Marie Curie. **1995**.
 - ⁸ J. L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, Adv. Chem. Phys. **1997**, 98, 283.
R. Cherkaoui, 'Propriétés dynamiques d'assemblées de nanoparticules γ -Fe₂O₃ : Evolution vers un état magnétique collectif sous l'effet des interactions' Thèse à l'Université Mohamed V, Rabat. 1999.
 - ⁹ K. H. Fisher and J. A. Hertz, Spin Glasses (University Press, Cambridge, **1991**).
 - ¹⁰ K. Binder and A.P. Young, Rev. Mod. Phys. **1986**, 58, 801.
 - ¹¹ C. Y. Huang, J. Magn. Mater. **1985**, 51, 1.
 - ¹² H. E. Stanley, Phase Transitions and Critical Phenomena (Oxford Univ. Press, Oxford, **1971**).
 - ¹³ S. Chaianansutcharit, O. Mekasuwandumrong, P. Prasertdam, Cryst. Growth Des. **2006**, 6, 40.
-

-
- ¹⁴ M. D. Alcalá, C. Real, *Solid State Ionics*. **2006**, 177, 955.
- ¹⁵ Delahaye, V. Escax, N. El Hassan, and A. Davidson, R. Aquino, V. Dupuis, and R. Perzynski, Y. L. Raikher, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 26001.
- ¹⁶ I. Dezsi, J. M. D. Coey, *Phys. Status Solidi A* **1973**, 15, 681.
- ¹⁷ G. Ennas, A. Musinu, G. Piccaluga, D. Zedda, D. Gatteschi, C. Sangregorio, J. L. Stanger, G. Concas, G. Spano, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 495.
- ¹⁸ J. L. Dormann, N. Viart, J. L. Rehspringer, A. Ezzir, D. Niznansky, *Hyperfine Interact.* **1998**, 112, 89.
- ¹⁹ E. Tronc, C. Chanéac, J. P. Jolivet, *J. Solid State Chem.* **1998**, 139, 93.
- ²⁰ R. Zboril, M. Mashlan, K. Barcova, M. Vujtek, *Hyperfine Interact.* **2002**, 139/140, 597.
- ²¹ J. Tucek, R. Zboril, A. Namai, S. Ohkoshi, *Chem. Mater.*, in press **2010**.
- ²² Y. El Mendili, J.-F. Bardeau, N. Randrianantoandro, A. Gourbil, J.-M. Grenèche, A.-M. Mercier, F. Grasset, *J. Raman. Spectrosc.* **2011**, 42, 239.
- ²³ A. M. Jubb, H. C. Allen, *Appl. Mater. Interf.* **2010**, 2, 2804
- ²⁴ P. Demopoulos, C. Charbonneau, K. E. Lee, G. B. Shan, M. A. Gomez, R. Gauvin, *ECS. Trans.* **2009**, 21, 23.
- ²⁵ Kun Gao, *phys. stat. sol. (b)*. **2007**, 244, 2597.
- ²⁶ C. Chanéac, E. Tronc, J. P. Jolivet, *Nanostruct. Mater.* **1995**, 6, 715.
- ²⁷ M.D. Alcalá, C. Real, *Solid State Ionics*. **2006**, 177, 955.
- ²⁸ K.C. Barick, B. S. D. Ch. S. Varaprasad, D. Bahadur, *J. Non-Crystalline. Solids.* **2010**, 356, 153.
- ²⁹ E. Tronc, C. Chanéac, J. P. Jolivet, *J. Sol. Stat. Chem.* **1998**, 139, 93.
-

³⁰ Drbohlavova, R. Hrdy, V. Adam, R. Kizek, O. Schneeweiss, J. Hubalek, *Sensors*. **2009**, 9, 2352.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Nos travaux ont tout d'abord porté sur la synthèse par chimie douce (coprécipitation de sels métalliques) de nanoparticules de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Des analyses par Microscopie Electronique à Transmission (MET) et par Microscopie à Force Atomique (AFM) montrent que ces nanoparticules sont de forme sphérique et de taille homogène (4 ± 1). La mise en place d'un protocole d'élaboration par voie sol-gel nous a permis ensuite de disperser ces nanoparticules dans une matrice de silice amorphe. Nous avons utilisé un sol dont les constituants de base sont le tétraéthoxysilane (TEOS) qui est constitué d'atomes de silicium entourés de 4 ligands éthoxy puis l'acide chlorhydrique, l'éthanol et l'eau millipore.

Les analyses MET ont montré que pour les faibles concentrations massiques ρ_r , les nanoparticules de maghémite étaient distribuées aléatoirement dans la matrice de silice. Pour une concentration massique de l'ordre de 0.95, nos études ont montré que les nanoparticules étaient séparées par une fine zone amorphe d'épaisseur 1 nm.

La présence de maghémite dans les composites a été vérifiée par diffraction de rayons X, par spectrométrie Raman et par spectrométrie Mössbauer.

Les diagrammes de diffraction de rayons X des composites $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ montrent pour les faibles valeurs de ρ_r la présence d'un pic large dans la gamme angulaire de 20° - 30° , correspondant à la silice amorphe. Pour les valeurs de ρ_r élevées, on observe clairement la présence des pics de Bragg caractéristiques de la maghémite (220, 311, 222, 400, 422, 511, 440). Ces pics sont de mieux en mieux résolus au fur et à mesure que la valeur de ρ_r augmente. L'affinement de ces diagrammes a été réalisé avec un modèle structural de type cubique simple selon le groupe d'espace $P4_132$. Le paramètre de maille moyen obtenu est de l'ordre de $a=0.835 \pm 0.004$ nm.

Les analyses Raman ont confirmé la présence de bandes vibrationnelles à $\approx 720 \text{ cm}^{-1}$ (de symétrie A_1), $\approx 500 \text{ cm}^{-1}$ (de symétrie E) et $\approx 350 \text{ cm}^{-1}$ (de symétrie T_1) caractéristiques de la phase maghémite.

Afin de confirmer définitivement l'obtention de particules de maghémite, nous avons réalisé une étude par spectrométrie Mössbauer de la poudre hors champ et sous un champ de 5 T. Les paramètres hyperfins obtenus par l'ajustement des spectres Mössbauer des nanocomposites hors champ et à différentes températures correspondent bien à ceux observés dans la littérature pour le Fe (III). La spectrométrie Mössbauer sous champ à

basse température a permis de séparer les sites tétraédriques et octaédriques. Les paramètres hyperfins obtenus représentant chaque site, sont typiques d'un Fe^{3+} , ce qui confirme bien l'obtention de la phase maghémite. Ces expériences sous champ ont mis en évidence une structure magnétique non colinéaire. L'application du modèle core-shell, avec un alignement complet des moments du cœur et une orientation statistique à la surface, a conduit à une couche cantée d'environ 0.5 nm, équivalente à deux couches atomiques de fer à la surface de la particule.

Des études par spectrométrie Raman ont permis de suivre l'évolution structurale des nanoparticules en fonction de la puissance laser. Les nanoparticules de maghémite dispersées sont apparues instables sous irradiation. Nous nous sommes intéressés ensuite aux transitions de phase induites sous faisceau laser sur les nanoparticules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ isolées dans la matrice de silice ainsi qu'aux relations propriétés magnétiques-microstructure dans les nanocomposites $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

Les études Raman ont pu démontrer que les transitions de phase sont irréversibles et dépendent de la concentration en nanoparticules. Pour des forts pourcentages massiques, la transition $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ peut être obtenue pour de faible puissance laser. Pour des valeurs ρ_r inférieures à 0.26, nos résultats ont montré la présence d'une phase entre la maghémite et l'hématite. Nous avons réussi ensuite à identifier cette phase intermédiaire à la transition $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ induite sous faisceau laser. Des études comparatives avec des nanocomposites faiblement concentrés (ρ_r inférieures à 0.25) recuits à différentes températures ont révélé la présence de la phase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Cette identification a été confirmée par diffraction de rayons X et par spectrométrie Mössbauer. En absence dans la littérature d'un spectre Raman de référence pour la phase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, nous pouvons en proposer un correspondant à cette phase. Cependant, la validité de ce spectre passe par une étude théorique des modes de vibration et des règles de sélection Raman pour cette phase orthorhombique.

L'étude structurale par diffraction de rayons X et par spectrométrie Raman en fonction de la température a été primordiale pour comprendre les effets induits par l'irradiation laser sur les nanocomposites. Elle nous a permis d'une part de remonter quantitativement à la température de l'échantillon engendrée par la puissance du laser et d'autre part de confirmer l'existence de la phase instable $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. L'étude des nanocomposites $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ sur toute la gamme de concentration, nous a permis aussi de réaliser un

diagramme de phase de ces nanocomposites $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ en fonction d'une part de la fraction massique ρ_r et d'autre part de la puissance laser.

Les propriétés magnétiques de ces échantillons ont été étudiées par magnétométrie de type SQUID (mesures FC et ZFC) et par spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe . Les mesures par spectrométrie Mössbauer en fonction de la température ont permis de suivre l'évolution des propriétés magnétiques de ces nanoparticules. A température ambiante (300K) les spectres obtenus sont caractérisés par un doublet quadripolaire. Lorsqu'on abaisse la température de mesure, de 300K à 4.2K, on observe l'apparition d'une composante magnétique sous forme de sextuplets Zeeman et dont la proportion relative augmente avec la valeur de ρ_r . Dans le cas des nanoparticules magnétiques isolées, cette évolution est due exclusivement à un effet de relaxation superparamagnétique, lié étroitement à leur distribution de taille. Lorsqu'il existe des interactions magnétiques entre les nanoparticules, la présence de la composante magnétique résulte de l'effet combiné de la relaxation superparamagnétique et de ces interactions. Dans notre cas, les nanoparticules possèdent la même distribution de taille. Par conséquent, la présence de la composante magnétique à basse température peut être interprétée comme la manifestation des interactions magnétiques entre nanoparticules. L'augmentation de la fraction magnétique en fonction de la valeur de ρ_r a montré l'influence de la concentration en nanoparticules sur l'intensité des interactions magnétiques.

En utilisant un magnétomètre de type SQUID, nous avons procédé à des mesures en modes FC (Field cooled) et ZFC (Zero Field cooled). Les mesures en mode ZFC ont permis de déterminer la température de blocage moyen $\langle T_B \rangle$ des nanoparticules. En effet, cette grandeur est liée aux interactions entre nanoparticules magnétiques lorsqu'elles existent. L'évolution de $\langle T_B \rangle$ en fonction de la fraction ρ_r de nanoparticules est similaire à celle de la fraction magnétique mesurée par spectrométrie Mössbauer.

Ces mesures par spectrométrie Mössbauer et d'aimantation ZFC montrent l'existence d'un couplage magnétique entre les nanoparticules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dispersées dans une matrice de SiO_2 et dont l'intensité augmente d'une façon exponentielle à partir d'une fraction massique de l'ordre de 0.6. Ces mesures ne nous ont pas permis de connaître la nature du couplage magnétique entre les nanoparticules. En effet, la température de blocage et le champ hyperfin moyen sont des grandeurs qui dépendent de la relaxation

superparamagnétique des nanoparticules et donc de leur distribution de volume mais aussi d'un éventuel couplage magnétique entre elles.

La mesure de susceptibilité alternative a été la technique adéquate pour étudier les propriétés dynamiques d'une assemblée de nanoparticules et donc la relaxation superparamagnétique. En effet, lorsque l'on applique un champ alternatif sur un ensemble de nanoparticules, la susceptibilité magnétique de l'échantillon correspondra aux moments qui vont pouvoir suivre le champ. Pour un ensemble de nanoparticules ayant la même distribution de volume, la susceptibilité mesurée dépendra de l'existence ou non d'interactions magnétiques. Des mesures de susceptibilité alternative ont été effectuées sur des échantillons choisis selon la valeur de ρ_r : $\rho_r = 0.26$ pour un système sans interaction, $\rho_r = 0.95$ pour un système avec interaction et deux échantillons étalons : la poudre de maghémite $\rho_r = 1$ et l'échantillon Floc proche de l'état massif. Les mesures sont effectuées sur la gamme de fréquence allant de 5 à 1500 Hz.

Les études de la susceptibilité alternative ont montré que dans nos systèmes de nanoparticules étudiées, ils existent deux régimes dynamiques en fonction de la concentration. Un régime superparamagnétique pur pour les échantillons à faible concentration, où les interactions sont négligeables. Pour ces systèmes, les propriétés dynamiques sont bien décrites par le modèle de Néel-Brown. Dans le cas des nanocomposites à fortes concentrations, la poudre de maghémite et l'échantillon Floc, où les interactions sont fortes, la variation de T_{max} en fonction de la fréquence est en accord avec un ralentissement critique du temps de relaxation, indiquant ainsi, un processus dynamique homogène, c'est-à-dire un gel collectif des moments de la particule. Ce comportement est similaire au gel des verres de spins-présentant une transition de phase.

Suite à ces travaux, de nombreuses perspectives sont offertes :

- La réalisation de mesures par spectrométrie Mössbauer en fonction de la température en dessous de la température de blocage et pour plusieurs nanocomposites permettra de suivre la variation thermique du champ hyperfin $\langle B_{hyp} \rangle$ et de vérifier le mécanisme de relaxation magnétique de nos nanoparticules sur la base des deux modèles possibles, le modèle de relaxation superparamagnétique correspondant aux nanoparticules avec des faibles interactions et le modèle d'excitation collective qui reflète l'existence d'une forte interaction entre les nanoparticules.

-
- Des tests ont été réalisés pour former des nanostructures périodiques en irradiant des films constitués de nanoparticules de maghémite dispersée dans une matrice de silice avec le laser du Raman. Les premiers résultats ont montré qu'on pouvait créer des structures périodiques constituées d'une alternation entre deux phases magnétiques (maghémite et hématite) espacées de 0.8 μm .
 - Nous avons réalisé quelques mesures magnétiques sur des nanoparticules de maghémite synthétisées par voie chimique, de tailles proches de 4 nm et fonctionnalisées par des molécules de type dextrane. Une étude des transitions de phase de ces nanoparticules de maghémite sous irradiation laser et sous traitements thermiques permettra de connaître leur stabilité par rapport à leur petite taille, de l'état de surface et les comparer aux résultats lors de notre étude.

ANNEXE 1

New evidences of *in situ* laser irradiation effects on γ -Fe₂O₃ nanoparticles: a Raman spectroscopic study

Y. El Mendili,^a J.-F. Bardeau,^{a*} N. Randrianantoandro,^a A. Gourbil,^a J.-M. Greneche,^a A.-M. Mercier^b and F. Grasset^c

The nature of the physical mechanisms responsible for the structural modification of the γ -Fe₂O₃ nanoparticles under laser irradiation has been investigated by Raman spectroscopy. *In situ* micro-Raman measurements were carried out on as-prepared γ -Fe₂O₃ nanoparticles about 4 nm in size as a function of laser power and on annealed γ -Fe₂O₃ particles. A baseline profile analysis clearly evidenced that the phase transition from maghemite into hematite is caused by local heating due to laser irradiation with an increase of grain size of nanoparticles. This increasing was clearly determined by X-ray diffraction from 4 nm in nanoparticles up to more than 177 nm beyond 900 °C in a polycrystalline state. Copyright © 2010 John Wiley & Sons, Ltd.

Keywords: maghemite; Raman spectroscopy; laser irradiation; phase transition; hematite

Introduction

Maghemite (γ -Fe₂O₃ phase) nanoparticles have received considerable attention in recent years due in particular to their ferrimagnetic and oxygen-stability properties and to their biocompatibility as a contrast enhancer for magnetic resonance imaging or as a drug delivery carrier.^[1,2,3] Although a considerable amount of work has been devoted to γ -Fe₂O₃ nanoparticles, the mechanism of laser-induced phase transition for nanoparticle sizes below 10 nm has not yet been investigated, to the best of our knowledge. However, some difficulties were reported in the literature for the preparation and the stabilization^[4,5] or degradation^[6] of metastable pure γ -Fe₂O₃ crystallites during heating treatment. It has been concluded that the transformation of metastable γ -Fe₂O₃ phase into the more stable hematite phase (α -Fe₂O₃) within the temperature range 300–600 °C is highly dependent on the crystallinity and the particle size, i.e. the preparation method, preparation conditions, etc.^[7,8]

The purposes of the present study are (1) to investigate the physical mechanisms associated with the phase transition of γ -Fe₂O₃ nanoparticles induced by laser irradiation and (2) to correlate the local structure modifications quantitatively with the evolution of vibrational spectra using the sensitivity of Raman spectroscopy and a baseline profile analysis approach.

Experimental

γ -Fe₂O₃ nanoparticles were prepared according to Massart's method^[9] with cationic precursors used in the form of metallic salts soluble in water. The non-aggregated ultrafine powders were further heated in air up to 500, 900, 1200 and 1400 °C successively for 30 min and then cooled down to room temperature.

The X-ray diffraction (XRD) measurements were performed with a Siemens D500 X-ray powder diffractometer using Cu K α _{1,2} radiations ($\lambda_1 = 1.5406$ Å, $\lambda_2 = 1.5444$ Å). XRD data were collected with a step size of 0.02° 2 θ over the angular range from 20 to 100° 2 θ .

Both the structural (lattice parameters) and microstructural (average grain size, $\langle D \rangle$ and root mean square (RMS) microstrain $\sqrt{\langle \epsilon^2 \rangle}$ of crystalline domains) parameters were determined using the MAUD program with the full pattern XRD Rietveld fitting procedure combined with a Fourier analysis to describe the broadening of peaks.^[10]

The Raman spectra were recorded at room temperature in the backscattering configuration on a T64000 Jobin-Yvon (Horiba) spectrometer under a microscope with a 100 \times objective focusing the 514 nm line from an Ar–Kr ion laser (Coherent, Innova). The spot size of the laser was estimated to 0.8 μ m. Measurements using different laser output powers between 1 and 600 mW (corresponding to a laser power of 0.08–50 mW on the sample) were carried out consecutively without moving the sample. Single spectra were recorded twice with an integration time varying between 400 and 600 s.

* Correspondence to: J.-F. Bardeau, Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé UMR CNRS 6087, Université du Maine Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans Cedex 9, France. E-mail: Jean-Francois.Bardeau@univ-lemans.fr

^a Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé UMR CNRS 6087, Université du Maine, 72085 Le Mans Cedex 9, France

^b Laboratoire des Oxydes et Fluorures UMR CNRS 6010, Université du Maine, 72085 Le Mans Cedex 9, France

^c Université de Rennes 1, Unité Sciences Chimiques de Rennes, UMR UR1-CNRS 6226, Bât 10A, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex, France

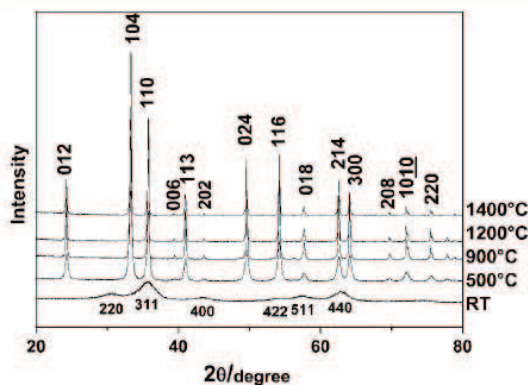


Figure 1. XRD patterns of γ -Fe₂O₃ powders as-prepared and heated in the temperature range of 500–1400 °C.

Results and Discussion

Structure and diameter of the particles

The XRD patterns of the as-prepared maghemite powders and powdered samples resulting from heat treatments at 500, 900, 1200 and 1400 °C are shown in Fig. 1. The typical X-ray peaks (220, 331, 400, 422, 511 and 440) observed in the diffractogram are characteristic of the maghemite spinel-related structure (isomorphous of magnetite SG *Fd3m*).^[11] The lattice parameter (Table 1) for the as-prepared γ -Fe₂O₃ powders was calculated to be $a = 8.358 \pm 0.005$ Å (8.347 Å for microcrystalline γ -Fe₂O₃), while the average particle diameter $\langle D \rangle$, was estimated to be 4 ± 2 nm, in agreement with transmission electron microscopy evaluation (not shown there). For the heated powdered samples, the set of peaks are attributed to the rhombohedral structure (SG *R-3cH*) of the hematite phase. No extra peaks are clearly detected, suggesting that no impurity exists in powders annealed beyond 500 °C. As shown in Table 1, the lattice parameters for the heated samples are in fairly good agreement with the literature values of α -Fe₂O₃ crystalline structure: $a = 5.008$ Å and $c = 13.647$ Å.^[12] The calculated average grain size of the particles increases from 35(5) nm at 500 °C up to 177(10) nm beyond 900 °C, while the average microstrain decreases. Indeed, microstrain effects induced by crystalline defects, local stresses or expansion of the lattice and local fluctuations of chemical composition were mainly reduced by the thermally activated grain growth.

Raman spectra

Figure 2 illustrates the Raman spectra of both as-prepared γ -Fe₂O₃ nanoparticles and powdered samples heated in a furnace

at different temperatures (500, 900 and 1400 °C). In the as-prepared nanoparticles, only three broad peaks at 350 (T_1), 500 (E), and 720 cm^{-1} (A_1) and magnon mode in the neighborhood of 1300 cm^{-1} are clearly evidenced.^[12–16] Such a Raman structure clearly obeys the symmetry rules established for the inverse spinel structure with a tetragonal sublattice distortion, and the lack of resolution of the spectrum suggests a rather poor degree of crystallinity of the small maghemite nanoparticles.

At 500 °C, the three vibrational modes related to maghemite phase vanish, while seven other well-defined lines appear at 225, 250, 290, 300, 415, 500 and 615 cm^{-1} . These new vibrational modes, characteristic of iron oxide hematite (α -Fe₂O₃) crystalline phase,^[17] are also observed on powdered samples heated in a furnace at 900 and 1400 °C. The bandwidth decrease of those peaks, as the temperature increases, was previously reported by Beattie *et al.*^[18] Such a feature was then directly attributed to structural modifications and to the increase in particle size. In addition, the intense band at 1320 cm^{-1} is assigned to a two-magnon scattering arising from antiferromagnetic structure of α -Fe₂O₃.^[19]

Figure 3 compares the Raman spectra of the maghemite samples recorded at different laser output powers ranging from 1 to 600 mW. The intensity of maghemite vibrational modes decreases and gradually vanishes, whereas at 15 mW low intensity bands (119, 160, 220, 238, 285, 315, 400, 432, 485, 598, 659 and 800 cm^{-1}) attributed to the hematite phase become stronger as the laser power increases and shift to higher wavenumber values. Stability of the Raman spectra has been verified for spectra recorded at 5 and 600 mW (output laser power) after 20 min of irradiation, and no modification has been observed.

Data analysis

The γ -to- α phase transition can be studied in more detail using a baseline profile analysis approach based on the difference between the intensities of two reference-like lines I_{min} and I_{max} centered at 340 and 850 cm^{-1} , respectively. The evolution of the calculated $(I_{\text{min}} - I_{\text{max}})$ intensity is plotted *versus* the nominal output laser power in Fig. 4.

These results unambiguously evidence several regimes: As is shown in the inset of Fig. 4, the significant increase of the low laser intensity (from 1 mW for nominal output laser power or 0.08 mW on the sample) suggests that the nanoparticles are immediately subjected to structural modifications. At 25 mW (Fig. 4), the behavior observed on the curve clearly establishes a structural transition directly attributed to the maghemite to hematite phase transition. From 25 to 100 mW (Fig. 3), one can clearly see that the wavenumber and the bandwidth (full width at half-maximum, FWHM) of the Raman modes are dependent on the laser power. The softening and broadening, measured

Table 1. Refined values of lattice parameters of γ -Fe₂O₃ powders as-prepared and after-annealed in a furnace at different temperatures (500, 900, 1200 and 1400 °C) and corresponding agreement factors

	a (Å)	c (Å)	$\langle D \rangle$ (nm)	$\sqrt{\langle \epsilon^2 \rangle}$	R_{exp}	R_w	χ^2
1400 °C	5.038 ± 0.005	13.757 ± 0.001	>180	2.95×10^{-4}	11.97	22.24	3.45
1200 °C	5.039 ± 0.005	13.757 ± 0.001	>180	3.38×10^{-4}	10.16	17.78	3.06
900 °C	5.040 ± 0.005	13.751 ± 0.005	177 ± 10	4.80×10^{-4}	8.8	16.45	3.49
500 °C	5.034 ± 0.005	13.765 ± 0.005	35 ± 5	2.21×10^{-3}	8.36	10.74	1.65
RT	8.366 ± 0.010		4 ± 2	2.9×10^{-4}	8.05	10.75	1.77

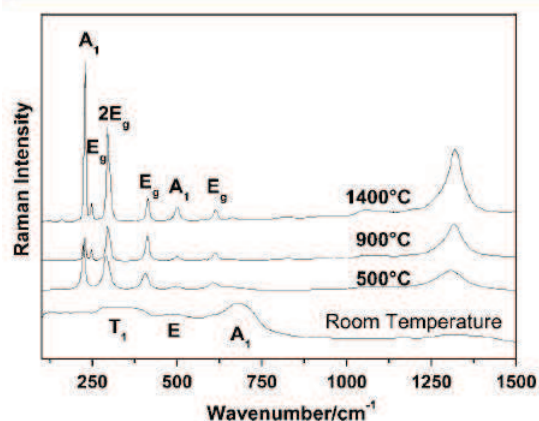


Figure 2. Raman spectra of as-prepared γ -Fe₂O₃ nanoparticles and powdered samples heated in a furnace at different temperatures (500, 900 and 1400 °C). The Raman spectra were recorded at 0.4 mW on the sample.

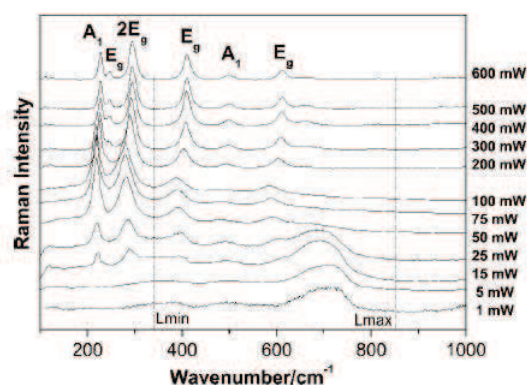


Figure 3. Evolution of Raman spectra of Fe₂O₃ powder as laser power increases. Reference-like lines (dashed lines) L_{\min} and L_{\max} are centered, respectively, at 340 and 850 cm⁻¹.

up to 7 and 9 cm⁻¹, respectively, can be mainly attributed to strain effects resulting from a local temperature rise. The high wavenumber shift (up to 16 cm⁻¹ for the E_g mode) of Raman vibrational modes observed between 100 and 200 mW could therefore be provoked by a sudden increase of grain size and structural relaxation phenomena associated with a long-range reorganization. The singularity observed in Fig. 4 at 100 mW and the decrease of the calculated $(I_{L_{\min}} - I_{L_{\max}})$ intensity are likely due to the same phenomena. This assumption is supported by the well-defined and strong Raman intensity bands observed from 300 to 600 mW (output laser power), suggesting a progressive crystallization of particles and the increase of grain sizes in a polycrystalline state as previously reported in the literature^[13,20–22] for various iron oxide materials after thermal treatment. Similar behavior has been verified on powdered samples heated in a furnace, in particular between the 500 and 900 °C curves in Fig. 2, where wavenumber shift up to 6 cm⁻¹ was observed for the E_g mode.

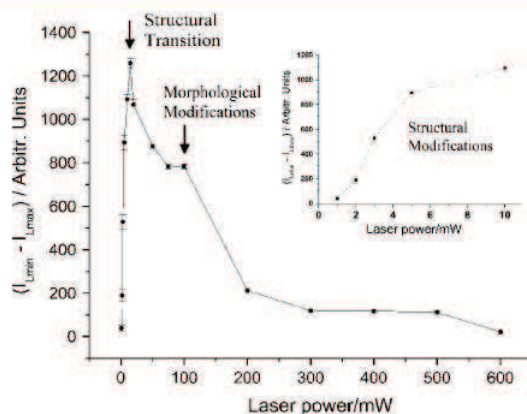


Figure 4. Evolution of the calculated $(I_{L_{\min}} - I_{L_{\max}})$ intensity versus nominal output laser power.

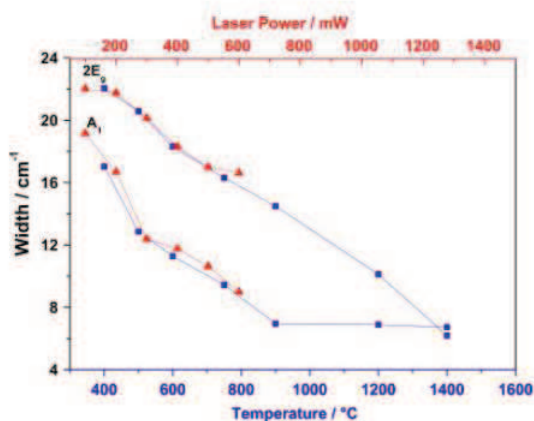


Figure 5. Temperature (■) and laser power (▲) dependence of the bandwidths of the A_1 (~225 cm⁻¹) and $2E_g$ (~290 cm⁻¹) lines of hematite.

The evolutions of the bandwidths of the stronger A_1 and $2E_g$ vibrational modes of hematite phase as a function of thermal treatment and under laser irradiation are compared in Fig. 5. With regard to the excellent agreement between the bandwidth curves, there is no doubt that the crystallization of the hematite phase induced by laser irradiation is purely due to a thermal effect resulting from light absorption.^[9] This result is not so surprising because in micro-Raman experiments, where the laser light is focused on the micrometer-size area, the laser energy density can be very high. In our case, where laser output power is about 600 mW, the laser energy density can be estimated (in a volume close to 1 μm^3) to be approximately 50 GW/cm³. A rise in temperature of several hundreds of degrees can be reached easily under a microscope, thereby inducing significant structural changes in materials. The identical values of the bandwidths in Fig. 5 allow us to address quantitatively in the case of α -Fe₂O₃ the correspondence between the output laser power and the temperature of thermal treatment. Consequently, this result also suggests that the local temperature of the sample heated under

laser excitation can be directly estimated from the bandwidths of Raman vibrational modes.

Conclusions

In summary, it has been demonstrated by micro-Raman and XRD measurements that the structural modification observed for γ -Fe₂O₃ nanoparticles under laser irradiation is due to a thermal effect associated with an increase in the grain sizes. Our investigations also revealed that, even at a low laser power, the effects of structural modifications are irreversible on nanoparticles and can be immediately evidenced from the Raman spectra. Consequently, our results show that more attention has to be paid when either nanostructured materials or nanocomposites are investigated by means of laser-based spectroscopy. Indeed, it is relatively easy to unintentionally heat a sample when using a microscope in which the laser light is focused to a small focal volume with a resulting high power density. For α -Fe₂O₃, we have shown that a few milliwatts output of the laser can easily induce significant structural changes.

Acknowledgements

This work was supported from the Collectivités Locales, Le Mans Métropole – Département de la Sarthe. The Centre de Compétence C'Nano Nord-Ouest is also gratefully acknowledged for financial support.

References

- [1] A. F. Thünemann, D. Schütt, L. Kaufner, U. Pison, H. Möhwald, *Langmuir* **2006**, *22*, 2351.
- [2] S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, E. Duguet, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2161.
- [3] M. H. Sousa, J. C. Rubim, P. G. Sobrinho, F. A. Tourinho, *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, *225*, 67.
- [4] M. A. G. Soler, G. B. Alcantara, F. Q. Soares, W. R. Viali, P. C. Sartoratto, J. R. L. Fernandez, S. W. D. Silva, V. K. Garg, A. C. Oliveira, P. C. Morais, *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 3921.
- [5] P. P. C. Sartoratto, K. L. Caiado, R. C. Pedroza, S. W. D. Silva, P. C. Morais, *J. Alloys Compd.* **2007**, *434*, 650.
- [6] K. S. K. Varadwaj, M. K. Panigrahi, J. Ghose, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 4286.
- [7] S. Chaianansutcharit, O. Mekasuwandumrong, P. Praserttham, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 40.
- [8] M. D. Alcala, C. Real, *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 955.
- [9] R. Massart, *IEEE Trans. Magn.* **1981**, *17*, 1247.
- [10] L. Lutterotti, MAUD program, CPD, Newsletter (IUCr) No. 24, **2000**, <http://www.ing.unitn.it/~luttero/maud>.
- [11] F. Delmonte, M. P. Morales, D. Levy, A. Fernandez, M. Ocana, A. Roig, E. Molins, K. Ogrady, C. J. Serna, *Langmuir* **1997**, *13*, 3627.
- [12] C. Y. Min, Y. D. Huang, L. Liu, *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 4756.
- [13] O. N. Shebanova, P. Lazor, *J. Raman Spectrosc.* **2003**, *34*, 845.
- [14] D. L. A. Defaria, S. V. Silva, M. T. Deoliveira, *J. Raman Spectrosc.* **1997**, *28*, 873.
- [15] Y. Zhou, Z. J. Zhang, Y. Yue, *Mater. Lett.* **2005**, *59*, 3375.
- [16] G. A. Ferguson, M. Hass, *Phys. Rev. A* **1958**, *112*, 1130.
- [17] S. Onari, T. Arai, K. Kudo, *Phys. Rev. B* **1977**, *16*, 1717.
- [18] I. R. Beattie, T. R. Gilson, *J. Chem. Soc. A: Inorg. Phys. Theor.* **1970**, 980.
- [19] C. G. Shull, W. A. Strauser, E. O. Wollan, *Phys. Rev. A* **1951**, *83*, 333.
- [20] B. Gillot, H. Nouaim, F. Mathieu, A. Rousset, *Mater. Chem. Phys.* **1991**, *28*, 389.
- [21] Z. Cvejić, S. Rakic, A. Kremenovic, B. Antic, C. Jovalekic, P. Colombari, *Solid State Sci.* **2006**, *8*, 908.
- [22] M. Vucinic-Vasic, B. Antic, A. Kremenovic, A. S. Nikolic, M. Stojilkovic, N. Bibic, V. Spasojevic, P. Colombari, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 4877.

RÉSUMÉ

Les objectifs de ce travail de thèse concernent l'étude du comportement structurale et magnétique de poudres constituées de nanoparticules de maghémite (γ - Fe_2O_3) de taille et de morphologie contrôlées, dispersées avec différentes concentrations dans une matrice de silice.

Les nanoparticules de maghémite sont de forme sphérique et de taille homogène (4 ± 1 nm) et sont obtenues en milieu aqueux par coprécipitation de sels métalliques (FeSO_4 et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$). Les nanocomposites ont été obtenus par méthode sol-gel.

La première partie de nos travaux a consisté à étudier la stabilité structurale des nanoparticules en fonction de la température de traitement et le contrôle des transitions de phase maghémite γ - Fe_2O_3 vers l'hématite α - Fe_2O_3 et vers la phase Epsilon. Nous nous sommes intéressés à la fois aux transitions induites thermiquement et sous irradiation laser. Nos travaux ont permis de montrer que l'effet engendré par irradiation laser est un effet purement thermique. La dispersion des nanoparticules dans la matrice a permis d'une part de retarder la transition de phase vers l'hématite et d'autre part d'induire, dans des conditions de concentration faible en maghémite, et sous irradiation laser, la phase epsilon, phase intermédiaire entre la maghémite et l'hématite.

La deuxième partie du travail a concerné l'étude des propriétés magnétiques des nanocomposites en fonction de la concentration massique en nanoparticules. L'objectif a été de caractériser la nature des interactions magnétiques entre les nanoparticules. Ces propriétés ont été étudiées par magnétométrie de type SQUID, modes Field Cooled (FC), Zero Field Cooled (ZFC), susceptibilité alternative, et spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe . La complémentarité de ces approches magnétiques a permis de mieux comprendre la nature des interactions magnétiques dans les nanocomposites γ - Fe_2O_3 @ SiO_2 , à fortes concentrations. Le comportement de type verre de spin à basse température suggère un couplage dipolaire entre ces nanoparticules.

Mots-clés : Nanoparticules, irradiation laser, transitions de phase, nanocomposites, stabilité structurale, interactions magnétiques.

