



Synthèse et caractérisation de nouvelles nanostructures à base d'oxyde et de carbure de Fe

Cynthia Joseph Eid

► To cite this version:

Cynthia Joseph Eid. Synthèse et caractérisation de nouvelles nanostructures à base d'oxyde et de carbure de Fe. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I; École doctorale des Sciences et de Technologie (Beyrouth), 2010. Français. NNT : 2010LYO10172 . tel-00720870

HAL Id: tel-00720870

<https://theses.hal.science/tel-00720870>

Submitted on 26 Jul 2012

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

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

**THESE EN COTUTELLE
DE L'UNIVERSITE LIBANAISE ET DE L'UNIVERSITE DE LYON 1**

pour l'obtention du diplôme de Doctorat

Spécialité : Chimie et Physique des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement par

Cynthia Joseph EID

Le 30 Septembre 2010

**Synthèse et caractérisation de nouvelles
nanostructures à base d'oxyde et de carbure
de Fe.**

Devant le jury composé de :

Mme Zeinab SAAD	Université Libanaise – Ecole doctorale des sciences et de technologie	Président du Jury
M. Antonio KHOURY	Université Libanaise – Faculté des Sciences II	Co-directeur
M. Yves MONTEIL	Université Claude Bernard – Lyon I	Co-directeur
M. Arnaud BRIOUDE	Université Claude Bernard – Lyon I	Co-encadrant
M. Roy ASMAR	Université Libanaise – Faculté des Sciences II	Co-encadrant
M. Jean-Pierre SIMONATO	CEA- Grenoble	Rapporteur
M. Malek TABBAL	American University of Beirut	Rapporteur
M. Philippe MIELE	Université Claude Bernard – Lyon I	Examineur



Université Libanaise

Ecole Doctorale
Sciences et Technologie



**THESE EN COTUTELLE
DE L'UNIVERSITE LIBANAISE ET DE L'UNIVERSITE DE LYON 1**

pour l'obtention du diplôme de Doctorat

Spécialité : Chimie et Physique des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement par

Cynthia Joseph EID

Le 30 Septembre 2010

**Synthèse et caractérisation de nouvelles nanostructures à base
d'oxyde et de carbure de Fe.**

Devant le jury composé de :

Mme Zeinab SAAD	Université Libanaise – Ecole doctorale des sciences et de technologie	Président du Jury
M. Antonio KHOURY	Université Libanaise – Faculté des Sciences II	Co-directeur
M. Yves MONTEIL	Université Claude Bernard – Lyon I	Co-directeur
M. Arnaud BRIOUDE	Université Claude Bernard – Lyon I	Co-encadrant
M. Roy ASMAR	Université Libanaise – Faculté des Sciences II	Co-encadrant
M. Jean-Pierre SIMONATO	CEA- Grenoble	Rapporteur
M. Malek TABBAL	American University of Beirut	Rapporteur
M. Philippe MIELE	Université Claude Bernard – Lyon I	Examineur

« Si toute vie va inévitablement vers sa fin,
nous devons durant la nôtre,
la colorier avec nos couleurs d'amour et d'espoir. »

A la mémoire de Pr. Yves Monteil

Remerciements

Je souhaiterais tout d'abord remercier l'Ecole Doctorale des Sciences et de Technologie (EDST) ainsi que l'Université Libanaise qui m'ont offert l'opportunité d'effectuer ce travail de thèse dans les meilleures conditions. Je voudrais témoigner toute ma reconnaissance à Madame Zeinab SAAD, Professeur et Doyen de l'EDST d'avoir bien voulu faire partie de ce jury.

Je souhaiterais exprimer ma gratitude à Monsieur le Professeur Antonio KHOURY, directeur du laboratoire de Physique Appliquée à l'Université Libanaise pour avoir dirigé ma thèse. L'existence et la reconnaissance nouvelle du laboratoire doivent beaucoup à son dynamisme et son engagement qui ont peu d'égal. Sa conception des relations humaines contribue à créer un climat de travail très agréable.

J'aimerais exprimer mon admiration sans limite pour Monsieur le Professeur Yves MONTEIL, directeur de cette thèse. Grâce à sa bonté et sa gentillesse, il a rendu mon séjour à Lyon possible et inoubliable. Sans lui, cette thèse n'aurait jamais été. Je n'oublierai pas ses efforts tout au long de ma vie. Puisse-t-il trouver ici le signe de ma gratitude.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Philippe MIELE, directeur du laboratoire Multimatériaux et interfaces pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire. Je suis heureuse qu'il ait accepté de faire partie de ce jury malgré ses lourdes responsabilités.

Je désire exprimer ma sincère reconnaissance à Monsieur Malek TABBAL, Professeur à l'Université Américaine de Beirut et à Monsieur Jean-Pierre SIMONATO, Professeur au CEA Grenoble, pour avoir accepté la responsabilité d'être rapporteurs de ce travail.

Je voudrais également remercier Monsieur Arnaud BRIOUDE, Professeur à l'Université Claude Bernard de Lyon1 qui m'a fait confiance en me proposant cette étude et en acceptant d'encadrer mon travail. Je lui suis extrêmement reconnaissante pour m'avoir consacré du temps en Raman, en microscopie électronique et surtout dans la correction de ce manuscrit. Peut-être aurons-nous l'occasion de travailler ensemble à l'avenir.

Ce travail doit beaucoup à l'aide précieuse de Docteur Roy ASMAR qui m'a suivi pendant ce travail de thèse. Je le remercie de m'avoir initié à la recherche et de m'avoir encadré en partageant joies et difficultés.

J'ai eu la chance de travailler avec Monsieur Vincent SALLES qui m'a beaucoup appris sur le plan expérimental. Ses connaissances dans le domaine de l'électrospinning m'ont aidé

tout au long de ma thèse, sans oublier nos discussions scientifiques qui ont toujours été fructueuses.

Je souhaiterais remercier Monsieur Jean-Claude PLENET, Professeur à l'Université Claude-Bernard de Lyon1. Grâce à lui, j'ai pu effectuer des traitements thermiques au sein du laboratoire LPMCN, des échantillons qui sont à la base de nombreux résultats rapportés dans ce mémoire.

Je suis extrêmement reconnaissante à Madame Anne PILLONNET de m'avoir appris l'utilisation de la spectroscopie des lignes noires (M-lines spectroscopy), source de nombreux résultats. Nos discussions sur la recherche notamment le domaine des couches minces guidantes ont toujours été enrichissantes.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Monsieur Dominique LUNEAU pour le temps précieux qui m'a consacré pour caractériser les échantillons par SQUID.

Je voudrais saluer et remercier tous les membres du laboratoire LMI, en particulier Samuel BERNARD qui m'a encadré durant mon stage de DEA (sa bonne humeur contribue largement à la bonne ambiance de l'équipe), Umit DEMIRCI pour son communicatif dynamisme scientifique, et Bérangère TOURY pour sa gentillesse et son efficacité.

Je tiens maintenant à exprimer mes remerciements les plus sincères à Mirna BECHELANY qui grâce à elle Lyon est devenue de plus en plus belle. Je lui souhaite bon courage et j'espère quelle gardera toujours son dynamisme et son sourire. Je suis vraiment reconnaissante pour cette thèse qui m'a fait gagner une amie pour la vie.

Je souhaite bon courage à mes collègues Michael et Nadine. Une pensée particulière pour Diane, je lui souhaite une bonne soutenance dans un futur immédiat.

A mes professeurs de la faculté de Physique à l'Université Libanaise, j'adresse mes sincères remerciements, en particulier pour Prof. Joseph BECHARA (pour ses discussions scientifiques et sociales largement appréciées), Prof. Joseph FARAH (pour sa façon d'enseigner et ses qualités humaines), et Prof Youssef ZAATAR (pour son aide et son efficacité).

Milles excuses à tous ceux que j'aurais oublié.

Je remercie du fond du cœur mes parents pour m'avoir toujours permis de suivre le chemin des études. Merci pour leur soutien, leurs encouragements et surtout leur amour qui a toujours été une source motivante.

Enfin, je ne pourrais oublier de remercier mon fiancé Dany pour son grand amour et son soutien moral durant toutes ces années. Il m'a appris qu'après la pluie, il y a toujours un beau temps. ...

Table des matières

INTRODUCTION	9
CHAPITRE I	13
ETAT DE L'ART SUR LES NANOSTRUCTURES MAGNETIQUES 0D, 1D, 2D	13
I.1 Propriétés magnétiques	13
I.1.1 Origine et types de magnétisme	13
I.2 Aperçu général sur les matériaux à base de Fer	15
I.2.1 La structure cristalline	16
I.2.2 Propriétés magnétiques des oxydes de fer	17
I.2.3 Propriétés magnétiques des carbures de fer	18
I.2.4 Applications	18
I.2.5 Méthodes de préparation	23
I.2.5.1 Nanostructures d'oxyde de fer	23
I.2.5.2 Nanostructures de carbure de fer	27
I.3 Techniques de caractérisation	29
I.3.1 Propriétés structurales	29
I.3.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)	29
I.3.1.2 Spectroscopie Raman	30
I.3.1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)	31
I.3.1.4 Microscopie électronique en transmission (MET)	32
I.3.2 Propriétés optogéométriques	32
I.3.2.1 Spectroscopie des lignes noires ou M-lines	32
I.3.3 Propriétés optiques	35
I.3.3.1 Absorption UV-Visible	35
I.3.4 Propriétés magnétiques	36
I.3.4.1 SQUID (Superconducting Quantum Interference Device)	36
I.3.5 Propriétés thermiques	37
I.3.5.1 ATG (Analyse thermogravimétrique)	37
I.3.5.2 CDB (Calorimétrie Différentielle à Balayage)	38
I.4 Conclusion	38
REFERENCES	39

CHAPITRE II	45
SYNTHESE ET CARACTERISATION DE NANOOBJETS MAGNETIQUES	45
II.1 Nano objets 0 D	46
II.1.1 Les nanoparticules sphériques de magnétite Fe_3O_4	46
II.1.1.1 Méthode de préparation.....	46
II.2 Nano objets 1 D	48
II.2.1 Synthèse des nano-bâtonnets d'hématite et d'hématite-goethite	48
II.2.1.1 Protocole opératoire	49
II.2.1.2 Problématique liée à cette synthèse	49
II.2.1.3 Addition des polymères.....	50
II.2.2 Synthèse des nanofils et des nanotubes à base de Fer par électrospinning	51
II.2.2.1 Introduction	51
II.2.2.2 Appareillage	52
II.2.2.3 Les paramètres de la procédure.....	53
II.2.2.4 Préparation des nanofils et des nanotubes à base de fer	55
II.3 Etude des propriétés morphologiques et structurales des nanostructures	60
II.3.1 Les nanoparticules 0D : Nanosphères de magnétite Fe_3O_4	60
II.3.1.1 Microscopie électronique en transmission.....	60
II.3.1.2 Diffraction des rayons X	64
II.3.1.3 Spectroscopie d'absorption UV-visible	65
II.3.2 Les nanostructures 1D : Nanobâtonnets d'hématite et d'hématite-goethite.....	66
II.3.2.1 Microscopie électronique en transmission.....	66
II.3.2.2 Spectroscopie d'absorption UV-visible	68
II.3.3 Les nanofils, les nanotubes et les nanorubans à base de Fer.....	69
II.3.3.1 Les nanofibres polymères	69
II.3.3.2 Les nanofibres FeAc_2/PVP recuites sous Air	73
II.3.3.3 Les nanofibres $\text{Fe}(\text{Ac})_2/\text{PVP}$ recuites sous Ar/H_2	78
II.3.3.4 Etude sur la taille du diamètre des nanofibres FeAc_2/PVP traités sous air ou sous H_2/Ar	84
II.3.3.5 Etude en fonction de la température des nanofibres FeAc_2/PVP traitées sous air.....	86
II.3.3.6 Etude en fonction de la température des nanofibres FeAc_2/PVP traitées sous Ar/H_2	90
II.3.3.7 Les nanofibres $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{PVA}$ traitées thermiquement sous Air.....	96
II.3.3.8 Les nanofibres $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{PVA}$ recuites sous Ar/H_2	102
II.3.4 Propriétés magnétiques des nanotubes d'hématite	106
II.4 Conclusion.....	111
REFERENCES	113

CHAPITRE III	117
NANOSTRUCTURES MAGNETIQUES 2D.....	117
III.1 Le procédé Sol-Gel.....	118
III.1.1 Principe de la méthode	118
III.1.2 Les paramètres chimiques et leur influence sur la qualité du dépôt	119
III.2 Elaboration des couches minces	121
III.2.1 Synthèse du sol de TiO_2	121
III.2.2 Choix et préparation des substrats	122
III.2.3 Elaboration des couches minces	123
III.2.3.1 Méthode de dépôt : Le Dip-Coating	123
III.2.4 Traitements thermiques.....	126
III.3 Guide d'onde optique	127
III.3.1 Guide d'onde plan asymétrique à saut d'indice	127
III.3.2 Guide d'onde plan anisotropique.....	129
III.4 Propriétés des guides d'onde non dopés.....	130
III.4.1 Propriétés optogéométriques (épaisseur et indice de réfraction)	130
III.4.2 Propriétés structurales (DRX).....	132
III.5 Dopage du sol à l'aide de nanoparticules magnétiques	133
III.5.1 Nanoparticules magnétiques	134
III.5.1.1 Caractéristiques des nanoparticules magnétiques.....	134
III.6 Propriétés des guides d'onde dopés	136
III.6.1 Propriétés optogéométriques (épaisseur et indice de réfraction)	136
III.6.1.1 Qualité optique des couches minces magnéto-optiques	139
III.7 Elaboration des couches de carbure de fer et d'oxyde de fer par la technique dip-coating	139
III.7.1 Préparation des échantillons	139
III.7.2 Quelques propriétés caractéristiques	141
III.8 Conclusion.....	144
RÉFÉRENCES	145
CONCLUSION.....	147

INTRODUCTION

La forte demande actuelle dans les domaines de la « *nouvelle technologie* » a incité les chercheurs à explorer des approches innovantes pour l'élaboration des matériaux multifonctionnels. A l'échelle nanométrique, les propriétés physiques (optiques, électroniques, magnétiques...) des particules sont uniques. Elles sont largement dépendantes des effets quantiques liés à leur taille réduite. En fait, quand la taille du matériau devient de l'ordre de grandeur des longueurs d'onde de Broglie (des électrons, des phonons ou des excitons), des phénomènes particuliers liés aux confinements quantiques peuvent avoir lieu. Récemment, des différences entre les propriétés magnétiques d'un matériau massif et d'un nanomatériau montrent que la réduction de la taille implique de profondes modifications des propriétés magnétiques. Etant donné que les nanoparticules possèdent un rapport atomes de surface/atomes de cœur très important, les effets de surface ou d'interface amènent d'importantes modifications des valeurs moyennes des anisotropies et des moments magnétiques. La réduction de la coordinence conduit à la diminution de la largeur de la bande 3d, des métaux de transition, ce qui a pour conséquence l'augmentation de la densité d'état. En première approximation, le moment magnétique est proportionnel à la densité des états au niveau de Fermi, une augmentation du moment magnétique est donc prévisible. Cette augmentation est également sensible à la symétrie et aux paramètres de maille qui peuvent varier lorsque la taille diminue. De plus, des caractéristiques intrinsèques comme les températures de transition magnétique (ex : température de Curie et température de Morin) peuvent dépendre fortement de la taille et de la morphologie des nanoparticules. Ainsi, en contrôlant la taille, la forme, la composition et la structure des nanoparticules, on arrive à contrôler les caractéristiques magnétiques du matériau ce qui présente un intérêt considérable pour de nombreuses applications.

Actuellement, dans le domaine de l'enregistrement magnétique, des poudres de γ -Fe₂O₃, Co- γ -Fe₂O₃, Fe ou Fe-Co sont souvent utilisés dans la fabrication des cassettes et des disques magnétiques. Dans ce cas, l'enregistrement de 1 bit nécessite la présence d'environ 10^9 atomes. Cependant, avec l'usage des nanomatériaux (particules de diamètre 10 nm), 10^5 atomes sont suffisants pour enregistrer un bit. Ainsi, les nanomatériaux magnétiques permettent d'augmenter la densité de l'enregistrement informatique par un facteur de 10^3 - 10^4 .

Récemment, des nanoparticules de magnétite et de maghémite ont été utilisées pour des

applications biomédicales en raison d'une part de leur biocompatibilité et d'autre part de leur faible toxicité dans le corps humain. Le fonctionnement de ces nanovecteurs biomédicaux à base de nanoparticules d'oxyde de fer superparamagnétiques consiste à délivrer, sous l'effet d'un champ magnétique, le médicament externe vers la cible désirée où il sera libéré localement. Cette nouvelle thérapeutique permettra de remplacer les méthodes conventionnelles qui présentent en plus de leur coût élevé de multiples désavantages.

On peut diviser les nanostructures en trois catégories, selon leur forme géométrique:

- **Nanoparticule** qui est une nanostructure à zéro dimension (0D). Sa forme est proche de celle d'un sphéroïde. Les nanoparticules ayant un arrangement ordonné d'atomes sont dites des nanocristallites.
- **Nanorods et nanofibres** qui sont des nanostructures à une dimension (1D). Leur orientation suivant une direction privilégiée leur confère des propriétés optiques et magnétiques intéressantes.
- **Couches minces** déposées sur des substrats qui sont des nanostructures à deux dimensions (2D). Cette catégorie constitue une grande partie des applications industrielles.

La problématique de l'élaboration des nanostructures magnétiques à 0 D de haute qualité est un réel défi, car dans la littérature ce type de matériaux présentant à la fois une homogénéité en taille et une dispersion sont très rares. De plus, il est rare que les travaux précédents soient reproductibles surtout quand il s'agit de synthèses effectuées par décomposition thermique de précurseurs organométalliques dans des solvants organiques. En ce qui concerne les méthodes de préparation des nanobâtonnets (nanorods), souvent elles présentent des limitations parmi lesquelles on cite:

- Méthode par Templating (moulage) : nécessité d'enlever le Template, de sélectionner le solvant approprié et de calciner à haute température sans modifier la forme voulue.
- Procédures hydrothermales et solvothermales: un rapport d'aspect (longueur sur largeur) parfois limité, une quantité assez faible de matériaux produits et une forte aggrégation qui peut avoir lieu.

Nous avons choisi d'utiliser une méthode originale de synthèse de nanostructures magnétiques à une dimension, la technique «**Electrospinning**». Elle permet de produire une grande quantité de nanofibres sans problème d'aggrégation souvent rencontré dans les autres techniques de synthèse.

Comme les propriétés physiques d'un matériau à l'échelle nanométrique sont largement dépendantes de la taille et de la forme des nanostructures, il est utile de synthétiser de

nouvelles compositions et morphologies. Dans ce manuscrit, nous décrirons plusieurs approches d'élaboration de nanostructures 0D, 1D et 2 D multifonctionnelles afin de mieux connaître les paramètres qui contrôlent leur composition chimique et leur structure. De plus, ce travail de recherche a abouti à la synthèse de nouveaux matériaux comme les nanofibres et les couches minces de carbure de fer par la technique d'électrospinning et de dip-coating. L'étude avancée de leurs structures par les techniques de caractérisations usuelles (MET, MEB, DRX, Raman...) permettra de collecter toutes les informations nécessaires à la compréhension de leurs propriétés physiques (magnétiques, optiques, électriques). Dans un but ultime, nous souhaiterons explorer les possibilités d'application de ces matériaux qui présentent à la fois des caractéristiques électriques et magnétiques intéressantes.

Le mémoire s'organise en trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à la présentation de la variété des matériaux à base de fer, sujet de notre étude. Leurs structures cristallines et leurs propriétés magnétiques seront décrites en détail. Nous nous attachons ensuite à effectuer un bilan sur les applications reliées à ces nanostructures d'oxydes et de carbures de fer. Les différentes méthodes de synthèse utilisées dans le cadre de la réalisation des nanostructures de différentes géométries sphérique 0D, linéaire 1D, et couche mince 2D seront abordées. Nous finirons par une présentation des techniques de caractérisations structurales, optiques et magnétiques utilisées pour l'étude de ces matériaux. Ainsi, ce premier chapitre aura permis de définir un état de l'art actuel de la recherche dans le domaine des matériaux à base de fer.

Le deuxième chapitre est constitué de deux parties principales. Dans la première partie, nous expliquerons en détails toute la procédure d'élaboration des nanoparticules sphériques de magnétite Fe_3O_4 et des nano-objets à une dimension (nanobâtonnets d'hématite et d'hématite-goethite, nanotubes d'hématite, nanofils de carbure de fer, nanorubans d'oxyde de fer). La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la discussion des résultats expérimentaux obtenue sur les nanostructures synthétisées de différentes géométries. Une étude complète et détaillée sur les propriétés structurales de ces matériaux définira les paramètres expérimentaux permettant d'obtenir des nano objets de bonne qualité. Ces matériaux peuvent être utilisés dans de nombreuses applications comme en particulier pour la réalisation de couches minces guidantes magnéto-optiques. L'originalité de notre nouvelle stratégie de synthèse de nano-objets 1D magnétiques conduit à la formation de morphologies variées : nanofils, nanotubes et nanorubans. De plus, elle a permis d'obtenir pour la première fois des nanofibres de carbure de fer Fe_3C magnétiques stables dans les conditions ambiantes.

Le dernier chapitre sera consacré à l'élaboration et à l'étude des propriétés optogéométriques (indice de réfraction et épaisseur) des couches minces magnétiques déposées sur un substrat en pyrex. Le choix de la méthode dip-coating est justifié par sa facilité de mise en œuvre, son faible coût et le nombre important d'échantillons préparés pendant une courte durée. Nous choisirons quelques types de nanostructures préparées dans le second chapitre pour les introduire dans une matrice TiO_2 . Les propriétés optogéométriques de ces couches dopées seront comparées à celles des couches non dopées. Nous terminerons le dernier chapitre par la mise au point des couches minces d'hématite et de carbure de fer préparées à partir de la même solution qui a servi à la préparation des nanotubes d'hématite et de carbure de fer par la technique d'électropinning. Quelques résultats seront présentés ouvrant les voies à l'exploration des potentialités de telles couches.

Nous terminons ce manuscrit par un bilan des résultats obtenus et des perspectives à venir.

Chapitre I

Etat de l'Art sur les nanostructures magnétiques 0D, 1D, 2D

Ce chapitre a pour but de présenter de la façon la plus complète possible les différents travaux effectués sur l'élaboration de nanostructures magnétiques multi-échelles afin d'en définir l'état de l'art actuel. Tout d'abord, nous commencerons par détailler la variété des matériaux à base de fer, ainsi que leur structures cristallines et les propriétés magnétiques correspondantes. Ensuite, nous effectuerons un bilan sur leurs applications en centrant notre étude sur les oxydes et les carbures objet de notre étude. Un soin particulier sera porté sur les différentes méthodes de synthèse mises en œuvre sur ces matériaux en fonction de la géométrie de la nanostructure recherchée i.e. sphérique 0D, linéaire 1D, et couche mince 2D. Les techniques de caractérisations structurales, optiques et magnétiques spécifiquement utilisées pour l'étude des propriétés de ces matériaux seront aussi présentées.

I.1 Propriétés magnétiques

I.1.1 Origine et types de magnétisme

Les propriétés magnétiques d'une substance proviennent des mouvements des charges positives (noyaux) et des charges négatives (électrons). Le magnétisme engendré par les électrons est 100 à 1000 fois plus important que celui dû aux noyaux [1]. Le magnétisme trouve donc essentiellement son origine dans les propriétés des électrons, d'une part par leur état quantique de spin S et d'autre part par leur mouvement orbital (L) autour du noyau de l'atome (magnétisme orbital). La force agissant sur les électrons, dite force de Lorentz, traduit la présence d'un champ magnétique [2].

Il faut distinguer les différents types de magnétisme [3] (Figure I.1):

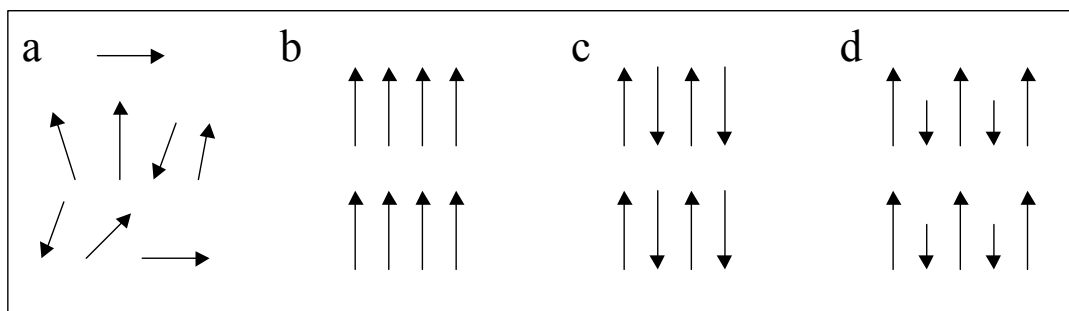


Figure I.1: Les moments magnétiques s'orientent au hasard dans les paramagnétiques (a) et sont de même sens dans les matériaux ferromagnétiques (b), de sens opposés mais de somme nulle dans les antiferromagnétiques (c), et de sens opposés et de grandeur différente dans les ferrimagnétiques (d).

- Le **ferromagnétisme** – Ce domaine particulier du magnétisme concerne par exemple la majorité des matériaux magnéto-optiques. Un matériau ferromagnétique possède la propriété de s'aimanter très fortement sous l'effet d'un champ magnétique. En l'absence du champ, la magnétisation est gardée. L'alignement prend lieu dans de petits domaines nommés domaines de Weiss. Chaque domaine contient des milliards de dipôles tous alignés ensemble, mais les domaines entre eux sont orientés aléatoirement. En appliquant un champ magnétique extérieur, les dipôles tendent à résister à la torsion appliquée afin de garder leur alignement avec les dipôles voisins. Pour cette raison, à la frontière de deux domaines une compétition a lieu entre les voisins. Alors, l'effet net du champ magnétique consiste à élargir les frontières de chaque domaine. Lorsque le champ magnétique appliqué est assez intense, un seul domaine persiste et la magnétisation devient saturée. Cet élargissement des domaines suite à l'application d'un champ magnétique externe est irréversible. A la coupure du champ magnétique, certains domaines retournent à une orientation aléatoire tandis que d'autres gardent celle acquise par l'application du champ appliquée. Ce comportement est illustré par un cycle hystérésis considéré comme étant la signature des matériaux ferromagnétiques. Pour l'usage industriel, seul le fer, le cobalt et le nickel sont ferromagnétiques. Lorsque les substances ferromagnétiques sont chauffées, elles perdent leurs propriétés magnétiques et se transforment en matériaux paramagnétiques. Cette perte devient complète au-dessus d'une certaine température, caractéristique de la substance considérée, appelée température de Curie [4]. Un matériau ferromagnétique peut également devenir paramagnétique si sa taille est suffisamment petite : on parle alors de **superparamagnétisme**.

- Le **diamagnétisme** - est dû à la faible aimantation induite dans la direction, mais en sens opposé, du champ appliqué. Un diamagnétique parfait offrirait une résistance maximale au passage du champ magnétique et présenterait une perméabilité nulle. Les métaux

comme l'argent, l'or, le cuivre, le mercure ou le plomb, et des substances comme le quartz, le graphite, les gaz rares ainsi qu'une grande majorité des composés organiques se rangent dans cette catégorie.

- Le **paramagnétisme** - est dû à l'action du champ appliqué sur les moments permanents de certains atomes. Les substances paramagnétiques ne possèdent pas d'aimantation en l'absence de champ magnétique extérieur, car les moments magnétiques de leurs atomes s'orientent au hasard, si bien que le moment magnétique résultant est nul. La plupart des métaux font partie de cette famille.

- Le **ferrimagnétisme** - s'observe dans des matériaux comme des ferrites, famille d'oxyde de fer particuliers. Les matériaux ferrimagnétiques ont des propriétés similaires aux substances ferromagnétiques : ils possèdent une aimantation résultante non nulle en l'absence de champ magnétique extérieur. Leur structure cristalline est divisée en deux réseaux caractérisés chacun par un moment magnétique différent, la somme de ces deux moments étant non nulle. Contrairement aux matériaux ferromagnétiques, les ferrimagnétiques sont des isolants électriques, ce qui les rend très intéressants dans l'industrie, notamment en radioélectricité [5].

- Si les moments des deux réseaux cristallins sont égaux et opposés, il s'agit d'**antiferromagnétisme**. En conséquence, l'aimantation magnétique résultante est nulle. Il existe une température analogue à la température de Curie, appelée température de Néel, au-dessus de laquelle la substance antiferromagnétique devient paramagnétique [4].

I.2 Aperçu général sur les matériaux à base de Fer

Les oxydes de fer, objets principaux de notre étude, sont les composés à base de fer les plus répandus dans la nature. On trouve la magnétite (Fe_3O_4), la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), et l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [6]. Parmi ces trois oxydes, la phase hématite (de couleur rouge vif), a été découverte la première et demeure la plus connue car très présente dans l'écorce terrestre. Elle est extrêmement stable dans les conditions ambiantes et est souvent le résultat de la transformation des autres oxydes de fer. La magnétite (de couleur noire) présente également dans la nature, est l'oxyde de métaux de transition possédant le plus important magnétisme [6-7]. La maghémite qui est aussi présente dans le sous-sol est métastable et peut être obtenue par traitement thermique des autres types d'oxydes de fer.

I.2.1 La structure cristalline

La structure cristalline de l'hématite est rhomboédrique. Elle est constituée par des ions oxygène occupant un arrangement hexagonal avec des ions Fe^{3+} occupant des sites octaédriques (Figure I.2). En ce qui concerne la magnétite et la maghémite, les ions oxygènes sont présents dans un arrangement cubique (Figure I.2). La magnétite possède une structure spinelle avec des ions Fe^{3+} distribués aléatoirement entre les sites octaédriques et tétraédriques, et les ions Fe^{2+} occupant uniquement les sites octaédriques [8]. La structure spinelle est composée d'un assemblage compact cubique à faces centrées d'ions O^{2-} délimitant des sites cristallographiques octaédriques et tétraédriques dans lesquels prennent place les différents cations nécessaires à la neutralité de la maille. La maghémite possède une structure spinelle similaire à celle de la magnétite mais en diffère par la présence de lacunes distribuées dans le sous-réseau cationique (sites octaédriques) [9].

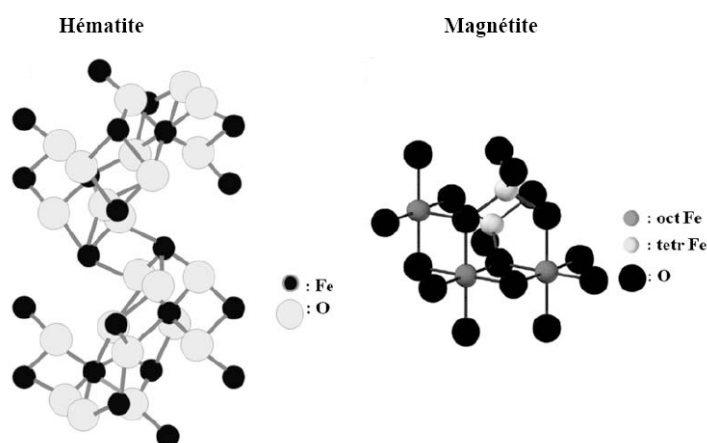


Figure I.2: Structure cristalline de l'hématite et de la magnétite.

A part les oxydes de fer, les carbures de fer en particulier Fe_3C (Cémentite) présentent des propriétés également intéressantes; ils possèdent une résistance plus importante à l'oxydation que les particules de fer et que les nitrures de fer [10].

La cémentite est orthorhombique (Figure I.3) et sa structure comporte des atomes de fer à deux degrés d'oxydation: Fe(II) et Fe(I) dans la proportion de deux atomes de Fe(II) pour un atome de Fe(I) . La maille élémentaire de Fe_3C illustrée sur la figure II comporte 12 atomes de fer et 4 atomes de carbone [11].

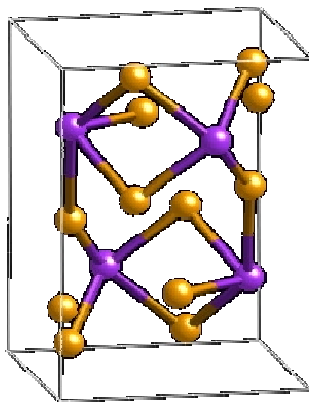


Figure I.3 : Structure cristalline de la cémentite Fe_3C : Sphères jaunes correspondent aux atomes de fer, les sphères violettes correspondent aux atomes de carbone.

I.2.2 Propriétés magnétiques des oxydes de fer

Un matériau magnétique est caractérisé par l'existence en son sein de moments magnétiques locaux dont la somme dans une direction donnée fournit ce que l'on appelle l'aimantation du matériau. L'aimantation à saturation est une caractéristique magnétique statique. C'est un paramètre qui dépend notamment de la composition du matériau magnétique et de sa structure.

L'étude du magnétisme des oxydes de fer est fondamentale, au vu des nombreux domaines d'applications concernés. Nous préciserons par la suite les propriétés magnétiques (aimantation à saturation et température de Curie) des oxydes de fer dans leur forme massive [12-15]:

La magnétite Fe_3O_4 ayant une structure cubique de type spinelle est ferromagnétique à très forte aimantation spontanée. Sa structure lui confère des directions de facile aimantation dans les diagonales [111] avec une température de Curie de 575-585°C et une aimantation à saturation de 90-92 $\text{A.m}^2/\text{kg}$ à la température ambiante.

L'hématite est un matériau antiferromagnétique caractérisé par une température de Curie de 675°C et par une aimantation à saturation de 0.4 $\text{A.m}^2/\text{kg}$ soit $\sim 0,5 \%$ de l'aimantation de la magnétite. En plus de sa température de Curie, l'hématite possède une transition à la température $\sim -13^\circ\text{C}$ appelée la transition de Morin à partir de laquelle l'axe de facile aimantation change d'orientation. Au dessous de cette température, le matériau gagne son comportement antiferromagnétique tandis qu'au dessus de la température de Morin, le matériau présente un comportement de faible ferromagnétisme [16].

La maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a la même composition chimique que l'hématite mais possède une structure cristallographique proche de celle de la magnétite bien que certains sites restent vacants. Elle est caractérisée en principe par une aimantation à saturation de 70-80 A.m²/kg et une température de Curie de 600 °C.

Les nanoparticules magnétiques (magnétite et maghémite) sont connues pour présenter un comportement superparamagnétique si leur taille est suffisamment petite (typiquement moins de 20 nm) [16]. Comme nous le verrons par la suite, les nanoobjets présentent des propriétés différentes des matériaux massifs et des températures de transition (Curie, Morin) différentes que celles répertoriées dans littérature. Il n'est d'ailleurs pas rare de rencontrer plusieurs valeurs de température pour différents matériaux de géométrie voisine ou peu différente.

I.2.3 Propriétés magnétiques des carbures de fer

Plusieurs carbures de fer ont déjà été synthétisés et le plus utilisé technologiquement à cause de ses propriétés mécaniques et magnétiques intéressantes est la cémentite (Fe_3C). Elle est ferromagnétique en dessous de la température de Curie ($\sim 210^\circ\text{C}$) [17-18]. Les spins sont orientés parallèlement à l'axe c [11]. Elle possède dans sa forme massive un moment de saturation de ~ 140 emu/g à la température ambiante et de ~ 169 emu/g à 0 K [19].

I.2.4 Applications

Les propriétés magnétiques des matériaux à base de fer ont été utilisées dans de nombreuses applications : enregistrement magnétique, catalyse, ferrofluide... Ils sont souvent utilisés aussi dans le domaine de l'imagerie par résonance magnétique et des agents thérapeutiques pour le traitement de cancer [20-23].

Ces applications nécessitent l'élaboration des nanomatériaux spécifiques au niveau de la taille, de la forme, des caractéristiques de la surface et des propriétés magnétiques. Nous présenterons par la suite les applications actuelles les plus intéressantes des nanostructures d'oxyde de fer et de carbure de fer, qui constituent l'essentiel des matériaux préparés pendant ce travail de thèse.

Enregistrement magnétique:

Dans de telles applications, les particules doivent être stables et résistantes pendant d'importantes fluctuations de température [24]. Pour une performance optimale, les particules

doivent exhiber une force coercitive et une rémanence élevées [25]. La maghémite est souvent utilisée dans les applications d'enregistrement de données à cause de sa stabilité chimique et physique [26]. Egalement, les carbures de fer (Fe_3C , Fe_5C_2 , Fe_7C_3) possèdent une aimantation de saturation supérieure à celle de l'hématite et une résistance importante à l'oxydation. Ces caractéristiques leur permettent d'être de bons candidats pour des applications dans le domaine de l'enregistrement magnétique [17].

Applications optiques:

L'usage de la magnétite dans les ferrofluides a été proposé pour la fabrication des dispositifs à haute performance dans le domaine spatial. Les ferrofluides sont constitués par des particules superparamagnétiques de taille nanométrique dispersées dans une phase aqueuse ou organique [6]. Le ferrofluide ne possède aucun moment magnétique net en l'absence d'un champ magnétique appliqué.

Applications biomédicales:

Récemment, la magnétite et la maghémite ont été utilisées pour des applications biomédicales en raison d'une part de leur biocompatibilité et d'autre part de leur faible toxicité dans le corps humain [7,24,27,28]. De telles applications nécessitent la synthèse de particules possédant un comportement superparamagnétique à la température ambiante. En fait, l'aimantation rémanente est responsable de l'agglomération des particules qui peut entraîner le blocage de la circulation dans les vaisseaux sanguins. Ces applications nécessitent une stabilité des particules dans l'eau à un pH neutre proche des conditions physiologiques [7,24,29]. Le fonctionnement de ces nanovecteurs biomédicaux à base de nanoparticules d'oxyde de fer superparamagnétiques consiste à délivrer, sous l'effet d'un champ magnétique, le médicament externe vers la cible désirée où il sera libéré localement [30-31]. Ceci permet de réduire la dose du médicament et donc de se prémunir d'éventuels effets nocifs secondaires [31]. A part les nanoparticules d'oxyde de fer, les carbures de fer encapsulés dans le graphite présentent des propriétés intéressantes. En fait, la couche de carbone permet l'isolation magnétique et physique des particules et par la suite empêche leurs interactions et donc leurs agrégations. Cette caractéristique associée à une fonctionnalisation plus facile de la surface carbonée des nanoparticules peut permettre de rendre ces carbures encore plus efficaces pour des applications biomédicales. En plus, ce type de nanoparticules présente une excellente biocompatibilité et une stabilité dans des environnements organiques et inorganiques [32].

Applications catalytiques:

La magnétite et l'hématite sont utilisées comme catalyseur pour un nombre important de réactions industrielles [6, 19, 33], comme la synthèse de l'ammoniac, la désulfurisation du gaz naturel et l'oxydation des alcools.

Applications décoratives:

Les 3 formes d'oxydes de fer magnétiques sont souvent utilisées dans la synthèse de pigments pour la peinture de céramique et de porcelaine [6]. Elles présentent selon leur phase cristalline une variété de couleur allant du rouge pour l'hématite, au marron pour la maghémite et au noir pour la magnétite [34]. Comme nous le verrons par la suite, des sous structures cristallines telles que la goethite FeOOH , très proche de celle de l'hématite peuvent apporter tout un panel de couleur de type ocre très apprécié dans l'industrie du cosmétique.

Applications électromagnétiques:

Les carbures de fer possèdent en plus de leurs propriétés magnétiques, des propriétés électriques intéressantes. En fait, ils sont classés parmi les matériaux électriquement conducteurs, et ayant à la fois des propriétés mécaniques attractives [35]. Ils constituent de bons candidats pour les revêtements de protection électromagnétiques [36-37].

Technologie Spintronique:

Les dispositifs spintroniques utilisent le spin de l'électron ainsi que sa charge pour transmettre de l'information tandis que les dispositifs électroniques fonctionnent en se basant uniquement sur la charge de l'électron. En particulier, le mouvement du spin comme le mouvement de la charge peut être utilisé dans le transfert d'information. De tels dispositifs présentent plusieurs avantages: taille relativement petite, faible consommation d'électricité... Le développement de ce nouveau type de matériaux ouvre une nouvelle voie dans le domaine de la technologie de l'enregistrement magnétique [38]. Ces matériaux doivent avoir une température de Curie supérieure à la température ambiante (Figure I.4).

Les premiers matériaux élaborés dans cette classe ont présenté une température de Curie inférieure à la température ambiante qui rendait difficile leur application industrielle [39]. Il s'agit de matériaux semi-conducteurs dopés en faible pourcentage atomique par des cations magnétiques comme le ZnSe [40], GaAs [41] et l'InAs [42] qui ont été tous dopés Mn.

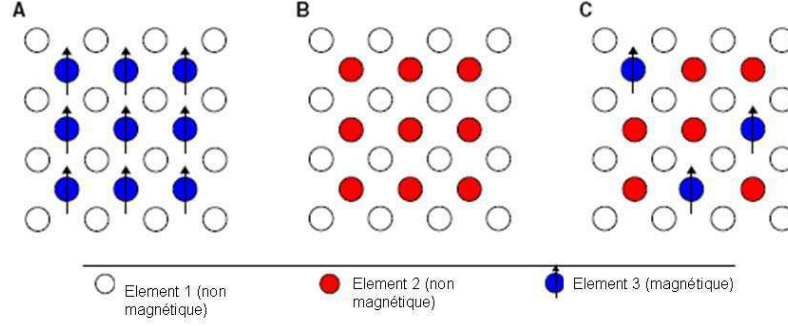


Figure I.4 : Représentation Schématique de (A) un semi-conducteur magnétique, (B) un semi-conducteur non magnétique et (C) un semi-conducteur à magnétisme dilué.

Pour répondre aux besoins industriels, des recherches sur des matériaux magnéto-optiques ayant une température de Curie élevée ont donc été intensément effectuées. Les premières études sur le système TiO_2 dopé Co ont été réalisées par Matsumoto *et al* [43] et ont reçu une grande attention: des couches de TiO_2 dopé Co ont été déposées par la technique d'Epitaxie à faisceau laser moléculaire et ont présenté un comportement ferromagnétique à la température ambiante. Depuis cette découverte, le TiO_2 ainsi que d'autres semi-conducteurs à large bande interdite comme le ZnO dilués par des dopants ferromagnétiques ont attiré une grande attention due aux différentes applications possibles à la température ambiante [38,44]. On imagine sans peine ici l'importance de l'apport de nanomatériaux magnétiques à base de fer utilisés comme dopants dans de telles structures.

Guide d'onde magnéto-optique :

Les guides d'onde magnéto-optique permettent la propagation non-réciproque de la lumière dans un milieu diélectrique possédant une géométrie donnée, et l'interaction magnéto-optique de celle-ci avec un champ magnétique appliqué. La notion d'effet non réciproque se traduit par le fait qu'une onde lumineuse ne reprend pas son état de polarisation initial après un aller-retour dans un matériau magnéto-optique soumis à un champ magnétique. En configuration guidée, les effets non réciproques peuvent être obtenus par la conversion de mode TE-TM caractérisée par un rapport de conversion maximal

$$Rm \left(Rm = \frac{(\theta_F)^2}{(\theta_F)^2 + (\Delta\beta/2)^2} \right).$$

Les recherches actuelles consistent à réaliser des guides

magnéto-optiques possédant une forte rotation Faraday (θ_F) et une faible biréfringence modale $\Delta\beta$ qui permettent d'améliorer ce rapport [45]. Parmi les composants à effet non

réciproque, on cite : les isolateurs optiques [46-47] qui sont indispensables pour les réseaux de télécommunication à grande vitesse. Ils permettent de stabiliser les oscillations laser en bloquant le trajet de la lumière dans le sens inverse.

Il existe d'autres applications pour les guides d'onde magnéto-optiques se basant principalement sur l'effet Faraday comme les détecteurs de courant et les détecteurs de champ magnétique [47]. Jusqu'à présent, seule la forme massive des cristaux d'oxyde mixte (Grenat ou *Garnet*) est utilisée [46,48,49]; le plus connu est le YIG (*Yttrium Iron Garnet*) ou ses versions dopées, qui présente un effet 'Faraday' important ($3000^\circ/\text{cm}$ à la longueur d'onde $1,3 \mu\text{m}$) [49]. Malgré leurs propriétés magnéto-optiques intéressantes, la nouvelle technologie cherche des solutions alternatives pour plusieurs raisons :

- le matériau YIG possède une valeur d'indice de réfraction élevée ($n \approx 2.2$ à la longueur d'onde 1550 nm). Alors, pour obtenir un guide monomode, l'épaisseur ne doit pas dépasser $1 \mu\text{m}$. Cette condition conduit à un couplage inefficace avec les fibres optiques [50].
- Malgré le dépôt en faible épaisseur, attractif pour une intégration sur des composants à base de semi-conducteur, la température du recuit élevé de YIG (800°C) réduit fortement sa compatibilité technologique avec les autres matériaux semiconducteurs actuels [51-52].
- Ce type de matériaux normalement déposé sur le substrat GGG ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$) est incompatible avec les substrats semi-conducteurs. Par suite, l'intégration monolithique indispensable de ces composants n'a pas été réalisée [48,53,54].

Ainsi, le développement de nouveaux matériaux magnéto-optiques compatibles avec les technologies classiques est une voie de recherche alternative. Récemment, des études visant à diminuer la biréfringence modale, en créant une anisotropie au cours de la phase de gélification (Voie Sol-gel), représentent un nouveau potentiel dans le domaine de la fabrication des dispositifs à effet non-réciproque. F. Royer *et al* ont montré une diminution de la différence de phase entre les modes TE et TM lorsqu'un champ magnétique hors plan est appliqué pour une matrice $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ dopée par des nanoparticules de maghémite [46].

En conclusion de cette première introduction, il apparaît qu'une variété importante des applications citées dépend de la méthode de préparation des nanomatériaux qui joue un rôle important au niveau de la détermination de la taille et de la forme de la particule, la distribution en taille, la chimie de la surface et ainsi au niveau des applications visées pour le

matériau [55]. En plus, la méthode de préparation détermine le degré des défauts structuraux et des impuretés présents [24]. Plusieurs voies de synthèse ont été développées afin de contrôler la taille de la particule, sa forme, sa cristallinité et ses propriétés magnétiques [24, 29,56,57]. C'est ce que nous allons étudier dans la partie qui suit.

I.2.5 Méthodes de préparation

I.2.5.1 Nanostructures d'oxyde de fer

Nous allons maintenant décrire les différentes méthodes de synthèse de nano-objets à base d'oxyde de fer pour les trois dimensions qui nous intéressent à savoir 0D, 1D et 2D, nous parlerons alors respectivement de nanoparticules, de nanofils ou nanotubes et de couches minces. Les nanoobjets d'oxyde de fer de formes géométriques différentes peuvent être préparés par diverses méthodes que l'on peut classer en deux catégories: les méthodes « chimiques » réalisées en solution ou en phase aérosol/gazeuse, et celles « physiques » qui produisent essentiellement des objets solides.

Nanoparticules sphériques (0 D)

En termes de facilité de mise en œuvre, la synthèse par voie chimique en solution est préférable à toutes les autres et permet d'obtenir des nanoparticules sphériques (0D) cristallisées de tailles et de formes contrôlées.

La majorité des nanoparticules a été réalisée via la coprécipitation de solutions aqueuses pour des raisons environnementales même si d'autres solvants peuvent être utilisés. Il a déjà été démontré que des particules sphériques de magnétite ayant un diamètre moyen allant de 30 à 100 nm peuvent être obtenues en faisant réagir un sel de Fer (II) avec une base, et un oxydant (ions de nitrate) dans des solutions aqueuses [58]. Des mélanges stœchiométriques d'hydroxydes ferreux et ferriques peuvent aussi réagir en milieu aqueux pour produire des particules sphériques homogènes de magnétite ou de maghémite [24,28]. La phase cristalline et la morphologie (taille et forme) des nanoparticules dépendent de la concentration en cations et du pH de la solution [59,60]. En particulier, il est possible d'ajuster la taille moyenne des nanoparticules en modifiant seulement le pH [24,61].

A cause du rapport surface/volume élevé, les nanoparticules formées à partir de la phase liquide par coprécipitation tendent à s'agréger dans la solution pour pouvoir réduire leur énergie de surface [61]. La suspension des nanoparticules peut être stabilisée par l'addition de surfactants anioniques qui agissent comme agents de dispersion [62-63].

Une autre stratégie de synthèse permet d'obtenir des nanoparticules d'oxyde de fer monocristallin bien dispersées par simple décomposition thermique de précurseurs organométalliques dans des solvants organiques en utilisant des surfactants stabilisants comme l'oleylamine [64-65], et/ou l'acide oléique [64]. Les précurseurs utilisés comprennent l'acetylacetonate de Fer III [66-68] et le carboxylate de fer [69-70]. A titre d'exemple, des nanoparticules de magnétite de haute qualité cristalline de diamètre allant de 3 à 20 nm sont synthétisées à partir de la décomposition thermique de l'acetylacetonate de Fer (III) dans le phenyl/benzyl ether et le 2-pyrrolidone [65,71,72].

Nanostructures (1D)

Les nanostructures magnétiques anisotropes 1D ou nanorods possèdent des propriétés intéressantes qui dépendent fortement de leur morphologie. Ces propriétés spécifiques ajustables les rendent appropriées pour de nombreuses applications [73,74]. Parmi les différentes méthodes de synthèse adoptées, la méthode par Templating (moulage) a été largement utilisée. Par exemple, Zhong et al [75] ont reporté la synthèse des nanostructures d'oxyde de fer en forme de fleur en présence d'urée et de bromure de tetrabutylammonium par un procédé solvothermal suivi par une calcination. Zeng et al [76] ont synthétisé des aiguilles d'hématite en utilisant le chlorure de Fer (III), l'acide oxalique et les bases comme réactifs, puis ils ont calcinés les précurseurs à l'air à 400°C pendant 2h. Ces voies de synthèse présentent un inconvénient majeur à cause de la nécessité d'enlever le Template, de sélectionner le solvant approprié et de calciner à haute température sans modifier la forme voulue. C. Wu et al [77] ont réussi à synthétiser des nanobâtonnets avec un gradient de diamètre et un état de surface qui dépend à la fois de la nature et de la concentration des sels inorganiques (KCl, Na₂SO₄, NH₄Cl). Ils ont démontré aussi que les propriétés magnétiques, en particulier la température de la transition de Morin dépendent de la taille et de la porosité des nanobâtonnets. Récemment, J.Lian et al [78] ont réussi à préparer une grande variété morphologique d'hématite (microsphères, microcubes, nanorods poreux) à partir d'une réaction hydrothermale assistée par un liquide ionique. L'effet du liquide ionique chlorure de 1-n-butyl-3-methylimidazolium sur la morphologie des produits a été étudié systématiquement. Ils ont comparé les propriétés magnétiques (champ rémanent et force coercitive) de différentes morphologies, et ont démontré l'amélioration des caractéristiques magnétiques en fonction de la forme anisotropique.

Pour les nanobâtonnets de magnétite, à part la méthode Template souvent utilisée pour réaliser des nanostructures de formes allongées [79-80], la méthode la plus répandue consiste en la coprécipitation en solution aqueuse des ions ferreux (Fe^{2+}) et ferriques (Fe^{3+}) par une base (ex : NaOH) [81]. Récemment, W.W. Wang et al ont réussi à préparer des nanorods $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ à partir d'une réaction hydrothermale basée sur la réduction des nanorods de $\text{SiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dans une atmosphère inerte. La fonctionnalisation des nanorods de magnétite permet d'éviter le phénomène d'aggrégation magnétique et l'oxydation de la surface ainsi que la faible biocompatibilité [82].

Récemment, la méthode d'électrospinning a été développée pour la synthèse de nanofils et de nanotubes d'oxyde de fer. Elle présente de nombreux avantages: mise en œuvre simple, un faible coût de production comparée aux méthodes chimiques de synthèse, le rendement est largement plus élevé. Des nanofils et des nanotubes d'hématite [83-85], ainsi que des nanotubes de maghémite [85] ont été synthétisés par cette voie en utilisant un précurseur de fer comme le nitrate de Fer III et l'acétate de Fer II dissous dans une solution de polymère. En ce qui concerne les nanofils de magnétite, aucune référence ne mentionne leur production dans une phase pure. Par contre plusieurs travaux présentent la synthèse des nanofils polymères contenant des nanoparticules de magnétite. C-R. Lin et al [86] ont préparés des nanofils en PVP (Polyvinyl pyrrolidone) contenant des nanoparticules de magnétite de taille 6-8 nm qui montrent un comportement superparamagnétique. D. Zhang et al [87] ont montré l'effet des conditions d'Electrospinning (concentration de la solution, son débit, la tension électrique...) sur la morphologie des nanofils de PAN/ Fe_3O_4 qui présentent souvent une agglomération des nanoparticules dans les fils polymères.

Nanostructures (2D)

En pratique, une grande partie des applications industrielles utilisent les nanoparticules magnétiques sous forme de revêtements (système 2 D) ou sous forme de matériaux compacts (systèmes 3D). En général, le matériau optimal doit être une matrice diélectrique contenant des nanoparticules magnétiques régulièrement arrangées. Nous présenterons donc quelques travaux déjà effectués pour la préparation de matériaux magnéto-optiques à 2 dimensions pour justifier notre choix de la méthode sol-gel.

S. Dhara *et al.* [88] ont réalisé une croissance directe de la magnétite par la technique de dépôt CVD (Chemical Vapor Deposition) à faible pression, en utilisant le précurseur

ferrique dipivaloyl-methanate. Suite à l'oxydation, les couches ont été converties en maghémite.

S. Honda *et al.* [89] ont effectué une implantation d'ions Fe sur la surface de ZrO_2 . Le traitement thermique ultérieur a abouti à la formation des nanoparticules Fe_3O_4 (3-9 nm) sur la surface de l'oxyde.

Les méthodes de dépôt en phase gazeuse- (CVD) délivrent des produits de haute qualité, les rendements sont souvent faibles. De plus, les variables comme la concentration en oxygène, les impuretés dans la phase gazeuse et le temps de chauffage doivent être bien contrôlées pour obtenir des produits purs et de bonnes qualités. Ces méthodes présentent également un coût de fabrication relativement élevé [90].

Le Sol Gel, technique d'élaboration adoptée dans notre travail, est une voie intéressante pour le dépôt de couches minces magnétiques puisqu'elle ne requiert pas de hautes températures de recuit nécessaire à la cristallisation du matériau et permet d'obtenir de très faible taille de grains et ainsi de très petits domaines magnétiques [92]. J. Kim *et al.* [91] ont mesuré un moment de saturation de $1.7 \mu\text{B}/\text{Fe}^{2+}$ pour un taux de dopage de 5.8 at% correspondant à des couches sol-gel $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$.

Il existe plusieurs paramètres qui influent sur l'amélioration du comportement magnétique des couches minces oxydes dopées par des nanoparticules magnétiques déposées par voie Sol-Gel:

- 1- Le taux de dopage [91,93]: son augmentation améliore la réponse magnétique des matériaux magnéto-optiques.
- 2- Le recuit sous vide [91,94,95]: permet de créer les vacances en oxygène dans la matrice responsable du comportement ferromagnétique.
- 3- Le recuit sous atmosphère d'hydrogène [96-97]: joue un rôle similaire à celui du recuit sous vide. En fait, H_2 en réagissant avec l'oxygène de la matrice crée des vacances en oxygène sans nuire à sa structure cristalline.
- 4- La température du recuit [98]: agit sur la taille des particules magnétiques et par suite sur le nombre de domaines magnétiques (domaines de Weiss).

Néanmoins, un certain nombre de difficultés peuvent être engendrées par la technique Sol-Gel comme :

- une distribution non-homogène du dopant dans la matrice, entraînant un comportement ferromagnétique extrinsèque [99].

- Dans certaines applications, comme l'écriture sur un disque magnéto-optique commerciale demande une température de Curie autour de 150-250°C qui est atteinte avec les sources laser de faibles coûts. Les matériaux magnéto-optiques qui possèdent une température de Curie en dehors de cet intervalle comme l'hématite avec une température de Curie de 520°C, ne peuvent être utilisés directement [100].
- La technique d'élaboration des couches minces par sol-gel a une influence importante sur les propriétés magnétiques du matériau qui peuvent varier selon la méthode de dépôt utilisée [43,101].

I.2.5.2 Nanostructures de carbure de fer

Nanoparticules sphériques

Il est rare de trouver dans la littérature des synthèses de nanoparticules de Fe_3C pures sans la présence d'autres phases. Souvent, il s'agit d'un mélange $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}$. Par exemple, des nanocomposites Fe-85 vol% Fe_3C ont été préparés à partir d'une synthèse mécanique (Mechanosynthesis MS) de poudres de fer et de graphite. Ces poudres sont densifiées par un traitement thermique à haute température. Une taille de grain de 45 nm a été obtenue [35]. Des nanocomposites Fer-Carbone ont été préparés par pyrolyse laser d'un mélange de gaz contenant du $\text{Fe}(\text{CO})_5$ et du toluène (ou acétylène). La phase Fe_3C a été obtenue en grande proportion dans les nanocomposites préparés à partir du toluène [102]. Aussi, des nanoparticules Fe/ Fe_3C stables dans l'air ont été préparées par sonication d'une solution de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ dans le diphenylméthane sous Argon suivie d'un traitement thermique du produit amorphe obtenu toujours sous Argon. Les auteurs ont montré que les conditions de sonication et les températures du traitement thermique permettent de contrôler la taille des particules, leur composition et leurs propriétés magnétiques [103]. De plus, dans la majorité des études précédentes, un des objectifs consiste à entourer les nanoparticules par une couche de graphite afin d'éviter leur oxydation. Par exemple, des nanoparticules sphériques Fe_3C préparées par pyrolyse laser possédaient une température de Curie de 400°C supérieure à celle mesurée pour la forme massive. Ce phénomène a été interprété par la présence de la couche de carbone entourant les nanoparticules qui peut retarder la transition magnétique de Curie [104]. De même, des nanoparticules de Fe_3C immergées dans une matrice carbone ont été préparées par CVD (Chemical Vapor Deposition). Dans ce cas, les variations de concentration en précurseur et la température de préparation induisent des changements de composition en fer et également de la taille des nanoparticules [105].

Nanostructures (1D)

La majorité des études précédentes même les plus récentes [106] consiste à préparer des nanoparticules de carbure de fer et de les introduire dans des nanotubes de carbone. G. Yi et al ont préparé des nanoparticules Fe_3C entourées par une couche de carbone et supportées par des nanotubes de carbone. Tout d'abord, les nanotubes de carbone ont été préparés par pyrolyse de l'acétylène en utilisant des métaux de transition. Ensuite, ces nanotubes ont été traités dans une solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ puis recuits sous une atmosphère d'azote. Il a été montré que dans ces conditions, le graphite entourant les nanoparticules peut influencer les propriétés magnétiques du produit obtenu: l'aimantation à saturation mesurée est plus faible que celle correspondant à des particules pures. Ce processus d'encapsulation peut réduire les interactions entre les particules et donc améliorer leurs utilisations dans de nombreuses applications telles que l'enregistrement informatique [107]. Des composites magnétiques de nanotubes de carbone encapsulant des nanoparticules de $\text{Fe}_3\text{C}/\alpha\text{-Fe}$ ont également été synthétisés par CVD. Il s'agit d'une décomposition catalytique in situ du benzène à des températures inférieures à 400°C sur des nanoparticules de Fer [108].

Nanostructures (2D)

Peu d'études décrivent la synthèse des nanostructures 2D à base de carbure de Fer. Les méthodes de synthèse se limitent à l'implantation ionique. Par exemple, des ions carbone ont été implantés dans des couches minces de fer à des températures inférieures à -70°C et avec une énergie de 100 KeV; la cémentite (Fe_3C) et des autres phases métastables Fe_5C_2 et Fe_3C ont été obtenues [109].

En conclusion, nous avons voulu dans cette partie d'une part présenter les différents matériaux que nous avons étudié dans notre thèse et d'autre part, les différentes techniques de synthèse déjà envisagée dans la communauté scientifique afin de faire un état des lieux précis sur les difficultés actuelles rencontrées et donc sur les verrous technologiques importants que nous nous souhaitons lever. Afin d'être tout à fait complet, nous avons également souhaité présenter les différentes techniques de caractérisation que nous avons utilisé dans notre thèse dans la partie qui va suivre.

I.3 Techniques de caractérisation

Les différentes techniques utilisées pour déterminer les propriétés structurales, optiques et magnétiques de nos matériaux sont brièvement décrites dans cette partie. Leur structure cristalline a été étudiée par diffraction de rayons X, par spectroscopie Raman et par microscopie électronique en transmission en mode haute résolution (METHR). L'état de surface ainsi que la morphologie des nano-objets ont été observés par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie électronique en transmission (MET) en mode conventionnel. En ce qui concerne les propriétés optogéométriques, les épaisseurs et les indices de réfraction des couches minces sol-gel dopées par des nanoparticules magnétiques ont été déterminés par la spectroscopie M-lines encore appelée spectroscopie des lignes noires. Les propriétés d'absorption dans l'ultra-violet et le visible ont été déterminées par la spectroscopie UV-Visible. Les mesures magnétiques ont été effectuées par la technique SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). Le comportement thermique des différents polymères utilisés a été suivi à l'aide d'analyses thermiques effectuées par analyse thermo gravimétrique (ATG) et par calorimétrie différentielle à balayage (CDB).

I.3.1 Propriétés structurales

I.3.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Les analyses par diffraction de rayons X permettent de déterminer les différents plans de cristallisation ainsi que les différentes phases en présence. En effet, l'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière donne naissance au phénomène de diffusion cohérente dans toutes les directions. Lorsque la distribution des atomes est périodique, les ondes diffusées peuvent conduire à des interférences si elles sont en phase. Les ondes émises en phase correspondent à la direction de diffraction qui est définie par la relation de Bragg :

$$2d(hkl)\sin\theta = n\lambda$$

- $d(hkl)$ est la distance inter-réticulaire d'une famille de plan (hkl) ,
- θ est l'angle d'incidence des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon,
- λ est la longueur d'onde du faisceau incident,
- n est un entier qui représente l'ordre du mode de diffraction.

La configuration d'analyse est schématisée sur la figure I.5. Elle correspond à la configuration $\theta/2\theta$ qui permet de détecter les plans (hkl) parallèles à la surface. Cette

configuration est très bien adaptée pour l'analyse des poudres, massifs, matériaux monocristallins. Le diffractomètre utilisé est de type Philips (Almelo, Netherlands) (CuK α radiation ; $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ à 40 Kv et 30 mA) avec un générateur de type PW 1830/40. Au cas où il s'agit d'analyse de couche mince, la configuration en incidence rasante (entre 0.1 et 1°) permet de s'affranchir du signal du substrat. Elle permet de détecter la famille de plan qui se trouve dans les conditions de Bragg, mais qui n'est pas parallèle à la surface [110].

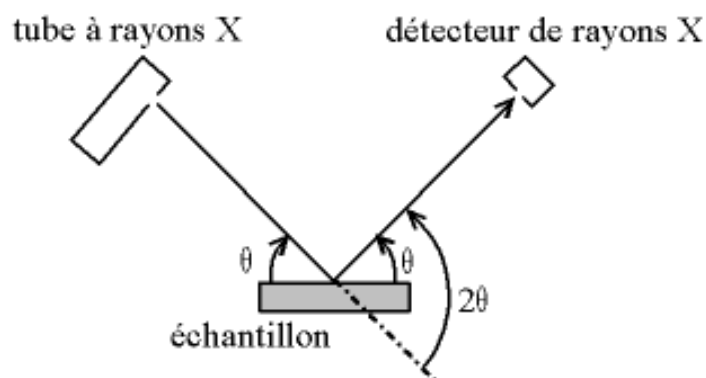


Figure I.5 : La diffraction des rayons X avec la configuration $\Theta/2\Theta$ utilisée.

I.3.1.2 Spectroscopie Raman

On a utilisé au cours de ce travail un spectromètre Renishaw model RM 1000 Raman dont le schéma est représenté sur la figure I.6. Le faisceau issu d'un laser Argon continu (514,5 nm) excite l'échantillon avec une puissance d'environ 8 mW. Il est focalisé sur l'échantillon par l'objectif d'un microscope optique qui collecte également le faisceau rétrodiffusé dans l'axe optique du microscope à travers un objectif de grossissement (x100). Une lame séparatrice permet de diriger le faisceau vers le monochromateur et le spectrographe, tous deux munis de réseaux holographiques à 1800 traits/mm. Après dispersion par les réseaux, le pinceau de lumière est collecté par une barrette multicanal CCD refroidi à la température de l'azote liquide. Le spectromètre est également équipé d'un dispositif de filtre spatial appelé "système cofocal". Ce système qui est placé dans le plan focal du microscope permet de collecter des spectres Raman avec un très grand rapport signal/bruit, grâce à la sélection du faisceau diffusé provenant uniquement du centre de la zone illuminée par le spot laser. Lorsque le faisceau optique est parfaitement aligné par rapport aux lentilles et aux réseaux, ce système permet d'étudier des matériaux dont l'intensité du signal Raman est faible en utilisant les possibilités d'accumulation dû au système de détection. Ce dispositif est parfaitement adapté pour l'étude de poudres ou de

films d'épaisseur de l'ordre du micron. En effet, la spectroscopie Raman est extrêmement sensible aux perturbations occasionnées par la contribution Raman du substrat lorsque les films étudiés présentent une épaisseur inférieure à 500 nm. Notons enfin que ce dispositif permet une étude locale de l'échantillon de l'ordre du μm^3 .

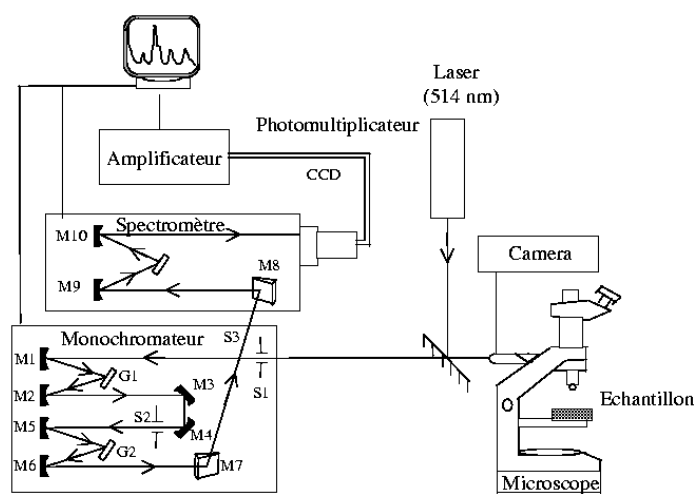


Figure I.6 : Montage expérimental de spectroscopie Raman.

I.3.1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour analyser la morphologie des particules magnétiques. Cette technique consiste à balayer un élément de surface de l'échantillon à l'aide d'une sonde électronique. Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident [111]. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. L'interaction de ce faisceau avec la surface à observer induit l'émission d'électrons secondaires, qui après détection de manière synchrone du faisceau d'électrons primaires, permet de reconstruire l'image de la surface analysée. En pénétrant dans l'échantillon, le fin faisceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former les images. Pour être détecté, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale dépend de l'énergie des rayonnements. Le microscope électronique à balayage qu'on a utilisé est de type Hitachi S800. L'analyseur est constitué d'une électrode

réceptrice et d'un scintillateur, porté à un potentiel de 30 kv, couplé optiquement à un multiplicateur au moyen d'un guide de lumière. En outre, afin d'écouler les charges superficielles qui perturbent l'émission et déforment l'image, les échantillons doivent être suffisamment conducteurs. Dans le cas des nanofils préparés au cours de cette thèse, la conductivité est améliorée par un dépôt préalable d'une couche d'or effectuée par la technique de pulvérisation cathodique.

I.3.1.4 Microscopie électronique en transmission (MET)

Les études morphologiques réalisées par spectroscopie électronique à balayage (MEB) ont été complétées par une analyse systématique en microscopie électronique en transmission conventionnelle (METC) et à haute résolution (METHR). Cette méthode d'analyse, bien que destructive (préparation de l'échantillon), fournit une information locale et renseigne sur la structure à l'échelle de l'atome (défauts, joints de grains, arrangement atomique) et sur la morphologie des matériaux (taille, porosité). Le microscope électronique utilisé est un TOPCON EM-002B (pointe LaB6 monocristalline). Il possède une tension accélératrice de 200 KV et permet un grandissement 590kx avec une résolution optimale de 1,5Å. La composition chimique et donc la stœchiométrie de nos matériaux a pu être contrôlée en plus par analyse EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy). Dans le cas des films, les couches sont décollées de leur support par traitement chimique ou par simple décollage mécanique puis sont déposées sur une grille porte objet [112].

I.3.2 Propriétés optogéométriques

I.3.2.1 Spectroscopie des lignes noires ou M-lines

Cette méthode non destructive permet une mesure très précise des paramètres optogéométriques (épaisseur et indice de réfraction) de couches minces optiquement guidantes. Le principe de cette technique de mesure initialement discuté par Tien et Ulrich [113] est basé sur le couplage par prisme d'un faisceau laser dans un guide d'onde optique. Afin d'effectuer ce couplage, le prisme est placé sur le guide et reste séparé de ce dernier par un gap d'air. Pour obtenir un gap suffisamment faible, et donc optimiser le couplage, une pression mécanique est appliquée sur la face arrière du substrat. Le faisceau incident est totalement réfléchi par la base du prisme. Les ondes dans le prisme et la couche mince sont couplées à travers leur champ évanescent dans le gap. Le coupleur permet l'excitation d'un mode de propagation à partir d'une orientation de la direction du faisceau incident. Ainsi, on

visualise, sur un écran, une tâche lumineuse striée de lignes sombres appelées M-lines et correspondant à des modes guidés. Dans le prisme, le couplage par prisme (Figure I.7) est distribué tout au long de la largeur du faisceau incident. La composante parallèle du vecteur d'onde du faisceau incident dans le prisme est :

$$K_{//} = k n_p \sin \theta,$$

$k = \omega/c$, ω est la fréquence angulaire,
 c la vitesse de la lumière dans le vide,
 n_p l'indice de réfraction du prisme,
 θ l'angle d'incidence à la base.

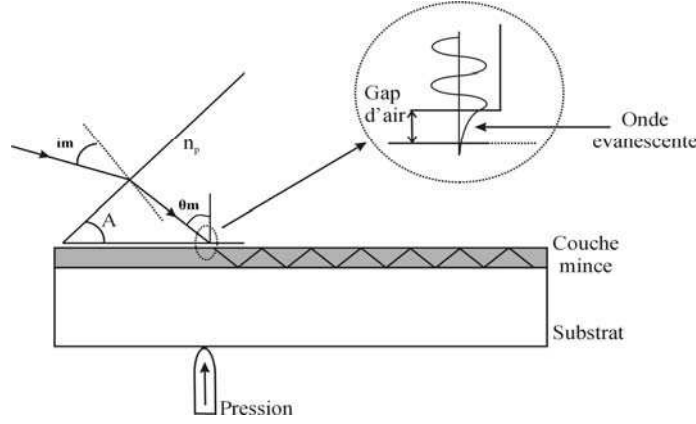


Figure I.7: Illustration du couplage par prisme. A et n_p sont respectivement l'angle et l'indice du prisme.

Le guide d'onde supporte un nombre de modes de propagation. Chaque mode se propage selon la direction x avec une différente vitesse de phase, v_m . Quand la direction du faisceau incident est tel que $k.n_p.\sin\theta$ est égal à la constante de propagation $\beta = \omega/v_m$ d'un des modes de la couche, le couplage devient effectif et l'énergie optique peut être transférée du prisme à la couche et réciproquement. Dans le cas contraire, le couplage effectif est nul. La direction du faisceau incident pour laquelle cette condition existe est appelée direction synchrone. Ainsi par la détermination des angles synchrones $\theta = \theta_m$ du couplage fort, on peut trouver expérimentalement l'indice effectif de la couche guidée:

$$N_m = c/v_m = n_p.\sin \theta_m \quad (I.1)$$

Où N_m est l'indice effectif du mode guidé.

A partir des lois de la réfraction à l'intérieur du prisme, il est simple d'exprimer θ_m en fonction de l'angle d'incidence i_m , et on obtient la relation suivante :

$$N_m = n_p \sin \left(A + \arcsin \left(\frac{\sin i_m}{n_p} \right) \right) \quad (I.2)$$

L'application de cette méthode est limitée à cause d'un certain nombre de désavantages:

- La couche doit avoir une épaisseur convenable qui permet la propagation d'au moins deux modes. Si un seul mode est observé, le couplage par prisme peut être utilisé pour déterminer un des deux paramètres n et h , l'autre étant déterminé par une mesure indépendante.
- Puisqu'il est nécessaire d'exercer une pression mécanique contre le prisme, la méthode ne peut être utilisée sans contact. Cependant, la mesure n'est pas destructive si un soin particulier est pris.
- La qualité des couches induit un certain nombre de contrainte sur les mesures. En effet, des défauts dans les couches peuvent entraîner des pertes et des diffusions successives dans les couches. Un élargissement des modes est ainsi observé, ce qui génère des difficultés pour une mesure précise des positions angulaires des modes correspondants. Néanmoins, une absorption dans la direction de propagation jusqu'à 80 db/cm est tolérable mais nuit à la précision de la mesure.

L'équation I.2 et les équations de dispersion (abordées dans le chapitre 3) peuvent être programmées informatiquement et résolue de manière auto cohérente ce qui permet en fonction des mesures angulaires et de la nature des modes, de déterminer par simulation la valeur de l'indice de réfraction et l'épaisseur de la couche mince étudiée [114].

Le dispositif expérimental utilisé (figure I.8) est constitué d'une source lumineuse (lasers ou LED) typiquement un laser-He-Ne émettant à 543.5, 594, 632.8 nm. Ensuite un objectif focalise le faisceau sur un diffuseur qui agit comme un élargisseur de faisceau. Le diffuseur est constitué d'une feuille de papier calque monté sur un support tournant. Les grains de la feuille de calque en rotation, diffusent de manière aléatoire le faisceau, ce qui permet d'atténuer le phénomène de « speckle » du laser et obtenir, sur l'écran de sortie, un cercle lumineux uniforme. Le faisceau élargi passe ensuite dans un collimateur et est focalisé sur le prisme au moyen de deux lentilles entre lesquelles on intercale un polariseur et un réticule. Le polariseur a pour rôle de sélectionner le type de mode: TE (Transverse Electrique) ou TM (Transverse Magnétique), tandis que le réticule permet de repérer la normale au

prisme et de mesurer les angles correspondant aux lignes noires. Le prisme, la couche mince et le dispositif de pression sont montés sur un plateau tournant dont la rotation permet d'aligner le réticule avec une ligne noire et ainsi de déterminer l'angle correspondant.

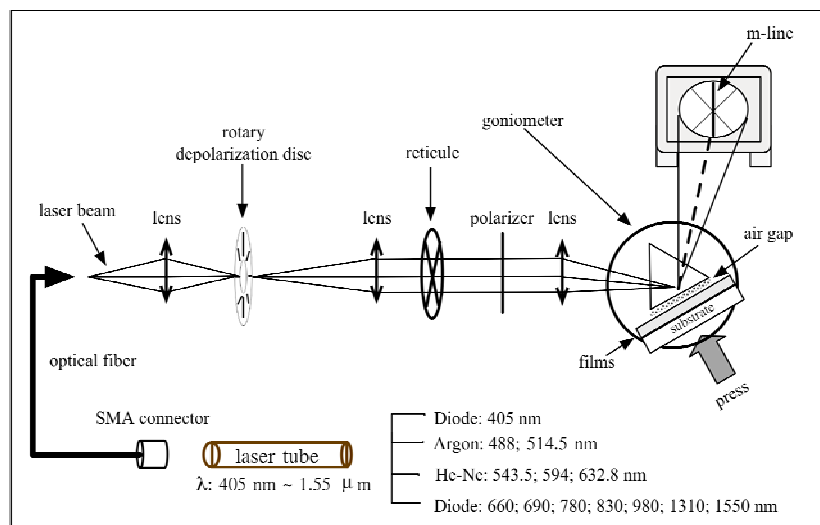


Figure I.8: Banc de mesure de spectroscopie de lignes noires. Un faisceau convergent de lumière éclaire le prisme. Le couplage est vérifié par l'apparition des lignes noires sur l'écran.

Nos mesures ont été effectuées à l'aide de deux types de prisme. Le prisme de LaSF dont l'angle mesuré par une méthode d'autocollimation prend la valeur: $A=59,918^\circ$. Ce matériau isotrope présente un indice: $n_p=2,0309$ à la longueur d'onde $\lambda=543,5$ nm. Le second type de prisme est le TiO_2 rutile dont l'angle à la base prend la valeur $44,45^\circ$. Ce matériau est anisotrope et présente un indice en mode TE de valeur 2,95337 et en mode TM de valeur 2,65478 à la longueur d'onde $\lambda=543,5$ nm. Les mesures effectuées avec le prisme LaSf ont montré un caractère monomode des guides d'onde de TiO_2 , vu que les couches déposées possèdent un indice de réfraction proche de celui du prisme ($n_p(\text{LaSf})=2,0309$). Par suite, il a été indispensable d'utiliser le prisme TiO_2 ayant des indices de réfraction TE et TM supérieurs à ceux de la couche déposée ($n_{\text{TE}}=2,95337$ et $n_{\text{TM}}=2,65478$).

I.3.3 Propriétés optiques

I.3.3.1 Absorption UV-Visible

Les domaines d'absorption des nanoparticules magnétiques préparées ont été étudiés à l'aide du spectrophotomètre UV-Visible SAFAS. Il s'agit d'une technique simple et rapide qui permet d'identifier la nature du matériau grâce aux bandes d'absorption. De plus, la largeur des différentes bandes d'absorption et leur position en longueur d'onde permettent

d'évaluer l'homogénéité des solutions préparées. Dans certains cas, un décalage significatif de la position des bandes d'absorption permet d'estimer la proportion de certaines phases cristallines par rapport à d'autres. Les deux phases du Fe_2O_3 hématite et goethite présentées au début de ce manuscrit présentent respectivement des couleurs rouges et jaunes très marquées. Le mélange de ces deux phases introduit une gamme intéressante de couleurs ocre qui peuvent être déterminées par spectroscopie UV-visible. Des effets de taille peuvent aussi influencer la position des bandes de résonance [115].

I.3.4 Propriétés magnétiques

I.3.4.1 SQUID (Superconducting Quantum Interference Device)

Le SQUID nous a permis de déterminer les propriétés magnétiques des matériaux synthétisés, principalement des nanofils et des nanotubes réalisés par électrospinning. Son principe est basé sur les jonctions Josephson; deux couches minces oxydes sont placées dans le circuit d'un matériau supraconducteur formant ainsi deux jonctions Josephson. Quand le circuit est refroidi au-dessous de la température de transition du supraconducteur, un courant circule dans les jonctions. Une fois qu'un champ magnétique B est appliqué à travers la boucle (figure I.9) perpendiculairement aux jonctions, les phases relatives aux deux courants au point A où ils se retrouvent sont altérées. Par suite, la mesure de la variation du courant au point A en fonction du champ magnétique appliqué permet de mesurer le champ magnétique traversant le circuit. Ce dispositif, appelé SQUID est un détecteur très sensible aux faibles champs magnétiques [116].

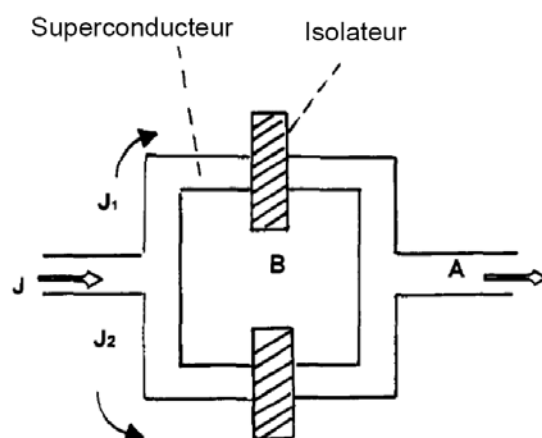


Figure I.9 : Un magnétomètre SQUID composé de deux isolateurs (couches minces oxydes) présents dans un circuit supraconducteur. Un champ magnétique B appliqué à travers la boucle perpendiculairement à la figure change le courant qui émerge au point A.

Le SQUID utilisé pour étudier les propriétés magnétiques de nos matériaux est un Quantum design- MPMS XL (Figure I.10 (a)). Il fonctionne dans la gamme de température 2-400 K sous une intensité de champ magnétique qui peut atteindre 5 Tesla (50 milles gauss). L'échantillon à mesurer est placé dans une gélule en plastique qui est maintenue immobile dans un tube en plastique (Figure I.10 (b)).

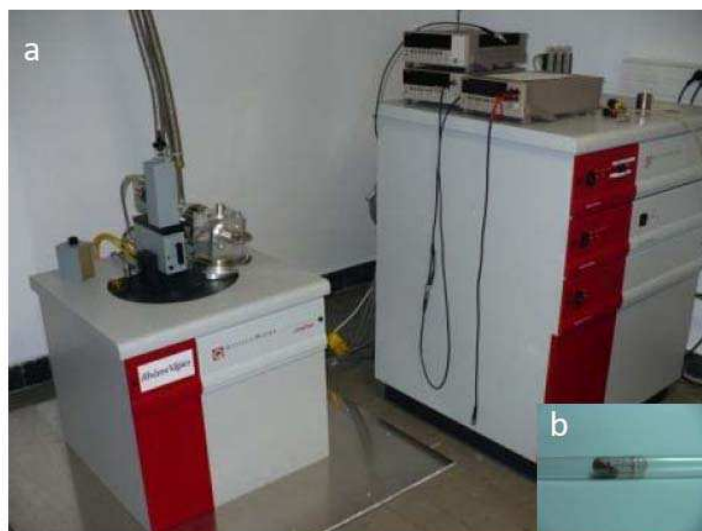


Figure I.10 : (a) SQUID de type Quantum design- MPMS XL utilisé pour mesurer les propriétés magnétiques des nanostructures synthétisées, (b) Exemple d'un échantillon mesuré placé dans une gélule en plastique.

I.3.5 Propriétés thermiques

I.3.5.1 ATG (Analyse thermogravimétrique)

Les polymères que nous avons utilisés pour la fabrication par électrospinning des nanofils et des nanotubes ont été caractérisés par ATG. Il s'agit d'une technique d'analyse qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : poids, température et variation de température. Elle permet de déterminer aussi bien la température de décomposition du matériau que ses modifications avec perte de poids en fonction de la température. L'appareil se compose typiquement d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée (microbalance) (creusets) en silice, d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant de contrôler l'ensemble et d'enregistrer les données. L'appareil utilisé est de type Setaram TGA 92 16-18. La vitesse de chauffage est fixée à

5°C/min entre 30°C et 600°C sous air, et à 3°C/min entre 20°C et 1000°C sous une atmosphère d'Argon.

I.3.5.2 CDB (Calorimétrie Différentielle à Balayage)

Pour ces mêmes polymères, la mesure par CDB a permis de déterminer les transitions de phase des matériaux étudiés. Le principe réside dans la mesure des différences des échanges de chaleur entre l'échantillon à analyser et un creuset d'aluminium (référence) en fonction de la variation de la température. Elle permet de déterminer des paramètres thermodynamiques importants comme:

- la température de transition vitreuse (T_g) des polymères;
- les températures de fusion et de cristallisation ;
- les enthalpies de réaction (pour connaître les taux de réticulation des polymères).

Les analyses sont réalisées sous balayage d'un gaz inerte (l'argon) pour éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère du four. Dans notre cas, l'appareil CDB utilisé est un Mettler Toledo- DSC 820. La gamme de température s'étend de -150°C à +700°C.

I.4 Conclusion

Ce premier chapitre a permis de présenter les matériaux étudiés, les méthodes d'élaboration et les méthodes de caractérisations spécifiques mises en œuvre pour déterminer leurs propriétés morphologiques, optiques et magnétiques. Ces matériaux sont essentiellement basés sur des oxydes et des carbures de fer. Une brève introduction générale sur l'origine et les types de magnétisme présents dans la nature a été également présentée pour définir les termes importants que nous utiliserons par la suite. Nous avons également pris soin de définir les propriétés cristallines et structurales attendus pour ces différents types de matériaux sachant pertinemment que des effets de taille doivent être pris en compte. Afin de justifier leur fabrication à plusieurs échelles (0D, 1D et 2D), nous avons rappelé les différents types d'applications technologiques qui peuvent raisonnablement être envisagées dans le contexte industriel et fondamental actuel.

Ce premier chapitre est essentiel puisqu'il pose le contexte scientifique de cette étude tout en définissant les informations nécessaires à la bonne compréhension de ce manuscrit notamment sur les propriétés intrinsèques des matériaux préparés pendant ce travail de thèse.

Références

- [1] J.L. Martin, A. George. Caractérisation expérimentale des matériaux II. Analyse par rayons X, électrons et neutrons, Presse Polytechniques et Universitaires Romande, 1998.
- [2] P.W. Milonni, C. Eberlein, The quantum vacuum: an introduction to quantum electrodynamics, Academic press, Boston, 1994.
- [3] D.J. Griffiths. Introduction to electrodynamics. Prentice-Hall International Inc, New Jersey, 1999.
- [4] R. Pauthenet, L. Bochirol, J. Phys. Radium, 12(3), (1951), p.249.
- [5] J. Suchet, J. Phys. Radium, 18, (1957), p.10A.
- [6] R.M. Cornell, U. Schwertmann. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [7] P. Majewski, B. Thierry, Critical Reviews in Solid State and Material Sciences, 32 (3-4), (2007), p.203.
- [8] S. Klotz, G. Steinle-Neumann, T. Strassle, J. Philippe, T. Hansen, M.J. Wenzel, Physical Review B, 77 (1), (2008), p.012411.
- [9] C. Pecharrromfin, T. Gonzfilez-Carrefio, J.E. Iglesias, Phys Chem Minerals, 22 (1), (1995), p.21.
- [10] A. Königer, C. Hammerl, M. Zeitler, B. Rauschenbach, Physical Review B, 55(13), (1997), p.8143.
- [11] G. Le Caer, J.M. Dubois, J.P. Senateur, Journal of Solid State Chemistry, 19, (1976), p.19.
- [12] C. Souque, Magnétisme structural dans les chaînes de chevauchement-plissement : développements analytiques et exemples d'utilisation dans les corbières, Thèse de Doctorat, Université de Cergy-Pontoise, 2002.
- [13] B.D. Cullity, C.D. Graham. Introduction to magnetic materials, 2nd edition, IEEE press, New Jersey, 2009.
- [14] R.T. Merrill, M.W. McElhinny, The Earth's Magnetic Field: Its History, Origin, and Planetary Perspective, 32, (1983), p.401.
- [15] R. Thompson, F. Oldfield. Environmental Magnetism, Allen and Unwin, London, 1986.
- [16] D.L. Williamson, E.L. Venturini, R.A. Graham, B. Morosin, Physical Review B, 34(3), (1986), p.1899.
- [17] X.L. Dong, Z.D. Zhang, Q.F. Xiao, X.G. Zhao, Y.C. Chuang, S.R. Jin, W.M. Sun, Z.J. Li, Z.X. Zheng, H. Yang, Journal Of Materials Science, 33, (1998), p.1915.
- [18] R.M. Bozorth. Ferromagnetism, IEEE Press, 1993.
- [19] J.E. Hofer, E.M. Cohen, 81, (1959), J. Am. Chem. Soc., p.1576.
- [20] M. Azhar Uddin, H. Tsuda, S. Wu, E. Sasaoka, Fuel, 87 (4-5), (2008), p. 451.
- [21] F. dos Santos Coelho, J.D. Ardisson, F.C.C. Moura, R.M. Lago, E. Murad, J.D. Fabris, Chemosphere, 71 (1), (2008), p.90.
- [22] C. Xu, A.S. Teja, Journal of Supercritical Fluids, 39 (1), (2006), p.135.
- [23] R. Jurgons, C. Seliger, A. Hilpert, L. Trahms, S. Odenbach, C. Alexiou, Journal of Physics: Condensed Matter, 18 (38), (2006), p.S2893.
- [24] P. Tartaj, M.D. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. Gonzalez-Carreno, C.J. Serna, Journal of Physics D: Applied Physics, 36 (13), (2003), p.R182.
- [25] H. Hibst, E. Schwab, in: R.W. Cahn (Ed.), Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics, VCH, Weinheim, 1994.
- [26] M.P. Sharrock, R.E. Bodnar, Journal of Applied Physics, 57 (8), (1985), p.3919.

- [27] J.S. Kim, T.J. Yoon, B.G. Kim, S.J. Park, H.W. Kim, K.H. Lee, S.B. Park, J.K. Lee, M.H. Cho, *Toxicological Sciences*, 89 (1), (2006), p.338.
- [28] P. Tartaj, M.P. Morales, T. Gonzalez-Carreno, S. Veintemillas-Verdaguer, C.J. Serna, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 290, (2005), p.28.
- [29] A.S. Teja, L.J. Holm, in: Y.-P. Sun, *Supercritical Fluid Technology in Materials Science and Engineering: Synthesis, Properties, and Applications*, USA, 2002, p. 327.
- [30] T. Neuberger, B. Schopf, H. Hofmann, M. Hofmann, B. von Rechenberg, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 293 (1), (2005), p.483.
- [31] A.S. Lubbe, C. Bergemann, H. Riess, F. Schriever, P. Reichardt, K. Possinger, M. Matthias, B. Dorken, F. Herrmann, R. Gurtler, P. Hohenberger, N. Haas, R. Sohr, B. Sander, A.-J. Lemke, D. Ohlendorf, W. Huhnt, D. Huhn, *Cancer Research*, 56 (20), (1996), p.4686.
- [32] H. Song, X. Chen, *Chemical Physics Letters*, 374, (2003), p.400.
- [33] C. Li, Y. Shen, M. Jia, S. Sheng, M.O. Adebajo, H. Zhu, *Catalysis Communications*, 9 (3), (2008), p.355.
- [34] U.T. Lam, R. Mammucari, K. Suzuki, N.R. Foster, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (3), (2008), p.599.
- [35] T.J. Goodwin, S.H. Yoo, P. Matteazzi, J.R. Groza, *Nanostruct. Mater.*, 8, (1997), p.559.
- [36] J.L. Wilson, P. Poddar, A.N. Frey, H. Srihanth, K. Mohomed, J.P. Harmon, S. Kotha, J. Wachsmuth, 95, (2004), *J. Appl. Phys.*, p.1439.
- [37] M.H. Kim, K. Kim, C.Y. Lee, J. Joo, S.J. Cho, H.S. Yoon, D.A. Pejakovic, J.W. Yoo, A.J. Epstein, 84, (2004), *Appl. Phys. Lett.*, p.589.
- [38] R. Janisch, P. Gopal, N. Spaldin, *J. Phys.: Condens. Matter*, 17, (2005), p.657.
- [39] C.W. Jia, E.Q. Xie, J.G. Zhao, H.G. Duan, Y.Z. Zhang, *Materials Science and Engineering B*, 140, (2007), p.10.
- [40] B.T. Jonker, Y.D. Park, B. R. Bennett, H. D. Cheong, G. Kioseoglou, A. Petrou, *Phys. Rev. B*, 62, (2000), p.8180.
- [41] C. Ruster, T. Borzenko, C. Gould, G. Schmidt, L.W. Molenkamp, X. Liu, T.J. Wojtowicz, J.K. Furdyna, Z.G. Yu, M.E. Flatte, *Phys. Rev. Lett*, 91, (2003), p.216602.
- [42] H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omya, E. Abe, T. Dieti, Y. Ohno, K. Ohtani, *Nature*, 408, (2000), p.944.
- [43] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S.Y. Koshihara, H. koinuma, *Science*, 291, (2001), p.854.
- [44] C.W. Jia, E.Q. Xie, J.G. Zhao, H.G. Duan, Y.Z. Zhang, *Materials Science and Engineering B*, 140, (2007), p.10.
- [45] M.R. Lebbal, T. Boumaza, M. Bouchemat, A. Hocini, F. Hobar, A. Benghalia, J.J. Rosseau, F. Royer, *Eur. Phys. J. Appl. Phys*, 42, (2008), p.75.
- [46] F. Royer, D. Jamon, J. J. Rousseau, H. Roux, D. Zins, V. Cabuil, *Appl. Phys. Lett.* 86, (2005), p.011107.
- [47] H. Yu, A. Argyros, G. Barton, S.G. Leon-Saval, M.A. van Eijkelenborg, *Opto-Electronics and communications conference*, 2008.
- [48] M.C. Debnath, V. Zayets, K. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, 87, (2005), p.091112.
- [49] N. Bahlmann, M. Lohmeyer, H. Dötsch, P. Hertel, *Elec. Lett.*, 34(22), (1998), p.2122.
- [50] R. Wolfe, J. Hegarty, L.C. Lutter, D.L. Wood, *Appl. Phys. Lett.*, 48, (1986), p.508.
- [51] K. Ishii, Y. Hoshi, M. Naoe, S. Yamanaka. *Ferrites*, SPIE Proceedings. SPIE, Bellingham, WA, 1980.
- [52] D.C. Hutchings, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 36, (2003), p.2222.
- [53] W. Zaets, K. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, 77 (11), (2000), p.1593.
- [54] F. Choueikani, F. Royer, S. Douadi, A. Skora, D. Jamon, D. Blanc, A. Siblini, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 47, (2009), p.30401.

- [55] U. Jeong, X.W. Teng, Y. Wang, H. Yang, Y.N. Xia, *Advanced Materials*, 19 (1) (2007), p.33.
- [56] S.Y. Lian, E. Wang, Z.H. Kang, Y.P. Bai, L. Gao, M. Jiang, C.W. Hu, L. Xu, *Solid State Communications*, 129 (8), (2004), p.485.
- [57] C. Xu, A.S. Teja, *Journal of Supercritical Fluids*, 39 (1), (2006), p.135.
- [58] T. Sugimoto, E. Matijevic, *Journal of Colloid and Interface Science*, 74 (1), (1980), p.227.
- [59] A.A. Khaleel, *Chemistry A European Journal*, 10 (4), (2004), p.925.
- [60] J.-P. Jolivet, E. Tronc, *Journal of Colloid and Interface Science*, 25 (2), (1988) , p.688.
- [61] D.K. Kim, Y. Zhang, W. Voit, K.V. Rao, M. Muhammed, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 225 (1- 2), (2001), p.30.
- [62] D.K. Kim, M. Mikhaylova, Y. Zhang, M. Muhammed, *Chemistry of Materials*, 15 (8), (2003), p.1617.
- [63] C.L. Lin, C.F. Lee, W.Y. Chiu, *Journal of Colloid and Interface Science*, 291 (2), (2005), p.411.
- [64] S.G. Kwon, Y. Piao, J. Park, S. Angappane, Y. Jo, N.M. Hwang, J.G. Park, T. Hyeon, *Journal of the American Chemical Society*, 129 (41), (2007), p.12571.
- [65] S. Sun, H. Zeng, D.B. Robinson, S. Raoux, P.M. Rice, S.X. Wang, G. Li, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (1), (2004), p.273.
- [66] A.G. Roca, M.P. Morales, K. O'Grady, C.J. Serna, *Nanotechnology*, 17 (11), (2006), p.2783.
- [67] A.G. Roca, M.P. Morales, C.J. Serna, *IEEE Transactions on Magnetics*, 42 (10) (2006), p.3025.
- [68] L. Zhang, R. He, H.C. Gu, *Applied Surface Science*, 253 (5), (2006), p.2611.
- [69] K. Muraishi, T. Takano, K. Nagase, N. Tanaka, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 43 (10) (1981), p.2293.
- [70] S. Music, M. Gotic, S. Popovic, I. Czako-Nagy, *Materials Letters*, 20 (3-4), (1994), p.143.
- [71] S.H. Sun, H. Zeng, *Journal of the American Chemical Society*, 124 (28), (2002) p.8204.
- [72] Z. Li, L. Wei, M.Y. Gao, H. Lei, *Adv. Mater*, 17 (8), (2005), p.1001.
- [73] Z.L Wang, *Adv. Mater*, 12, (2000), p.1295.
- [74] J. Odom, T.W. Hu, C.M. Lieber, *Acc. Chem. Res.*, 32, (1999), p.435.
- [75] L.S. Zhong, J.S. Hu, H.P. Liang, A.M. Cao, W.G. Song, L.J. Wan, *Self- Adv. Mater.* , 18, (2006), p.2426.
- [76] S.Y. Zeng, K.B. Tang, T.W. Li, Z.H. Liang, D. Wang, Y.K. Wang, W.W. Zhou, *J. Phys. Chem. C*, 111, (2007), p.10217.
- [77] C. Wu, P. Yin, X. Zhu, C.O. Yang, Y. Xie, *J. Phys. Chem. B*, 110(36), (2006), p.17806.
- [78] J. Lian, X. Duan, J. Ma, P. Peng, T. Kim, W. Zheng, 3(11), (2009), p.3749.
- [79] Y.Y. Zheng, X.B. Wang, L. Shang, C.R. Li, C. Cui, W.J. Dong, W.H. Tang, B.Y. Chen, *Materials Characterization*, 61, (2010), p.489.
- [80] J. Wan, X. Chen, Z. Wang, X. Yang, Y. Qian, *Journal of Crystal Growth*, 276, (2005), p.571.
- [81] J.wan, Y. yao, G. tang, *Appl. Phys. A*, 89, (2007), p.529.
- [82] W-W Wang, J-L Yao, *Materials Letters*, 64, (2010), p.840.
- [83] W. Zheng, Z. Li, H. Zhang, W. Wang, Y. Wang, C. Wang, *Materials Research Bulletin*, 44, (2009), p.1432.
- [84] Y. Zhu, J-C. Zhang, J. Zhai, L. Jiang, *Thin Solid Films*, 510, (2006), p.271.
- [85] S. Zhan, D. Chen, X. Jiao, S. Liu, *Journal of Colloid and Interface Science*, 308, (2007), p.265.
- [86] C-R. Lin, T-C. Tsai, 2 M. Chung, S.Z. Lu, *J. Appl. Phys.*, 105, (2009), p 07B509.

- [87] D. Zhang, A.B. Karki, D. Rutman, D. Young, A. Wang, D. Cocke, T. Ho, Z. Guo, *Polymer*, 50, (2009), p.4189.
- [88] S. Dhara, B.R. Awasthy, A.C. Rastogi, B.K. Das, N.V. Gelfond, N.E. Fedotova, A.F. Bykov, I.K. Igumenov, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 134 (1), (1994), p.29.
- [89] S. Honda, F.A. Modine, A.A. Meldrum, J.D. Budai, T.E. Haynes, L.A. Boatner, *Appl. Phys. Lett.*, 77, (2000), p.711
- [90] A.S. Teja, P-Y. Koh, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 55 (1-2), (2009), p.22.
- [91] K.J Kim, Y. R. Park, G. Y. Ahn, C. S. Kim, J. Y. Park, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 304, (2006), p.152.
- [92] J.G. Lee, J.Y. Park, Y.J. Oh, C.S. Kim, *J. Appl. Phys*, 84(5), (1998), p.2801.
- [93] Y. R. Park, K. J. Kim, *Thin Solid Films*, 484, (2005), p.34.
- [94] C. Huang, X. Liu, Y. Liu, Y. Wang, *Chemical Physics Letters*, 432, (2006), p.468.
- [95] R. Suryanarayana, V.M. Naikb, P. Kharela, P. Talagala, R. Naik, *Solid State Communications*, 133, (2005), p.439.
- [96] L.F. Liu, J.F. Kang, Y. Wang, H. Tang, L.G. Kong, L. Sun, X. Zhang, R.Q. Han, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 308, (2007), p.85.
- [97] A. Manivannan, G. Glaspell, M. S. Seehra, *J. Appl. Phys.*, 94 (10), (2003), p.6994.
- [98] J.G. Lee, J.Y. Park, Y.J. Oh, C.S. Kim, *J. Appl. Phys*, 84(5), (1998), p.2801.
- [99] C. Yan, F. Cheng, C. Liao, J. Kuang, Z.G. Xu, L. Chen, H. Zhao, Z. Liu, Y. Wang, T. Zhu, G. He, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 192, (1999), p.396.
- [100] B. Zhou, Y.W. Zhang, C.S. Liao, F.X. Cheng, C.H. Yan, L.Y. Chen, S.Y. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 79 (12), (2001), p.1849-1851.
- [101] A. Manivannan, M. S. Seehra, S. B. Majumder, R. S. Katiyar, *Applied Physics Letters*, 83, (2003), p.111.
- [102] R. Alexandrescu, I. Morjan, F. Dumitrache, R. Birjega, C. Jaeger, H. Mutschke, I. Soare, L. Gavrilă-Florescu, V. Ciupina, *Materials Science and Engineering C*, 27, (2007), p.1181.
- [103] S. I. Nikitenko, Yu. Koltypin, I. Felner, I. Yeshurun, A. I. Shames, J. Z. Jiang, V. Markovich, G. Gorodetsky, A. Gedanken, *J. Phys. Chem. B*, 108, (2004), p. 7620.
- [104] C.A. Grimes, J.L. Horn, G.G. Bush, J.L. Allen, P.C. Eklund, *IEEE Transactions On Magnetism*, 33(55), (1997), p. 3736.
- [105] E. P. Sajitha, V. Prasad, S. V. Subramanyam, A. KumarMishra, S. Sarkar, C. Bansal, *J. Phys.: Condens. Matter*, 19, (2007), p.046214.
- [106] M.U. Lutz, U. Weissker, F. Wolny, C. Müller, M. Löffler, T. Mühl, A. Leonhardt, B. Büchner, R. Klingeler, *Journal of Physics: Conference Series*, 200, (2010), p.072062.
- [107] G. Yi, X. Zhang, F. Liu, J. Cheng, Y. Mil, H. Zhang, *Proceedings of the 1st IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems*, January 18 - 21, 2006, Zhuhai, China.
- [108] X. Mei-Hua, Q. Xiao-Si, Z. Wei, Y. Xiao-Juan, D. Yu, A. Chakton, J. Chang-Qing, Y. Zai-Xing, D. You-Wei, *Chin. Phys. Lett.*, 26(11), (2009), p.116103.
- [109] A. Königer, C. Hammerl, M. Zeitler, B. Rauschenbach, *Physical Review B*, 55(13), (1997), p.8143.
- [110] M. Brunel, F. Bergevin, *Acta Cryst.*, A42, (1986), p.299-303.
- [111] A. Rossi, *Microanalyse par rayon X avec spectrométrie par dispersion d'énergie montée sur un microscope Electronique à balayage*, Montpellier, 1997.
- [112] A. Brioude, *Couches minces d'oxydes préparées par voie Sol-Gel. Etude par Résonance de Plasmon de Surface*, Thèse de doctorat, Université Claude-Bernard-Lyon1, Villeurbanne, 2001.
- [113] P.K. Tien, R. Ulrich, *Journal Of The Optical Society Of America*, 60, (1970), p.1325.

- [114] R. Ulrich, R.Torge, Applied Optics, 12, (1973), p.2901.
- [115] S. Cavalière, A. brioude, P. Miele, Langmuir, 25(5), 2009, p.2551-3.
- [116] F.J. Owens, C.P. Poole. The new Superconductors. Kluwer Academic Publishers, New York, 2002.

Chapitre II

Synthèse et caractérisation de nanoobjets magnétiques

L'objectif de ce chapitre est de présenter en détails les nanoobjets magnétiques que nous avons synthétisés et leurs caractérisations structurales et optiques. Afin de répondre à notre problématique, deux types de nanoparticules ont été synthétisés: des nanoparticules sphériques et des nano-objets à une dimension (nanobâtonnets, nanotubes, nanofils, nanorubans).

Tout d'abord nous décrirons la synthèse chimique des nanoparticules de magnétite Fe_3O_4 largement étudiées, qui présentent un intérêt particulier comme brique élémentaire magnétique de taille nanométrique contrôlée et sphérique. Pour montrer les effets de forme sur les propriétés magnétiques, ces nanoparticules peuvent servir de référence. Afin d'étendre notre étude à de petits objets magnétiques de forme non-sphérique, nous présenterons le protocole expérimental que nous avons mis au point pour la synthèse de nanobâtonnets d'hématite-goethite. Pour des objets 1D de plus grande taille, nous avons mis en œuvre une nouvelle stratégie de synthèse avec un dispositif expérimental spécifique: l'électrospinning qui va nous permettre de fabriquer en grand nombre des nanostructures possédant des facteurs de forme très largement supérieurs à ceux obtenus précédemment. Enfin l'élaboration de nanofils, de nanotubes et de nanorubans à base de fer (carbure et oxyde) sera détaillée à la fin de cette première partie.

Dans la deuxième partie, nous présentons les différents résultats obtenus sur la caractérisation de ces nanoobjets dont la structure cristalline est systématiquement étudiée par microscopie électronique à transmission (MET) et la morphologie (facteur de forme) par microscopie électronique à balayage (MEB). Des analyses complémentaires ont été réalisées par diffraction X et par spectroscopie Raman afin d'une part de confirmer les observations

MET et d'autre part d'évaluer l'influence des paramètres de synthèse sur la taille et la nature des cristallites magnétiques contenues à l'intérieur des nanostructures 1D. Les propriétés magnétiques d'une sélection de nanofibres préparées par la technique électrospinning ont été étudiées par SQUID.

Les synthèses comme les études de caractérisation sont menées avec un soin particulier puisqu'il s'agit ici de définir les paramètres expérimentaux qui permettront d'obtenir des nanoobjets de bonne qualité qui seront ensuite utilisés dans de nombreuses applications et en particulier pour la réalisation de couches minces guidantes magnéto-optiques.

II.1 Nano objets 0 D

II.1.1 Les nanoparticules sphériques de magnétite Fe_3O_4

Les nanostructures de magnétite (Fe_3O_4) sont des matériaux attractifs pour différentes applications en raison de leur stabilité chimique [1-2] et de leur biocompatibilité [3-4]. De plus, comme leurs structures peuvent être ajustées à volonté, elles sont utilisées dans le domaine de l'enregistrement de l'information [5-6]. Dans ce contexte industriel, des progrès importants au niveau de leur synthèse ont vu le jour pour améliorer leur homogénéité en taille qui leur assurera des propriétés intéressantes et contrôlables pour différents types d'applications.

II.1.1.1 Méthode de préparation

Dans notre étude, nous souhaitons obtenir des nanoparticules de faibles diamètres (entre 5 et 20 nm) pour pouvoir envisager de les insérer dans une matrice sol-gel. Parmi les différents travaux décrits sur la synthèse de ces objets [7], nous avons sélectionné celui de Z. Xu *et al* [8] qui conduit à de nanoparticules de Fe_3O_4 de forme sphérique et de taille uniforme dans la gamme que nous souhaitons obtenir. Le principe de la synthèse est basée sur la décomposition thermique de l'acétylacétonate de fer $\text{Fe}(\text{acac})_3$ dans un solvant organique (Benzyl ether) possédant un point d'ébullition élevé (298°C), en présence d'un réducteur (Oleylamine). Le rapport volumique Oleylamine/Benzyl ether a été modifié afin d'étudier son influence sur la taille des nanoparticules.

Z. Xu *et al* ont présenté le protocole de synthèse des NPs de Fe_3O_4 de taille 10 nm: 3 mmol de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (Aldrich, 99.9%) sont dissous dans un mélange de 15 mL de benzyl ether et 15 mL d'oleylamine sous forte agitation magnétique. La solution est chauffée à 110°C

pendant une heure sous atmosphère inerte d'argon pour être portée ensuite à 300°C pendant une heure, puis refroidie à la température ambiante. Les NPs de Fe_3O_4 sont séparées par addition de 50 mL d'éthanol suivi d'une centrifugation à la vitesse 4000 tours/mn pendant 5 mn [8]. La quantité obtenue par cette réaction est d'environ 210 mg.

Un des avantages de cette synthèse consiste en sa simplicité de mise en œuvre pour ajuster la taille des nanoparticules: plus le rapport Oleylamine/Benzyl ether est grand, plus la taille des NPs de Fe_3O_4 est petite. Pour cette raison, dans le but de préparer des NPs de Fe_3O_4 de taille 7 nm, 30 mL d'oleylamine seule a été utilisée. La taille des NPs étant alors trop petite, il a été difficile de les récupérer entièrement par centrifugation, même avec la plus grande vitesse disponible (11000 tours/mn); néanmoins, une quantité suffisante a été obtenue (~ 155 mg).

La synthèse des particules de plus grande taille a été reproduite sous reflux pour montrer l'influence du volume du solvant sur la taille et la dispersion des nanoparticules, car le chauffage à 300°C sans reflux induit l'évaporation d'une quantité considérable du solvant influençant nécessairement la cinétique de la réaction.

En plus du contrôle de la taille des NPs de magnétite, l'obtention de taille monodisperse nécessite un chauffage préliminaire à une température inférieure à la température finale de la réaction [9]. Ainsi, pour un même rapport volumique Oleylamine/Benzyl ether des nanoparticules de Fe_3O_4 ont été obtenues en augmentant la température de la première étape de chauffage (170°C). Le tableau II.1 présente les différentes solutions de nanoparticules de magnétite Fe_3O_4 préparées avec les différents paramètres modifiés pour cette réaction. Nous utiliserons cette dénomination par la suite pour commenter les résultats obtenus sur ces NPs.

Solution	Rapport volumique Oleylamine/Benzyl ether	Traitement thermique 1		Traitement thermique 2		Reflux
		T (°C)	Durée (mn)	T (°C)	Durée (mn)	
CE A	15/15	110	60	300	60	non
CE B	30/0	110	60	300	60	non
CE C	15/15	110	60	~300 (± 20)	90	non
CE D	15/15	110	60	~300 (± 20)	60	oui
CE E	15/15	170	60	~300 (± 20)	60	oui

Tableau II.1: Différentes solutions préparées en changeant les paramètres de la réaction.

En résumé, des NPs de magnétite ont été synthétisées par décomposition de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ dans l'oleylamine et le benzyl ether. Comme nous le verrons plus tard dans la partie 'Résultats', le rapport volumique Oleylamine/Benzyl ether a permis de contrôler la taille moyenne des NPs et donc d'obtenir un panel de nanoobjets 0D qui serviront de référence pour obtenir des couches minces magnétiques dopées.

II.2 Nano objets 1 D

Récemment, des nanostructures de diverses morphologies ont attiré l'attention à cause de la relation étroite entre la forme et les propriétés physico-chimiques observées à l'échelle nanométrique. En particulier, les nanostructures 1D de formes variées (nanobâtonnets, nanoaiguilles, nanofils, nanotubes, etc.) ont permis de mettre en évidence l'influence des formes anisotropiques sur le comportement magnétique [10-11]. En conséquence, les NPs 1D sont largement utilisées dans le domaine de l'enregistrement magnétique à haute densité, pour la fabrication des nouveaux composants 'spintronics', pour la fabrication des détecteurs, et récemment dans des applications biomédicales [12-14].

II.2.1 Synthèse des nano-bâtonnets d'hématite et d'hématite-goethite

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, l'hématite est l'oxyde de fer le plus stable dans les conditions ambiantes. Elle présente des propriétés intéressantes: non toxique, bas coût, très résistante à la corrosion d'où son utilisation dans plusieurs applications: catalyseur [15], photoélectrode [16-17], électrode de batterie [18], détecteur de gaz [19-20], pigment [21] et matériau magnétique [22].

Une variété importante de stratégies chimiques et physiques a été développée pour synthétiser des nanobâtonnets d'hématite. Parmi les plus développées, on peut citer: le dépôt par ablation laser (PLD) [23], les synthèses hydrothermales [10,24], les procédures sol-gel [25-26]. Cependant ces voies de synthèse nécessitent l'introduction de surfactants [27-28], de hautes températures de préparation, d'un coût financier élevé et de durée de préparation longue incompatibles avec des applications industrielles.

Ainsi, nous avons opté pour une voie de synthèse simple et rapide afin d'obtenir des nano-bâtonnets d'hématite de très faibles diamètres en solution aqueuse (avantage environnemental) sans ajout de surfactants et de plus à basse température. Cette méthode reproductible permet d'obtenir des nano-bâtonnets ayant de forme et de taille homogènes avec un rapport d'aspect longueur/largeur élevé (~ 20) [29].

II.2.1.1 Protocole opératoire

La première étape consiste à synthétiser des nanoparticules de magnétite Fe_3O_4 . La magnétite contenant des ions Fe^{2+} a tendance à s'oxyder rapidement. Ainsi, la synthèse doit se dérouler dans une atmosphère inerte sous argon et de plus, l'eau dé-ionisée utilisée doit être préalablement désoxygénée.

Le protocole opératoire consiste à peser en boîte à gants 3,2 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, pureté >99%) et 5,2 g de FeCl_3 (Fluka, pureté $\geq 97\%$), puis de les dissoudre totalement dans 25 mL d'eau dé-ionisée et acidifiée avec 1 mL d'HCl à 35%. On ajoute goutte à goutte à cette solution 250 mL de NaOH 1,5 M, un précipité noir se forme immédiatement. Cette solution est soumise à une forte agitation magnétique pendant une dizaine de minutes et après décantation, le précipité est recueilli sous atmosphère d'argon. Plusieurs lavages successifs sont nécessaires pour éliminer le sel (NaCl) formé au cours de la neutralisation par NaOH. Finalement, la magnétite est récupérée par centrifugation à la vitesse de 8000 tours/mn.

La deuxième partie consiste à oxyder la magnétite sous air, en réglant le pH à 0,5 avec l'HCl. Tout en agitant, la solution est chauffée à 80°C pour une heure et demie. Un changement de couleur est observé et finalement une solution orangée trouble est obtenue qui devient jaune après filtration. La caractérisation par TEM de quelques gouttes de la solution récupérée met en évidence (comme nous le verrons dans la partie qui suit) la présence de nanobâtonnets d'hématite et d'hématite-goethite.

II.2.1.2 Problématique liée à cette synthèse

Dans la perspective de réaliser des couches minces magnéto-optiques préparées par la voie sol-gel (nanostructures 2D présentées dans le dernier chapitre), le solvant aqueux contenant ces nanobâtonnets est problématique. Un solvant de type alcool serait beaucoup plus simple à utiliser dans le cadre d'un procédé de condensation/hydrolyse sol-gel. Ainsi, pour pouvoir utiliser dans ces conditions les nanobâtonnets d'hématite-goethite synthétisés, une stratégie doit être développée pour pouvoir les disperser dans un alcool tout en évitant leur agglomération et donc leur précipitation. En fait, le TiO_2 qui constitue la matrice oxyde envisagée pour réaliser les guides d'onde magnéto-optiques est obtenu à partir d'un précurseur (Titanium isopropoxide) extrêmement sensible à l'eau.

Cependant, ces nano-bâtonnets chargés sont stables seulement d'un point de vue électrostatique dans la solution et ils se repoussent les uns des autres pour assurer la stabilité de l'ensemble en solution. Un test rapide visant à récupérer les nanobâtonnets en séchant les

solutions aqueuses et à les redisperser dans un solvant alcool a entraîné leur agrégation. Ceci montre clairement l'importance de la nature de la surface des nanoobjets sur leur stabilité en solutions. Pour résoudre ce problème, deux solutions ont été proposées :

- 1- Addition de polymères à haute température de décomposition dans le but d'assurer la protection surfacique des nanostructures. Cette solution a été proposée dans la littérature [30,31]. Le choix du polymère est fait en fonction de son interaction avec les différents solvants utilisés.
- 2- Remplacement de la matrice TiO_2 par une matrice de Laponite (argile artificiel) qui se dissout dans la solution aqueuse contenant les nanobâtonnets d'hématite-goethite.

II.2.1.3 Addition des polymères

A la fin de la préparation de la solution de nanobâtonnets d'hématite, un polymère de type PVA (Polyvinyl alcool, $M_w=72000$) ou PVP (Polyvinyl pyrrolidone, Acros Organics, $M_w=55000$) a été ajouté en différentes concentrations massiques (0.5%, 1% et 2%). Les polymères utilisés présentent une température de décomposition supérieure à la température de séchage (55°C) utilisé pour récupérer ces nanoobjets comme le montrent les analyses thermogravimétriques (ATG) (Figure II.1).

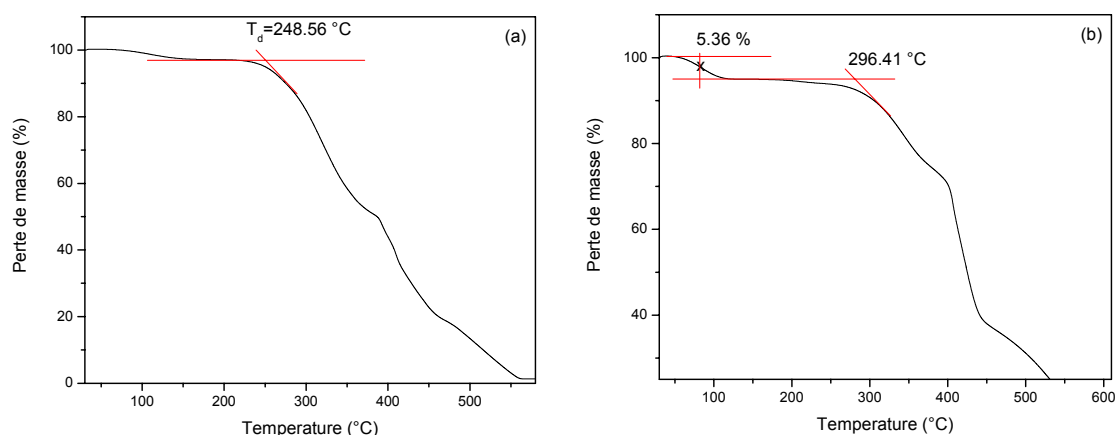


Figure II.1 : Courbes ATG du PVA (a) et du PVP (b) effectuées sous air avec une vitesse de montée en température de 5°C .

Une fois le mélange réalisé, on le laisse sous agitation magnétique toute une nuit afin d'assurer une bonne cinétique d'échange entre le polymère et la surface des nanostructures. Cette étape est suivie par un séchage sous vide à 55°C pendant 4h. Après séchage, l'addition d'isopropanol a conduit à une gélification instantanée avec formation des différents bâtonnets.

En conclusion, l'addition des polymères dans ces conditions n'a pas permis d'isoler les nanobâtonnets.

Malgré l'intérêt porté sur ces nano-bâtonnets d'hématite-goethite, l'étude de leur stabilité en solution alcoolique demeure très complexe que nous n'avons pas eu le temps d'appréhender dans le cadre de ce travail. Néanmoins, ce travail constitue une base solide pour de futures études portant sur ces matériaux et leurs intégrations dans des couches ou poudres dont les propriétés de coloration pourront sans aucun doute intéresser des industries cosmétiques notamment.

En conséquence, une solution alternative a du être trouvée pour synthétiser des nanostructures 1D à base de fer: la technique d'électrospinning que nous allons maintenant présenter.

II.2.2 Synthèse des nanofils et des nanotubes à base de Fer par électrospinning

II.2.2.1 Introduction

Actuellement, pour la synthèse de nanomatériaux à une dimension (1D), parmi les solutions alternatives possibles, on peut envisager: la réduction sous hydrogène dans des nanochaines [32], la croissance directe 'template' [14,33], les procédures hydrothermales et solvothermales [15,34]. Ces méthodes présentent deux inconvénients majeurs : un rapport d'aspect (longueur sur largeur) parfois limité et une quantité assez faible de matériaux produits. En outre, les méthodes utilisant des moules (méthode template) présentent des difficultés de pré- et post-fabrication (suppression du moule, notamment) et souvent entraînent des impuretés. De plus, une forte agrégation peut avoir lieu quand il s'agit de matériaux anisotropiques [35,36], comme dans le cas de la synthèse des nanobâtonnets d'hématite (paragraphe II.2.1).

Une voie prometteuse pour la préparation de nanofibres a été envisagée : L'électrospinning, qui se base sur l'utilisation des charges électriques, est utilisé en 1934 par Formhals pour produire des filaments artificiels [37]. Mais les premiers essais ont soulevé des problèmes: il a été difficile de bien sécher les fibres à cause de la faible distance entre la pointe de l'aiguille et le collecteur. En 1969, Taylor a étudié la forme de la gouttelette de polymère produite au bout de l'aiguille quand un champ électrique est appliqué [38]. Depuis cette étude, une série de recherche sur l'électrospinning a été conduite pour le développement des applications dans le domaine des nanofibres.

Un certain nombre de caractéristiques étonnantes apparaissent lorsque le diamètre des fibres polymères des matériaux est réduit d'un ordre de l'échelle micrométrique à une échelle nanométrique. Parmi les propriétés les plus importantes des nanofibres préparées par électrospinning, deux sont remarquables: un rapport superficie/volume très grand, et des performances mécaniques supérieures (rigidité et résistance à la traction) à toute autre forme connue de matériaux fibreux. Ils sont utilisés pour fabriquer une variété de dispositifs: membranes semi-perméables et super hydrophobiques, filtres, vêtements protectifs, détecteurs, catalyseurs [39-41].

II.2.2.2 Appareillage

Tout d'abord, on dissout le précurseur et le polymère dans un solvant. La solution ainsi obtenue est introduite dans une seringue dont le débit est contrôlé par une pompe doseuse. Un champ électrique généré par une alimentation haute tension (kV) est créé entre l'aiguille de la seringue et le collecteur. La goutte de la solution à la pointe de la seringue prend une forme de cône (cône de Taylor). Si la force liée au champ électrique dépasse la tension de surface de la solution, elle s'étire alors pour former une très fine fibre [42-43]. L'appareil est schématisé par la figure II.2.

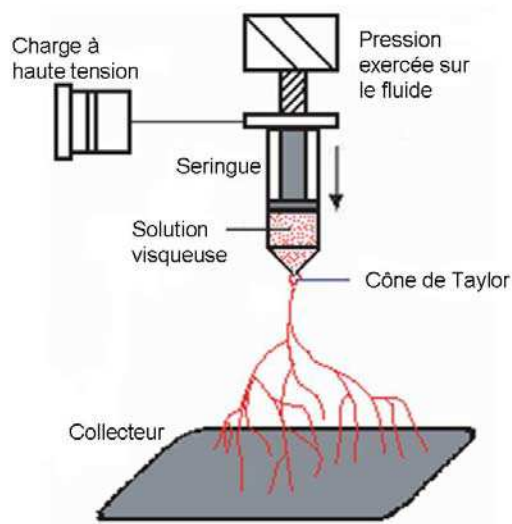


Figure II.2 : Appareil d'électrospinning.

II.2.2.3 Les paramètres de la procédure

Même si la majorité des fibres produites par cette technique sont des filaments solides et circulaires, il se peut que la forme creuse de tubes soit générée. Parfois même, des instabilités (gouttes) peuvent s'intercaler entre deux fibres et baisser la qualité de l'ensemble du produit réalisé. En conséquence, le contrôle du matériau final se fait à l'aide d'un grand nombre de paramètres qui influencent la production des fibres durant la procédure d'électrospinning :

- (a) les propriétés de la solution comme la concentration, la viscosité, l'élasticité, la conductivité, et la surface de tension ;
- (b) les paramètres du montage, comme la distance pointe-collecteur, la tension appliquée, et la pression hydrostatique exercée dans la seringue ;
- (c) les effets de l'environnement comme la température, l'humidité et le flux d'air.

Les paramètres de la solution

1- La concentration :

Elle agit sur la viscosité et la tension de surface. L'obtention des fibres nécessite une viscosité élevée. La concentration permet également de contrôler la taille du diamètre moyen des nanofibres. Ainsi, pour des concentrations élevées, le diamètre des fibres augmente [44-46] et des défauts comme la présence de fils interconnectés et des pores sont souvent observés. Fong *et al* ont démontré que les nanofibres issus d'une solution concentrée en polymère présentent moins de défauts [47].

2- La conductivité :

La présence des ions dans la solution a une grande influence sur la formation des fibres. Quand leur nombre augmente, les forces imposées sur la pointe de l'aiguille deviennent plus importantes. L'addition de sel comme le NaCl, le KH_2PO_4 augmentent la conductivité de la solution [41,44,48].

3- L'évaporation du solvant :

La pression de vapeur du solvant joue un rôle important sur sa vitesse d'évaporation, sur le temps de séchage et sur la morphologie des fibres [44]. Lee *et al* ont montré que l'augmentation du volume du solvant conduit évidemment à des fibres de diamètres plus petits [49].

Les paramètres de fonctionnement

1- la tension appliquée :

L'application d'une tension électrique affecte énormément la stabilité et la morphologie des fibres. En général, l'augmentation de la tension entraîne une augmentation de la vitesse de dépôt à cause de la grande quantité de charges émises par la pointe de l'aiguille [44]. Melgelski *et al* ont déterminé la dépendance du diamètre des fibres en polystyrène à la tension appliquée. Ils ont montré que la taille des fibres diminue de 20 μm à 10 μm quand la tension augmente de 5 kV à 12 kV. Un changement au niveau de la distribution de la taille des pores n'a pas été remarqué [50].

2- la distance pointe-collecteur :

Elle agit sur le temps de dépôt, la vitesse d'évaporation et l'instabilité des fibres et par conséquence affecte les caractéristiques des fibres [44]. Une solution aqueuse nécessite une plus grande distance pointe-collecteur qu'un système utilisant un solvant très volatil. Buchko *et al* ont d'ailleurs démontré qu'une faible distance pointe-collecteur produit des fibres mouillées et interconnectées. Aussi, la morphologie peut passer d'une structure circulaire à une structure plate (nanoruban) [51].

3- Le débit :

V. Beachley *et al* ont trouvé que le débit (ml/h) n'a pas un effet significatif sur la longueur et le diamètre de la fibre. Une fois que le débit est suffisant pour former des fibres, l'augmenter va seulement produire un excès de solution éjectée observable sur la pointe de l'aiguille [41].

4- L'environnement du dépôt :

Les conditions qui entourent le système comme l'humidité de l'air et l'atmosphère présent (nature de gaz) influencent la structure et la morphologie des fibres [44]. Baumgarden *et al* ont montré qu'une humidité relative supérieure à 60% produit un séchage incomplet des fibres ainsi qu'une inhomogénéité sur la surface du collecteur [52].

II.2.2.4 Préparation des nanofils et des nanotubes à base de fer

Nanofils FeAc₂/PVP

Nous présentons ici la procédure mise au point pour fabriquer des nanofils d'oxyde fer et de carbure de fer par électrospinning. La première étape consiste à synthétiser la solution que l'on va introduire dans la seringue.

Tout d'abord une solution de PVP de pourcentage massique 7% (polyvinyl pyrrolidone, Mw ~ 1300 000, Acros Organics) dissout dans de l'éthanol absolu et ensuite, à 7ml de cette solution sont ajoutés, 1 mL de l'acide acétique et 1 g de l'acétate de Fer III (Aldrich, 95%). Cette procédure a été mise au point par E. Santala *et al* pour synthétiser des nanofibres Fe₂O₃ en combinant deux techniques d'élaboration : l'électrospinning et l'ALD (Atomic Layer Deposition) [53]. La solution résultante est laissée sous agitation pendant 4h. Dans notre cas, on a fait varier plusieurs paramètres dont le taux d'acétate afin d'étudier son influence sur la morphologie des fils. Ainsi, différents rapports massiques Acétate de Fer/PVP ont été comparés : (a) 2,63; (b) 1,75; (c) 0,87; (d) 0,43.

Après introduction de cette solution dans la seringue, l'électrospinning est réalisé en appliquant une haute tension (15 kV) (figure II.2). En utilisant une pompe doseuse, la solution contenant le précurseur de fer est délivrée à l'aiguille métallique à un débit constant de 0,6 mL/h. Le dépôt se fait sur un collecteur métallique relié à la terre. Quand les forces électrostatiques dépassent la tension de surface de la solution, le fluide éjecté de la pointe de l'aiguille est accéléré vers le collecteur métallique [42-43]. La distance entre la pointe de l'aiguille et le collecteur est fixée à 15 cm.

Les nanofibres PVP/ FeAc₂ collectés ont ensuite subi deux différents traitements thermiques :

- (i) sous air dans un four tubulaire à 550°C pendant 4h, (chauffage 5°C.min⁻¹),
- (ii) sous une atmosphère hydrogénée (5% H₂, 95 % Ar) à 350°C (chauffage 3°C.min⁻¹) pendant 4h.

Dans les deux cas, les nanofils obtenus sont récupérés en sortie de four par la suite à température ambiante. Le traitement thermique à haute température permet à la fois la décomposition du polymère et la cristallisation des nanofibres. Le tableau II.2 présente les échantillons préparés pour différents rapports massiques et pour les deux méthodes de traitement thermiques adoptés. Nous utiliserons cette dénomination par la suite pour commenter les résultats obtenus sur ces nanofils.

Rapport FeAc ₂ /PVP	Avant traitement	Pyrolyse sous air	Pyrolyse sous H ₂
2,63	A1	B1	C1
1,75	A2	B2	C2
0,87	A3	B3	C3
0,43	A4	B4	C4

Tableau II.2: Echantillons préparés pour de différents rapports massiques Acétate de Fer/PVP. Les notations A, B et C correspondent respectivement aux échantillons avant traitement thermique, traités sous air et traités sous flux d'hydrogène dilué dans l'argon.

Afin d'étudier l'influence des paramètres de l'électrospinning sur le diamètre des nanofils polymères obtenus, on a modifié les paramètres « Tension appliquée (kv/cm) » et « débit (ml/h) » pour un rapport massique FeAc₂/PVP=0,87 (Tableau II.3). Kumar *et al* [54] ont montré que les conditions d'électrospinning jouent un rôle important sur le diamètre des nanofils; la taille du diamètre diminue avec:

- (i) l'augmentation du champ électrique appliqué et
- (ii) la diminution du débit de la solution.

L'influence du traitement thermique sur la morphologie des nanofils produits a ensuite été étudiée. Il est à noter que le polymère utilisé (le PVP) possède une masse molaire importante ($\sim 1\,300\,000$), sa contenance en carbone est donc élevée. On peut donc s'attendre en fonction de la durée des paliers et des températures utilisées lors des traitements thermiques à d'importantes modifications de la morphologie et de la structure cristalline des nanofils. Nous espérons ainsi améliorer notre compréhension de phénomènes tels que le ramollissement des structures observées, les interconnexions entre nanofils qui peuvent se produire au niveau de la morphologie des nanofils produits *in fine*.

- Nous avons voulu d'abord modifier la vitesse de montée en température et la durée des paliers du traitement thermique sur le traitement thermique. Pour cela, le rapport massique FeAc₂/PVP (=0,87) et les paramètres d'Electrospinning (aiguille G21, U=20 kv, d=10 cm, débit = 0,3 ml/h) ont été conservés constants pendant cette étude. Le tableau II.4 présente les échantillons préparés pour les trois types de traitements thermiques adoptés. Les résultats des caractérisations conduites sur les matériaux correspondants sont présentés dans les paragraphes qui suivent.

- Ensuite, une étude de l'influence de la température maximale du traitement thermique sur la cristallinité et la morphologie du matériau final a été réalisée. Les nanofils

polymères A3-2 (Tableau II.3) ont été donc utilisés. Un traitement thermique sous air à la température finale durant 4 h a été effectué avec une vitesse de montée en température de 3°C/mn. Egalement, un traitement thermique sous une atmosphère d'hydrogène dilué dans l'argon (5% H₂/95% Ar) a été effectué dans un four tubulaire suivant la stratégie suivante :

- Un premier traitement thermique à 120°C durant 3h est effectué avec une vitesse de montée en température de 3°C/mn.
- Un deuxième traitement thermique à la température finale durant 4h est réalisé sans changer la vitesse de montée en température.

Comme nous allons voir dans la partie qui suit, le premier traitement thermique sous une atmosphère d'hydrogène dilué dans l'argon permet d'améliorer la morphologie des nanofibres. Ainsi, nous avons adopté cette stratégie pour étudier l'influence de la température maximale du traitement thermique sur la cristallinité et la morphologie du matériau final. Les échantillons obtenus sont examinés dans le tableau II.5.

Pour étudier l'effet de la taille de l'aiguille utilisée pour l'électrospinning sur celle des nanofils polymères obtenus, des expériences ont été menées en utilisant différentes aiguilles telles que la G23 et la G21 possédant respectivement un diamètre extérieur de 0,64 mm et 0,83 mm, et un diamètre intérieur de 0,34 mm et 0,51 mm. Deux solutions de départ ont été synthétisées ayant un rapport massique Acétate de Fer/PVP=0,87 et Acétate de Fer/PVP=0,43.

Récapitulatif des échantillons présentés dans ce rapport.

Nom de l'échantillon	Rapport massique FeAc ₂ /PVP	Tension appliquée (kv/cm)	Débit (ml/h)
A3	0,87	1	0,6
A3-1	0,87	2	0,6
A3-2	0,87	2	0,3
A3-3	0,87	2,66	0,15

Tableau II.3: Echantillons préparés pour un rapport massique Acétate de Fer/PVP=0,87. Les conditions d'électrospinning 'Débit et Tension appliquée' ont été variées. L'aiguille utilisée est de type G21 (diamètre externe=0,83 mm, diamètre interne=0,51 mm).

Nom de l'échantillon	1 ^{ère} montée en température (°/mn)	1 ^{er} palier		2 ^{ème} montée en température (°/mn)	2 ^{ème} palier	
		Température (°C)	Durée (h)		Température (°C)	Durée (h)
D1	-	Sans palier		3	350	4
D2	3	120	3	3	350	4
D3	3	150	3	3	350	4

Tableau II.4: Echantillons préparés pour un rapport massique Acétate de Fer/PVP=0,87. Les conditions d'électrospinning sont gardées constantes. Les paramètres du recuit thermique sont modifiés.

Avant traitement	Température de recuit (°C)	Pyrolyse sous air	Pyrolyse sous H ₂ /Ar
A3-2	300	A3-2a	A3-2d
	400	A3-2b	A3-2e
	500	A3-2c	A3-2f

Tableau II.5: Echantillons préparés pour un rapport massique Acétate de Fer/PVP=0,87 avant et après traitements thermiques sous air ou sous hydrogène dilué dans l'argon.

Nanofils Fe(NO₃)₃/PVA

Un des paramètres que nous n'avons jusqu'ici pas évoqué est le polymère de départ utilisé. Nous savons déjà que la masse moléculaire joue un grand rôle dans la synthèse de fils par électrospinning. Quant est-il de la structure moléculaire du polymère? De plus, certains polymères peuvent être utilisés dans un milieu alcool et d'autres dans un milieu aqueux. Nous avons déjà justifié notre étude à ce propos.

Parmi tous les polymères utilisables en milieux aqueux, le PVA possède une masse moléculaire compatible avec une expérience d'électrospinning. Typiquement, une solution de PVA de pourcentage massique 15 % (Mw ~ 72000) est préparée dans de l'eau déionisée. 5,5 g de cette solution est prélevée, dans laquelle on fait dissoudre 0,83 g de Nitrate de Fer (Fe(NO₃)₃.9H₂O, 98 % Sigma Aldrich) dans la proportion massique Nitrate de Fer/PVA=1. 4,71 ml d'acide acétique est ajouté (% massique de l'acide par rapport à l'eau ~ 50%). Le mélange est laissé sous agitation magnétique pendant 4h. Plusieurs essais ont été effectués avec des quantités d'acide acétique différentes. Parmi les paramètres importants de l'électrospinning, la tension de surface joue un rôle très important. En général, une tension de

surface élevée nuit à l'électrospinning, entraînant une instabilité du jet émis et la génération de gouttelettes [55-56]. Dans notre cas, pour un pourcentage d'acide acétique inférieur à 50%, des gouttelettes sont éjectées vers la cible. En fait, l'eau possède une tension de surface élevée (~ 74.2 mN/m) tandis que celle de l'acide acétique est de ~ 28.8 mN/m. Ainsi, l'ajout d'une quantité importante d'acide acétique a permis de diminuer la tension de surface de l'eau et d'améliorer la stabilité du jet.

L'électrospinning a été réalisé en appliquant une haute tension (26 kV) entre l'aiguille et le collecteur. Le débit est fixé à 0,1 ml/h. La distance entre la pointe de l'aiguille et le collecteur est ajustée à 10cm. Afin d'obtenir un jet stable avec le temps, les paramètres d'électrospinning ont été optimisés à l'aide d'un enregistrement vidéo à haute résolution.

Les nanofibres PVA/Fe(NO₃)₃ collectés ont subi deux différents traitements thermiques :

(i) sous air dans un four tubulaire en variant la température (300, 400, 500°C) pendant 5h, à la vitesse de chauffage $2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$;

(ii) sous une atmosphère (5% H₂, 95% Ar) en variant la température (300, 400, 500°C) pendant 4h, à la vitesse de chauffage $2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Les échantillons sont laissés ensuite refroidir jusqu'à température ambiante. Le tableau II.6 présente les échantillons préparés pour différents rapports massiques et pour les deux méthodes de traitement thermiques adoptées.

Avant traitement	Température de recuit (°C)	Pyrolyse sous air	Pyrolyse sous H ₂ /Ar
E	300	F1	G1
	400	F2	G2
	500	F3	G3

Tableau II.6 : Echantillons préparés dans la proportion massique Nitrate de Fer/PVA=1. Les notations E, F et G correspondent respectivement aux échantillons avant traitement thermiques, traités sous air et traités sous flux hydrogène dilué dans l'argon.

II.3 Etude des propriétés morphologiques et structurales des nanostructures

II.3.1 Les nanoparticules 0D : Nanosphères de magnétite Fe_3O_4

Ces nanoparticules constituent un point de référence pour notre étude puisque leur forme sphérique et leurs tailles sont ajustables expérimentalement. Les caractérisations morphologiques et structurales de ces particules ont été essentiellement menées par la microscopie électronique en transmission et par Diffraction des rayons X. Les propriétés optiques des solutions synthétisées ont été étudiées par la spectroscopie d'absorption UV-Visible.

II.3.1.1 Microscopie électronique en transmission

Nous avons tout d'abord préparé des nanoparticules sphériques de magnétite à l'aide de la synthèse détaillée plus haut dans ce chapitre, en faisant varier le rapport volumique Oleylamine/Benzyl ether et les conditions de la réaction (sous reflux, variation de la température de chauffage...). Pour un rapport Oleylamine/Benzyl ether = 15/15 (CE A), une distribution homogène des particules de taille $\sim 8,3$ est obtenue (figure II.3). La synthèse en présence d'oleylamine seul (CE B) a abouti à la formation de NPs de magnétite de taille plus petite $\sim 4,7$ nm (figure II.4). Nous pensons que la présence excessive du surfactant empêche la croissance des particules. De la même manière, un excès de surfactant est équivalent à un volume plus large de solvant. Ainsi, un surplus de nucléides est nécessaire pour aboutir à la saturation dans un rapport surfactant/metal élevé, ce qui entraîne une taille réduite de nanoparticules [57]. En comparant les images MET, on peut remarquer que pour une taille plus faible, les particules tendent à s'agréger. Il est difficile par ce type de réaction d'augmenter davantage la taille des nanoparticules de magnétite à des valeurs supérieures à 15 nm sans nuire à l'homogénéité en taille. En fait, en diminuant le rapport Oleylamine/Benzyl ether, on arrive à augmenter la taille des nanoparticules mais il existe un rapport limite au dessous duquel une distribution aléatoire de la taille se produit.

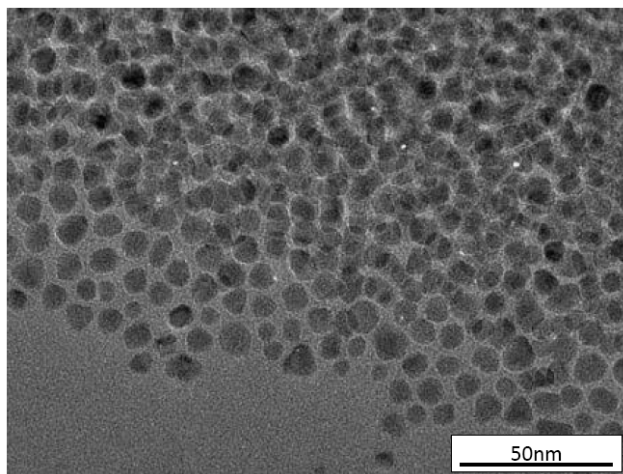


Figure II.3 : Microscopie électronique en transmission en mode conventionnel réalisée sur les nanoparticules de Fe_3O_4 correspondant au rapport Oleylamine/Benzyl ether =15/15 (CE A).

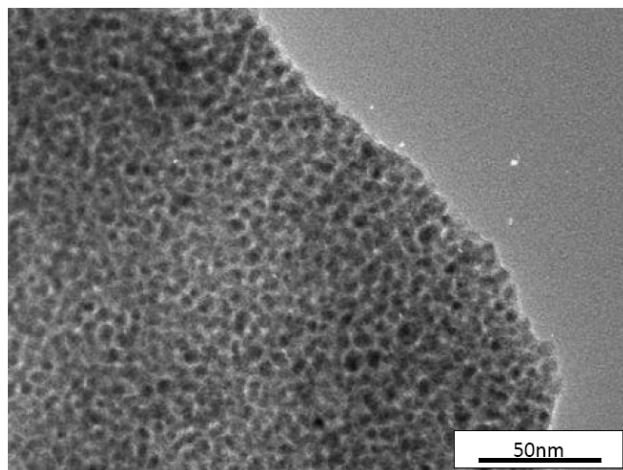


Figure II.4 : Microscopie électronique en transmission en mode conventionnel réalisée sur les nanoparticules de Fe_3O_4 correspondant au rapport Oleylamine/Benzyl ether =30/0 (CE B).

Des essais d'augmentation de la durée du temps de la réaction à $\sim 300^\circ\text{C}$ (90 mn à la place de 60 mn) ont été réalisés (CE C) tout en maintenant la même proportion en oleylamine et en benzyl ether. La figure II.5 montre bien que cette augmentation accélère le phénomène d'agrégation, comme on remarque la présence de nouvelles structures (nanorods). Ainsi, l'homogénéité en taille et donc en forme ainsi que l'état de dispersion des particules sont modifiés.

La figure II.6 met en évidence le rôle du volume du solvant utilisé. En fait, l'échantillon CE D a été préparé en conservant les mêmes paramètres de synthèse qu'appliqués à l'échantillon CE A sauf que la réaction s'est déroulée sous reflux. Ceci a

permis de garder le volume de solvant initial et de maintenir constante la température de la réaction (température d'ébullition du solvant). Ainsi, le phénomène d'agrégation des particules a été considérablement réduit. Nous avons également montré l'effet du volume du solvant sur la taille des nanoparticules; pour un nombre de moles de surfactant (Oleylamine) supérieur à 6 mmol, la taille des NPs diminue avec le volume de solvant mis en jeu [11]. Dans notre cas, le reflux a permis de conserver le volume de solvant initial et ainsi la taille des Nps obtenue pour l'échantillon CE D (~5,7 nm) est inférieure à celle obtenue pour l'échantillon CE A (~8,3 nm).

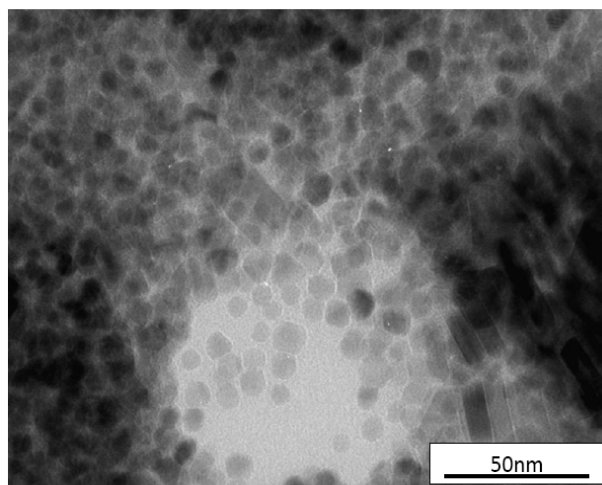


Figure II.5 : Microscopie électronique en transmission en mode conventionnel réalisée sur les nanoparticules de Fe_3O_4 correspondant au rapport Oleylamine/Benzyl ether =15/15 tout en prolongeant la durée de la réaction à 300°C pour une heure et demi (CE C).

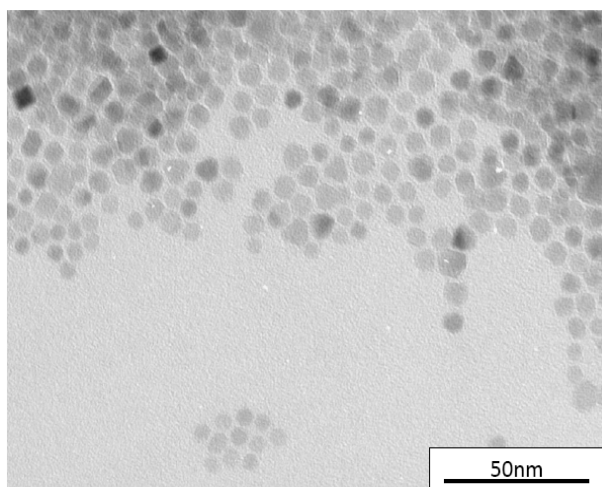


Figure II.6 : Microscopie électronique en transmission en mode conventionnel réalisée sur les nanoparticules de Fe_3O_4 correspondant au rapport Oleylamine/Benzyl ether =15/15. La réaction a été effectuée sous reflux à la température 110°C et 300°C successivement (CE D).

Il a déjà été démontré dans des études précédentes que le chauffage direct du mélange à haute température ($\sim 300^\circ\text{C}$) peut provoquer une distribution inhomogène de la taille des particules [10]. Par suite, l'étape préliminaire de chauffage à une température plus basse peut améliorer l'homogénéité du produit. Un chauffage préliminaire à la température 170°C (sous reflux) pendant une heure a permis d'obtenir des nanoparticules de magnétites bien dispersées et homogènes en taille ($\sim 5.1\text{ nm}$) (figure II.7).

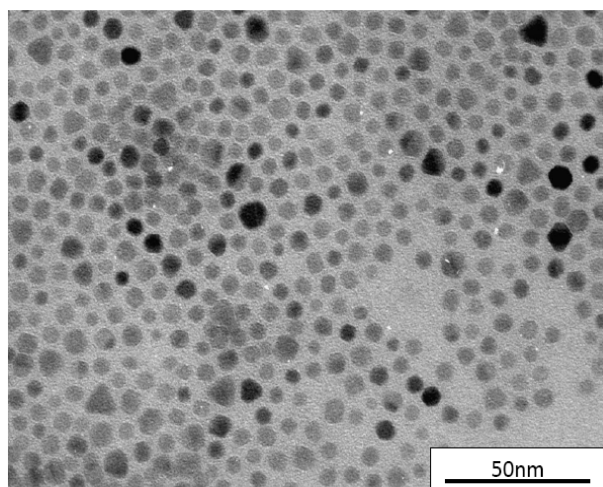


Figure II.7 : Microscopie électronique en transmission en mode conventionnel réalisée sur les nanoparticules de Fe_3O_4 correspondant au rapport Oleylamine/Benzyl ether =15/15. La réaction a été effectuée sous reflux à la température 170°C et 300°C successivement (CE E).

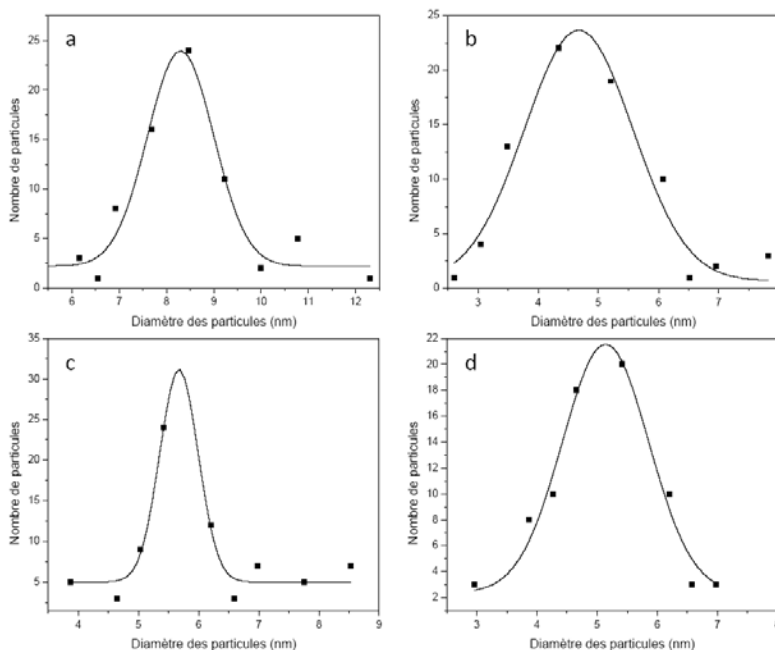


Figure II.8 : Distribution de taille réalisée sur les échantillons CE A (a), CE B (b), CE D (c) et CE E (d) à partir des images de microscopie conventionnelle (figures II.3, II.4, II.6 et II.7 respectivement).

La distribution de taille effectuée sur les zones observées en TEM (figures II.3, II.4, II.6 et II.7) est représentée par les courbes suivantes (figure II.8). Une distribution de Gauss est clairement montrée. La valeur moyenne de la taille calculée est de 8,3 nm, 4,7 nm, 5,7 nm et 5,1 nm pour les échantillons CE A, CE B, CE D et CE E respectivement. Vu l'inhomogénéité de l'échantillon CE C, nous n'avons pas effectué une distribution de taille.

II.3.1.2 Diffraction des rayons X

La figure II.9 présente le spectre DRX de différents échantillons de nanoparticules Fe_3O_4 présentés plus haut. L'échantillon CE C n'a pas été caractérisé vu son inhomogénéité en taille et forme. Les pics de diffraction correspondent bien à la structure cristalline de la magnétite Fe_3O_4 (Annexe 1). La largeur à mi-hauteur diminue avec l'augmentation de la taille des nanoparticules. Par exemple, pour les échantillons CE A et CE B (figure II.9 (a) et (b)), la largeur à mi-hauteur correspondant au pic le plus intense est $1,14^\circ$ et $1,71^\circ$ respectivement. Ce résultat met en évidence la variation de la taille des nanoparticules entre les deux échantillons qui est confirmée par les images MET (figure II.3 et figure II.4).

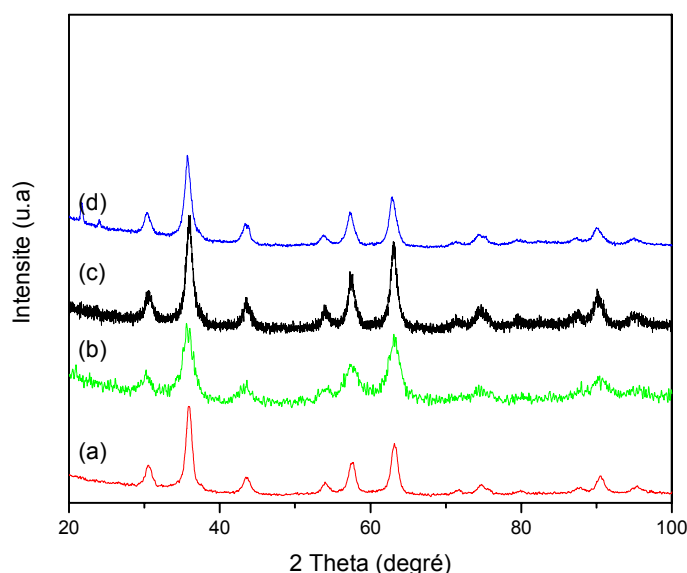


Figure II.9: Spectres DRX des nanoparticules de Fe_3O_4 : (a) CE A, (b) CE B, (c) CE D, (d) CE E.

La taille moyenne des nanoparticules a été estimée à partir de l'équation de Debye-Scherrer [58] :

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.I})$$

Où L exprime la taille des cristallites de Fe_3O_4 , k est une constante (Facteur de forme ~ 0.94), λ est la longueur d'onde du rayon X utilisée ($\text{CuK}\alpha=1.5406 \text{ \AA}$), β est la largeur à mi-hauteur du pic principal mesuré en radian et Θ est l'angle de diffraction en degré.

Pour les échantillons CE A, CE B, CE D et CE E, les tailles moyennes calculées à partir de cette équation sont présentées dans le tableau II.7. Une comparaison avec les valeurs de la taille moyenne des nanoparticules estimées à partir des images de microscopie conventionnelle est également présentée. Une erreur relative est déduite qui peut être due à plusieurs paramètres :

- Le signal DRX obtenu pour les faibles tailles de nanoparticules présente un bruit relativement intense qui peut influencer la récupération de la ligne de base et donc affecter la précision des mesures. Ainsi, pour l'échantillon CE A dont le diamètre moyen des nanoparticules est le plus élevé, la valeur moyenne de la taille calculée à partir de l'équation de Debye-Scherrer présente le moins d'écart avec celle calculée à partir de l'image MET.
- Le nombre de particules utilisé pour effectuer la distribution de taille sur les zones observées en microscopie peut être limité. Plus ce nombre augmente, plus l'erreur sur la mesure diminue et par suite l'écart relatif.

Echantillons	Diamètre moyen (nm) (DRX)	Diamètre moyen (nm) (MET)	Ecart relatif (%)
CE A	8,4	8.3	1.2
CE B	5,0	4.6	8.0
CE D	6.21	5.6	9.8
CE E	5.9	5.1	13.5

Tableau II.7 : Valeurs moyennes de la taille du diamètre mesurées en DRX et en MET pour les échantillons CE A, CE B, CE D et CE E.

II.3.1.3 Spectroscopie d'absorption UV-visible

Travailler sur des nanoparticules de taille contrôlée permet d'ajuster les propriétés optiques des solutions synthétisées. L'absorption par exemple est sensible à la variation de taille des nanoobjets présents en solution. La position des bandes de résonance varie significativement avec cette taille. La figure II.10 montre le spectre d'absorption des deux types de particules préparés CE A et CE B. Les deux spectres présentent une bande d'absorption autour de 350 nm qui correspond au gap de la magnétite ($\sim 3,5 \text{ eV}$) [59-60]. Les

maximum d'absorption pour les échantillons CE A et CE B sont respectivement de 352 nm et de 348 nm. Ce décalage vers le bleu pour l'échantillon CE B confirme une diminution de la taille des particules comparé à la taille de l'échantillon CE A.

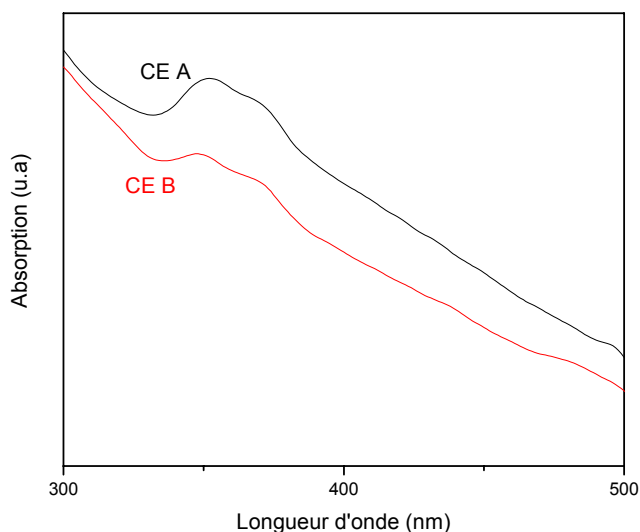


Figure II.10 : Spectre d'absorption de CE A et CE B.

II.3.2 Les nanostructures 1D : Nanobâtonnets d'hématite et d'hématite-goethite

Les nanobâtonnets d'hématite et d'hématite-goethite ont été préparés suivant la procédure déjà décrite dans la première partie de ce chapitre (paragraphe II.2.1). On présente dans cette partie les résultats obtenus par les techniques de caractérisations optiques (spectroscopie Raman et UV-vis) et structurales (Microscopie électronique à balayage et en transmission).

II.3.2.1 Microscopie électronique en transmission

Nous avons effectué des observations en microscopie électronique en transmission sur les particules magnétiques sphériques de Fe_3O_4 obtenues durant la première étape de synthèse ainsi que sur les nanobâtonnets d'hématite et d'hématite-goethite obtenus finalement. Cette étude permet de déterminer précisément l'existence des différentes phases cristallines et formes de ces nanostructures. Les images réalisées en mode conventionnel sont présentées sur les figures II.11(a) et II.11(b).

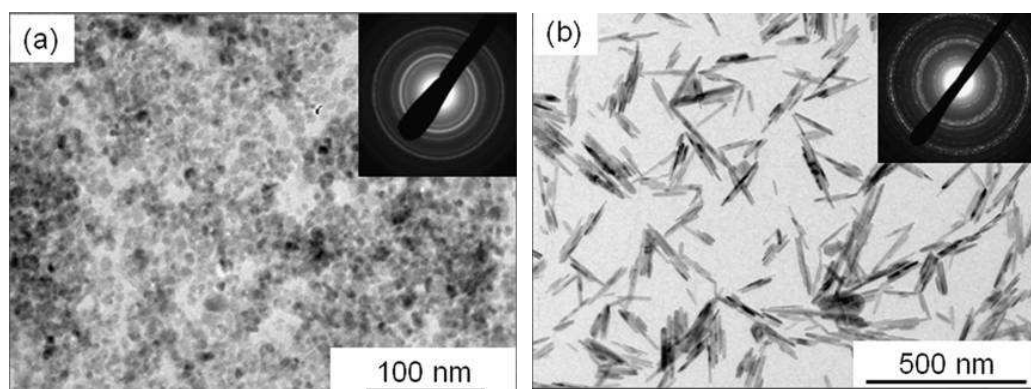


Figure II.11: Images obtenues en microscopie électronique en transmission en mode conventionnel et mode diffraction (a) des particules de Fe_3O_4 et (b) des nanobâtonnets de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\alpha\text{-FeOOH}$.

L'image MET associée à la figure II.11 (a) montre la forme sphérique des nanoparticules de magnétite Fe_3O_4 de diamètre moyen 10 nm. La figure II.11 (b) met en évidence la morphologie des nanobâtonnets de diamètre moyen 10 nm et de longueur entre 50 et 200 nm. Les diagrammes de diffraction associés révèlent la présence de la phase magnétite Annexe 1) (Figure II.11 (a)) et le mélange de phase d'hématite et de goethite (Annexe 2 et 3) (Figure II.11 (b)).

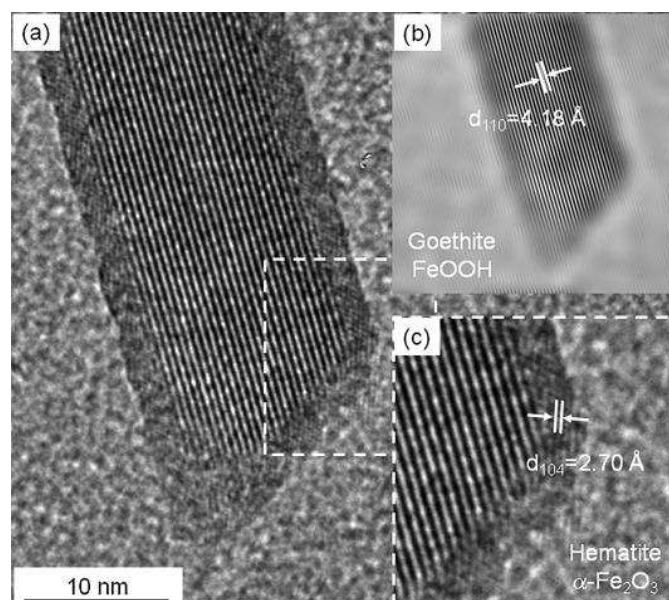


Figure II.12 : (a) Image MET haute résolution des nanobâtonnets goethite-hématite. (b) Image de la transformée de Fourier inverse réalisée en choisissant seulement la phase goethite. (c) Agrandissement de l'image (a) montrant la présence des nanoparticules d'hématite sur la surface des nanobâtonnets de goethite.

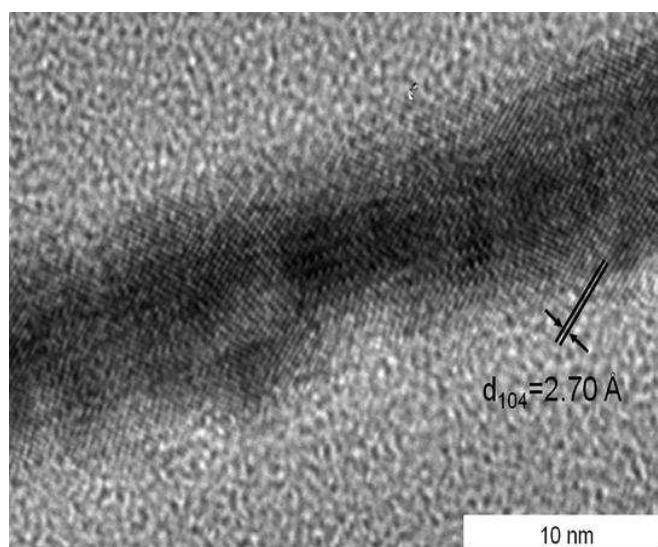


Figure II.13 : Image haute-résolution TEM d'un nanobâtonnet d'hématite de très faible diamètre < 10 nm.

Pour étudier en détail les propriétés structurales de ces nanoparticules, nous avons procédé à une étude en mode haute résolution. La photo (Figure II.12) montre que la goethite (α -FeOOH) constitue le centre des nanobâtonnets observés avec une distance interplanaire d_{110} de 4,18 Å (Annexe 2). Par contre, la paroi est constituée de nanoparticules d'hématite dont la distance interplanaire du plan (104) est de 2,703 Å (Annexe 3). Il est bien connu que le α -FeOOH se transforme de manière topotactique en α -Fe₂O₃ sans modifications structurales remarquables [61-62]. Pour de plus fins nanobâtonnets, on peut supposer que la phase goethite est totalement transformée en phase hématite (Figure II.13). Ainsi de très fins nanobâtonnets composés de nanoparticules de α -Fe₂O₃ polycristallines de quelques nanomètres sont également observables.

II.3.2.2 Spectroscopie d'absorption UV-visible

Le spectre d'absorption UV-visible (Figure II.14) présente une large bande d'absorption entre 240 et 275 nm et un pic localisé à 328 nm. Comparé à la littérature, la première bande est caractéristique de la phase d'hématite pure [63]. Elle peut être attribuée au transfert de charges entre les ions Fe³⁺ et O²⁻. S. Cavalière *et al* ont proposé que la résonance localisée à 334 nm soit une caractéristique des nanobâtonnets de goethite couverts par des nanoparticules d'hématite [29]. Dans notre cas, cette résonance est légèrement décalée vers le bleu, ce qui indique sans doute un changement de taille moyenne.

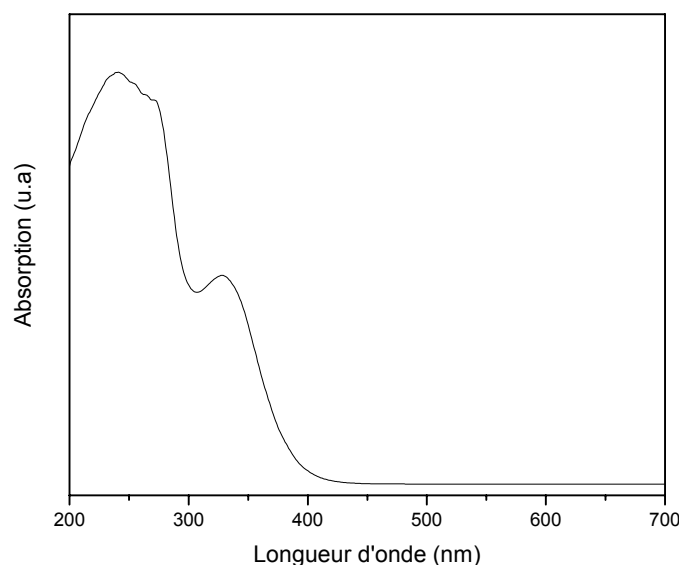


Figure II.14 : Spectre d'absorption UV-visible des nanobâtonnets d'hématite et d'hématite-goethite.

II.3.3 Les nanofils, les nanotubes et les nanorubans à base de Fer

Les nanofils et les nanotubes d'hématite ont été obtenus par la technique d'électrospinning dont la procédure de synthèse a été évoquée dans les paragraphes précédents. Deux solutions différentes de mélange « précurseur et polymère » ont été utilisées pour préparer ces nanostructures 1D. Différents types de traitements thermiques ont été réalisés dans le but d'étudier leur influence sur la morphologie et la structure cristalline des nanofibres. La concentration de la solution a aussi été changée pour faire évoluer le diamètre des nanofibres préparés. Nous présentons dans la partie qui suit les résultats obtenus sur les nanofibres polymères (avant traitement thermique), les nanofibres traitées thermiquement sous air et celles sous une atmosphère d'argon hydrogéné.

II.3.3.1 Les nanofibres polymères

Microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure II.15 présente les images obtenues par microscopie électronique à balayage des nanofibres PVP/FeAc₂ préparées avec différentes concentrations de FeAc₂ avant le traitement thermique (Echantillons A dans le tableau II.2). On remarque premièrement que les nanofibres interconnectées sont générées avec une distribution de diamètres. La surface est lisse et uniforme due à la nature amorphe du PVP. On remarque que quand le taux de FeAc₂ diminue, le diamètre moyen diminue également. La mesure du diamètre moyen de chaque

échantillon a été effectuée sur 100 nanofibres aléatoirement distribuées. Le diamètre moyen est de 440, 395, 260, 220 nm pour les échantillons A1, A2, A3, A4 respectivement. Pendant le procédé d'électrospinning, la majorité du solvant (éthanol) s'est évaporé de la solution, ce qui explique l'état solide des nanofibres. Cependant, le changement important de la valeur du diamètre (de l'échantillon A1 à A4) est attribué à la diminution de la concentration en FeAc_2 dans la solution. Ces résultats indiquent que la morphologie des nanofibres produites est largement influencée par la concentration de la solution. De plus, la viscosité de la solution et la surface de tension changent aussi avec la quantité de FeAc_2 . Ce sont ces échantillons préparés en utilisant un rapport massique FeAc_2/PVP de 2,63, 1,75, 0,87 et 0,43 qui ont ensuite été traités sous un flux d'air à la température 550°C (Echantillon B dans le tableau II.2) ou sous un flux d' Ar/H_2 à 350°C (Echantillon C dans le tableau II.2).

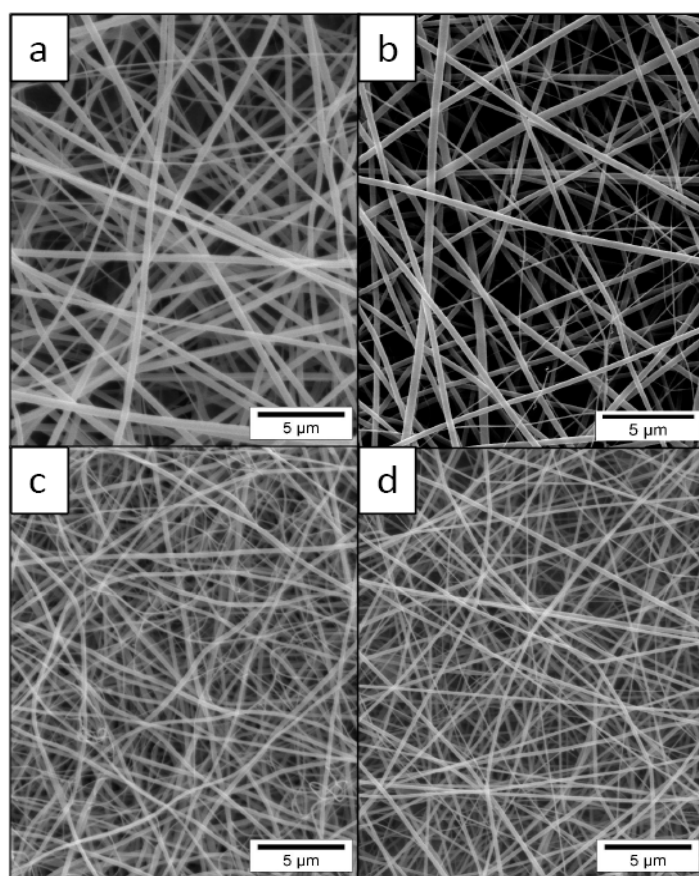


Figure II.15: Images MEB des nanofibres PVP/ FeAc_2 de différents rapports massiques (FeAc_2/PVP) (a) Echantillon A1, rapport = 2,63; (b) Echantillon A2, rapport = 1,75; (c) Echantillon A3, rapport = 0,87; (d) Echantillon A4, rapport = 0,43.

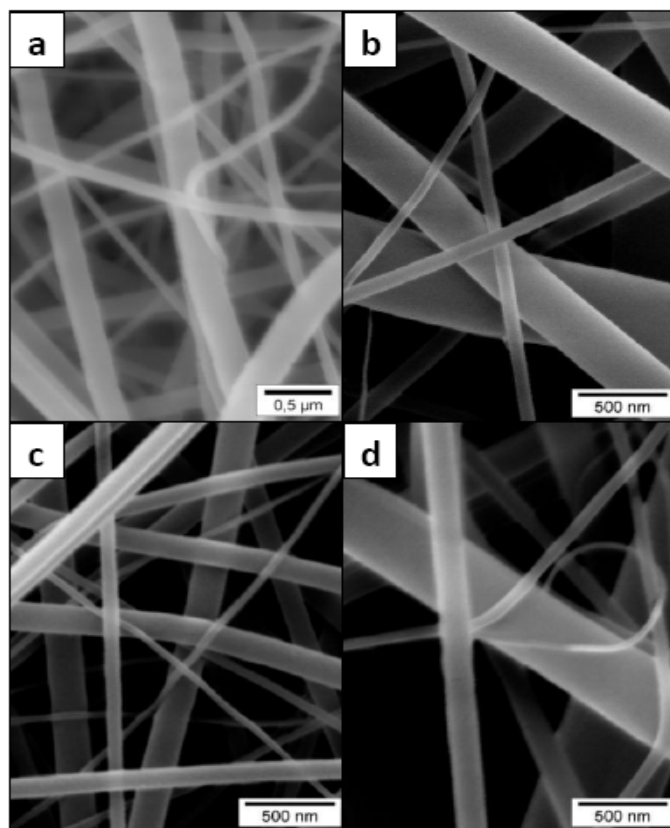


Figure II.16: Images MEB des nanofibres PVP/FeAc₂ de rapport massique (FeAc₂/PVP)=0,87 (a) Echantillon A3 (U=1 kv/cm, débit=0,6 ml/h); (b) Echantillon A3-1, (U=2 kv/cm, débit=0,6 ml/h); (c) Echantillon A3-2, (U=2 kv/cm, débit= 0,3 ml/h); (d) Echantillon A3-3, (U=2,66 kv/cm, débit=0,15 ml/h).

Une autre série de nanofils polymères a été préparée dans le but d'étudier l'effet du débit et de la tension appliquée lors de l'électrospinning sur le diamètre des nanofils. La figure II.16 présente les images MEB des nanofibres PVP/FeAc₂ préparées à partir du rapport massique FeAc₂/PVP=0.83 avant traitement thermique (tableau II.3) mais avec des paramètres tension appliquée (kv/cm) et débit (ml/h) différents.

Quand on double la tension appliquée (tout en maintenant les autres paramètres expérimentaux constants), on note, en comparant les deux images (a) et (b), que le diamètre des nanofils (~ 100-300 nm) ne varie pas. Par contre, l'augmentation de la tension appliquée et la diminution du débit (figure II.16 (c)) entraînent une diminution significative du diamètre moyen (~100-200 nm). Si l'on augmente et diminue encore la tension et le débit respectivement (figure II.16 (d)), le jet devient instable induisant une distribution inhomogène du diamètre (~100-500 nm) des fibres. Ainsi, l'ajustement de plusieurs paramètres couplés à la fois doit permettre de mieux contrôler la distribution en taille.

Un autre paramètre expérimental peut modifier la taille des fils : La taille de l'aiguille servant à l'extrusion du polymère. Pour les deux rapports massiques $\text{FeAc}_2/\text{PVP}=0,87$ et $0,43$, et en conservant les paramètres d'électrospinning constants (tension de 15 kv, distance aiguille/cible de 15 cm et un débit de 0,6 ml/h), on a utilisé l'aiguille G23 (diamètre extérieur = 0,64 mm, diamètre intérieur = 0,34 mm). La figure II.17 présente les images MEB obtenus.

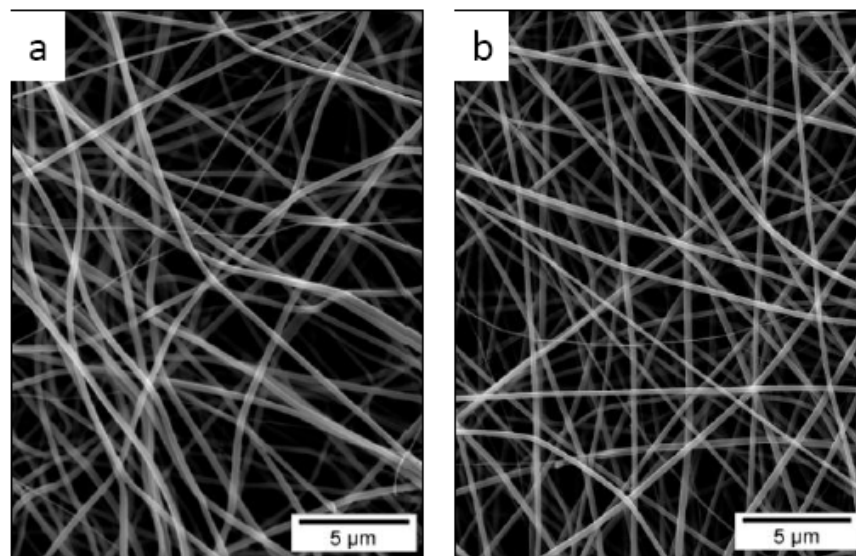


Figure II.17: Images MEB des nanofibres PVP/FeAc₂ préparées en utilisant l'aiguille G23 (a) rapport massique = 0,87; (b) rapport massique = 0,43.

En les comparant aux images MEB des échantillons A3 et A4 (Figure II.15 (c) et (d)) préparés en utilisant l'aiguille G21 (diamètre extérieur = 0,83 mm, diamètre intérieur = 0,51 mm), il est surprenant de remarquer que le diamètre des nanofils ne semble pas affecté par celui de l'aiguille. Bien évidemment, cette remarque n'est applicable que dans une certaine gamme de diamètre d'aiguille utile pour l'obtention de nanostructures.

La viscosité de la solution de départ constitue également un paramètre important de l'électrospinning. La figure II.18 représente l'image MEB des nanofibres PVA/Fe(NO₃)₃ obtenues avant traitement thermique suivant les conditions de préparation et les paramètres d'électrospinning cités dans le paragraphe II.2.2.4. Les conditions d'Electrospinning sont respectivement : U= 26 Kv, distance pointe-cible=10 cm, débit= 0,1 ml/h.

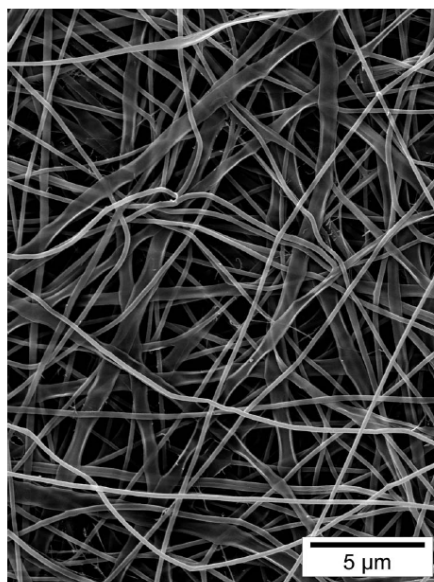


Figure II.18 : Image MEB des nanofibres PVA/ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (Echantillon E). Les conditions d'Electrospinning sont respectivement : $U= 26 \text{ Kv}$, distance pointe-cible= 10 cm , débit= $0,1 \text{ ml/h}$.

On remarque clairement l'apparition d'une nouvelle morphologie de type « Ruban ». Des travaux précédents ont reporté la formation de cette forme. Elle est due en grande partie à la nature du solvant utilisé et en particulier à son point d'évaporation. Koski *et al* [64] ont obtenu des nanofibres de PVA aplaties en utilisant un polymère (polyvinyl alcool) de masse moléculaire élevée. Dans ce cas, une concentration en polymère importante induit une grande viscosité. Or, l'évaporation du solvant (dans ce cas l'eau) est réduite quand la viscosité de la solution est élevée. Ainsi, le solvant à l'intérieur des fibres s'évapore au niveau du collecteur et non pendant le trajet qui les mène à la cible. Une fois sur la cible, la fibre s'aplatie [65].

II.3.3.2 Les nanofibres FeAc_2/PVP recuites sous Air



Figure II.19 : Image photo de l'échantillon B3 de rapport massique $\text{FeAc}_2/\text{PVP}=0,87$, suite à un traitement thermique à 550°C pendant 4h.

Les nanofibres FeAc_2/PVP polymères réalisées à partir d'acétate de fer (Echantillon A du tableau II.2) ont été traitées thermiquement sous air à la température de 550°C pendant 4h. Tous les échantillons préparés (Echantillons B du tableau II.2) présentent une couleur rouge claire homogène qui reflète la présence de l'hématite. La figure II.19 montre une photographie de l'échantillon B3 préparé à partir d'un rapport $\text{FeAc}_2/\text{PVP}=0,87$.

Ces échantillons B ont ensuite été caractérisés par microscopie électronique à balayage, en transmission, par spectroscopie Raman, diffraction des rayons X et SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) afin d'en étudier les propriétés structurales et magnétiques.

Microscopie électronique à balayage (MEB)

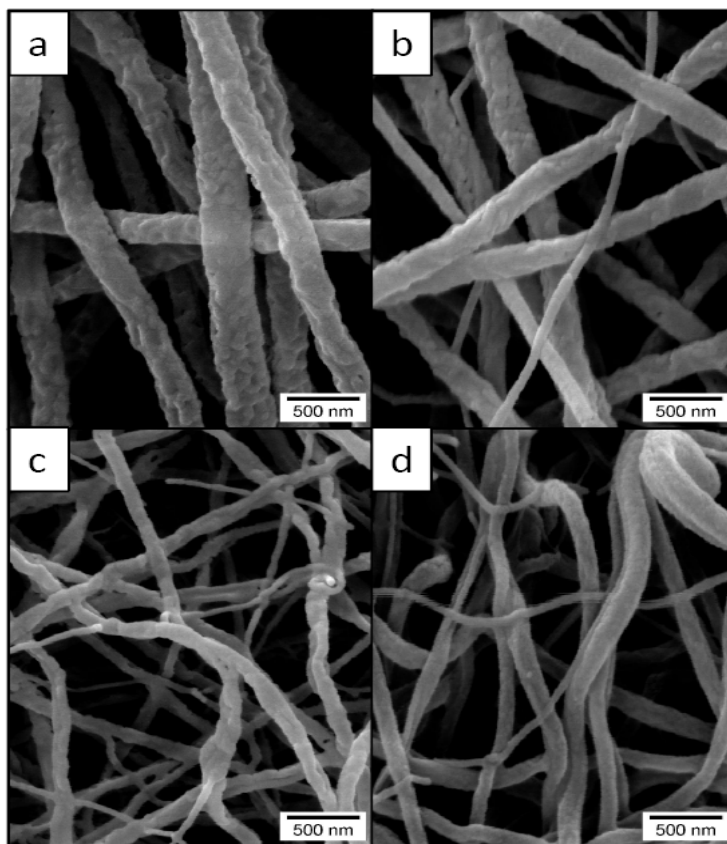


Figure II.20: Images MEB des nanofibres PVP/FeAc_2 de différents rapports massiques (FeAc_2/PVP) (a) Echantillon B1, rapport = 2,63; (b) Echantillon B2, rapport = 1,75; (c) Echantillon B3, rapport = 0,87; (d) Echantillon B4, rapport = 0,43 ayant subi un traitement thermique sous air à 550°C pour 4h.

Un traitement thermique sous air a été effectué sur les échantillons non traités A1-A4 (tableau II.1) réalisés à partir de différentes concentrations de fer. On peut remarquer sur la figure II.20 que toutes les nanofibres résultant de ce traitement en température présentent une taille réduite et une rugosité de surface par rapport aux échantillons A initiaux. De plus, la morphologie des nanofibres semble maintenue. Le diamètre moyen est réduit significativement en raison de la décomposition de la partie organique. Mesurés sur 100 nanofibres aléatoirement distribuées, les diamètres moyens ont été évalués autour de 240, 160, 115 and 95 nm pour les échantillons B1, B2, B3 and B4 respectivement. Le diamètre moyen diminue avec la quantité en FeAc_2 de la solution polymérique initiale introduite dans la seringue.

Microscopie électronique en transmission (MET)

Une étude MET en mode conventionnel a été conduite pour déterminer la morphologie de ces nanofibres. Les échantillons B ayant subi une pyrolyse sous air (figure II.21) possèdent la morphologie de nanotube.

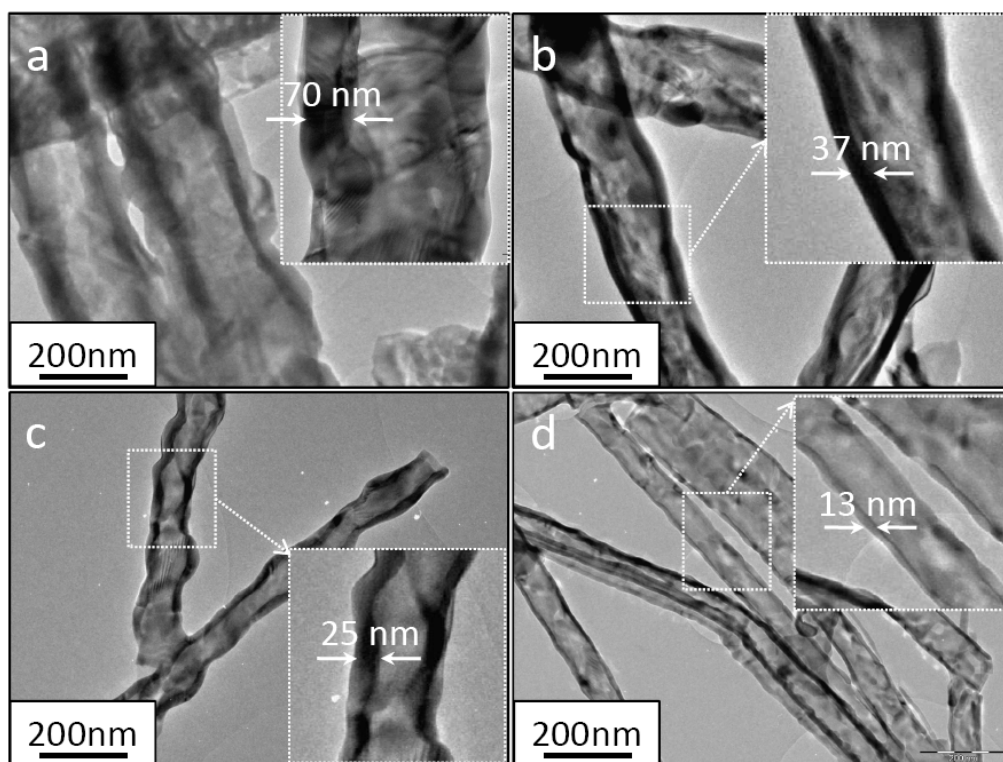


Figure II.21 : Images MET des nanotubes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ préparés avec de différents rapports massiques (FeAc_2/PVP) (a) Echantillon B1, rapport = 2,63, (b) Echantillon B2, rapport = 1,75, (c) Echantillon B3, rapport = 0,87, (d) Echantillon B4, rapport = 0,43.

On remarque clairement que ces structures tubulaires présentent des parois dont l'épaisseur augmente avec le rapport massique FeAc_2/PVP . Sur la figure II.21, une augmentation de 13 nm à 70 nm a été mesurée lorsque la quantité en FeAc_2 est multipliée par 4. L'épaisseur contrôlable des murs constitue donc une caractéristique intéressante pour la production de nanotubes d'hématite de surfaces actives modulables. De nombreuses applications, dans des domaines tels que la microfluidique, pourront voir un intérêt croissant à produire ce type de nanostructures.

Une étude MET en mode haute résolution de ces échantillons a permis d'observer en détail la structure. La figure II.22 met en évidence la présence de deux orientations cristallines spécifiques dans ces nanotubes de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ synthétisés à partir du rapport $\text{FeAc}_2/\text{PVP} = 0,43$ (Echantillon B4). La nanofibre observée est bien cristallisée selon l'axe principal et les plans cristallographiques correspondant ont été indexés $d_{012}=3,68 \text{ \AA}$, (b) $d_{104}=2,70 \text{ \AA}$ and $d_{110}=2,52 \text{ \AA}$ selon la référence JCPDS de code n°00-024-0072 (Annexe 3).

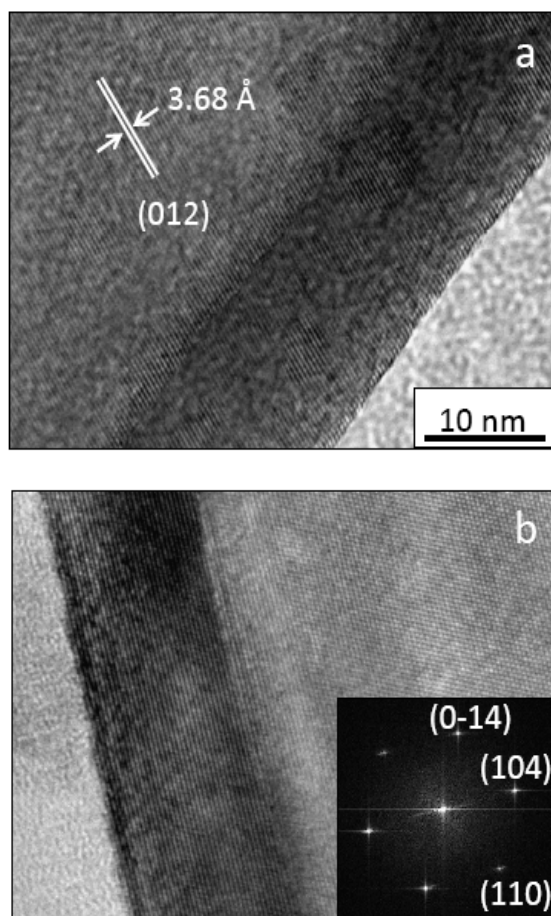


Figure II.22: Images METHR des nanotubes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de rapport massique $\text{FeAc}_2/\text{PVP} = 0,43$ avec deux orientations cristallines spécifiques. (a) $d_{012}=3,68 \text{ \AA}$, (b) $d_{104}=2,70 \text{ \AA}$, $d_{110}=2,52 \text{ \AA}$.

Diffraction des rayons X et Raman

Les échantillons B et C ont été étudiés par Raman et DRX afin de confirmer les résultats obtenus par METHR.

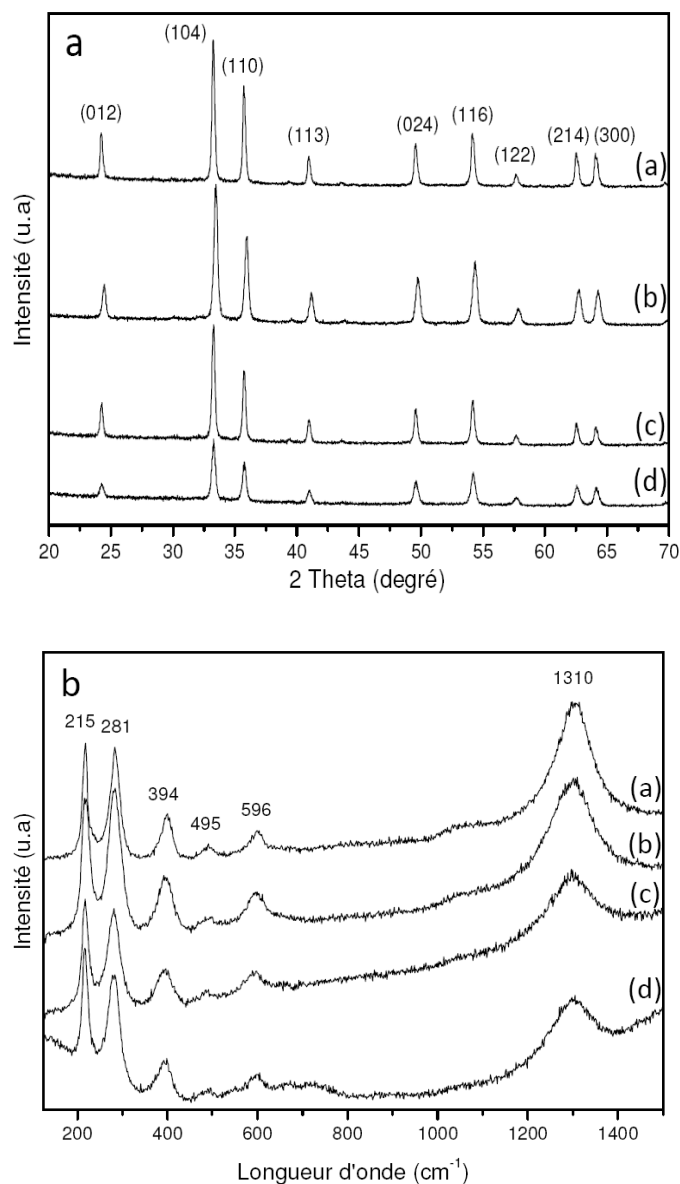


Figure II.23 : (a) Spectre DRX, (b) Spectre Raman des nanotubes α -Fe₂O₃ préparés à partir de différents rapports massiques (FeAc₂/PVP) (a) Echantillon B4, rapport = 0,43, (b) Echantillon B3, rapport = 0,87, (c) Echantillon B2, rapport = 1,75, (d) Echantillon B1, rapport = 2,63.

Les spectres DRX présents sur la figure II.23 (a) correspondant aux échantillons B1 à B4 mettent en évidence la structure hématite des nanofibres. Tous les pics sont reliés à la

phase pure spinale $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Annexe 3). En comparant les spectres pour différentes concentrations en FeAc_2 , on remarque que la variation du rapport massique n'a aucune influence sur la structure cristalline des nanotubes. Pour confirmer les résultats obtenus par DRX, une étude par spectroscopie Raman a été réalisée (figure II.23 (b)). La majorité des bandes phonons correspondant à la phase Hématite est observée sur le spectre Raman. En fait, on observe deux modes A_{1g} (215 et 495 cm^{-1}) et 3 modes E_g (281, 394 and 596 cm^{-1}). L'Hématite est un matériau antiferromagnétique et le mouvement du spin peut être excité sous l'état de « magnon ». Les magnons sont des modes d'excitation ou ondes de spin. Dans le cas ferromagnétique (ou antiferromagnétique), on peut les visualiser comme une rotation périodique des moments magnétiques autour de la direction moyenne de l'aimantation [66]. Le pic intense observé à 1320 cm^{-1} approximativement est relié à l'interaction de deux magnons créés sur deux sites de spins antiparallèles voisins [29,67]. En comparant avec la littérature, les positions des bandes sont décalées vers les plus faibles longueurs d'onde. Ce phénomène est probablement dû à la puissance du laser qui induit un chauffage local au niveau de l'échantillon [43] et donc un décalage cohérent des bandes de résonance en spectroscopie Raman.

II.3.3.3 Les nanofibres $\text{Fe}(\text{Ac})_2/\text{PVP}$ recuites sous Ar/H_2

Les nanofibres FeAc_2/PVP polymères de différentes concentrations en acétate de fer (Echantillon A du tableau II.2) ont également été traités thermiquement sous Ar/H_2 à la température 350°C pendant 4h. Tous les échantillons préparés (Echantillons C du tableau II.2) présentent une couleur noire homogène qui reflète la présence du carbone (figure II.24 (a)). La figure II.24 (b) montre un exemple de nanofibres obtenues par ce type de recuit et met en évidence le comportement magnétique de l'échantillon en présence d'un champ magnétique.

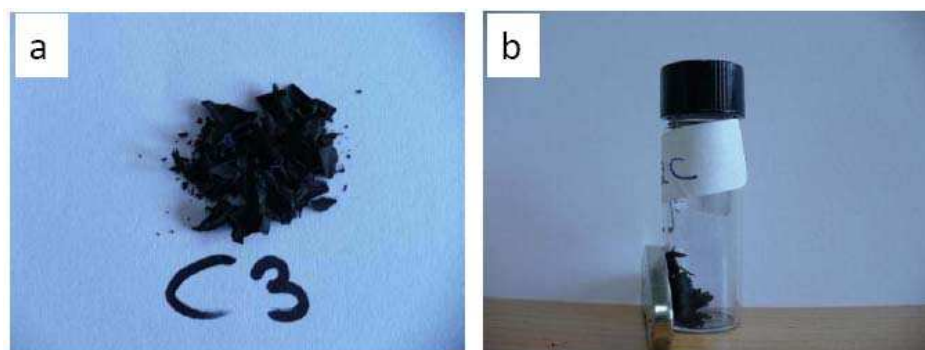


Figure II.24 : Images photo de l'échantillon C3 de rapport massique $\text{FeAc}_2/\text{PVP}=0,87$, suite à un traitement thermique à 350°C durant 4h.

Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les échantillons A ont subi une pyrolyse sous une atmosphère 5% H₂/95% Ar (tableau II.2). B. Tang *et al* ont réduit le trinitrate de fer sous atmosphère d'hydrogène à 550°C pendant 5 h et ont obtenu des nanofibres de fer pur [36]. La réduction directe de FeAc₂ sous atmosphère d'hydrogène n'a jamais été effectuée avant. Pour la première fois, nous présentons la réduction du FeAc₂ dans un four tubulaire à 350°C pendant 4 h sous une atmosphère d'hydrogène (5% H₂+95% Ar). Le produit noir obtenu présentant une réponse magnétique en présence d'un aimant est observé en MEB (figure II.25). Malgré la forme légèrement courbée observée, la morphologie des fibres est maintenue pendant la réduction et la dégradation de la matrice du polymère.

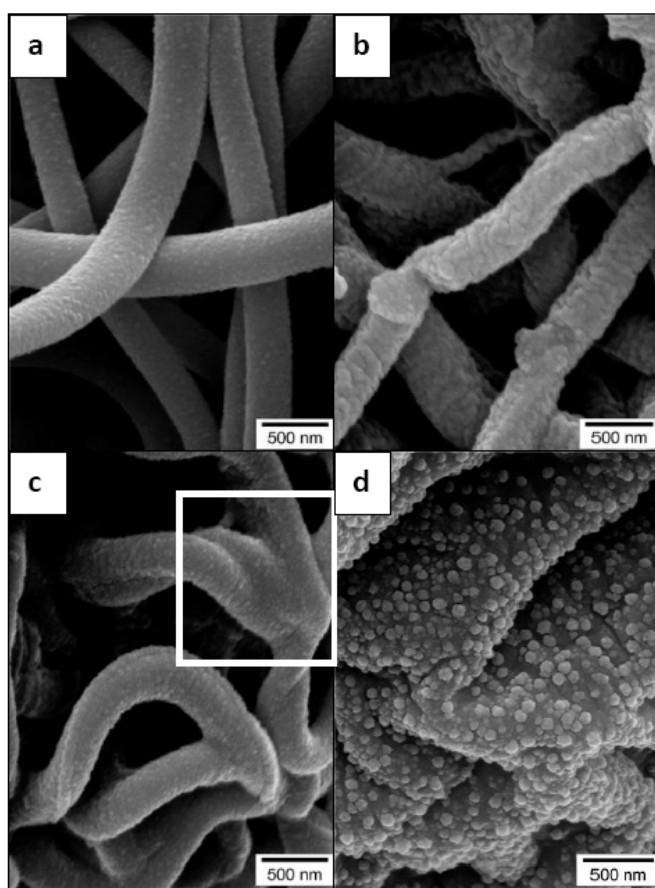


Figure II.25: Images MEB des nanofibres PVP/FeAc₂ de différents rapports massiques (FeAc₂/PVP) (a) Echantillon C1, rapport = 2,63; (b) Echantillon C2, rapport = 1,75; (c) Echantillon C3, rapport = 0,87; (d) Echantillon C4, rapport = 0,43 qui ont subi un traitement thermique sous hydrogène 350°C pendant 4h ; (c) Le rectangle blanc met en évidence des nanofibres interconnectés.

Contrairement aux résultats MEB obtenus sur les nanofibres recuits sous air, la mesure du diamètre moyen de 410, 430 et 320 nm pour les échantillons C1, C2 et C3 respectivement montre une constance et ne dépend donc pas de la quantité initiale en FeAc_2 . En effet, pour des rapports FeAc_2/PVP supérieurs à 0,43, la morphologie des fibres est maintenue après la dégradation du polymère PVP. Or pour ce rapport massique 0,43, on remarque que la forme des nanofibres n'est plus conservée. En réalité, pour une faible concentration massique en FeAc_2 , les nanofils ont tendance à perdre leur morphologie puisque la quantité de polymère étant supérieure à celle du précurseur de Fer, le phénomène de ramollissement du polymère est prépondérant sur l'organisation de la structure cristalline constituée d'atomes de Fer. Ceci explique d'une part, pourquoi les nanofibres commencent à s'interconnecter pour un rapport massique 0,87 (figure II.25 (c)), et d'autre part pourquoi les nanofibres ne s'observent pas distinctement pour le rapport massique 0,43 (figure II.25 (d)).

Microscopie électronique en transmission (MET)

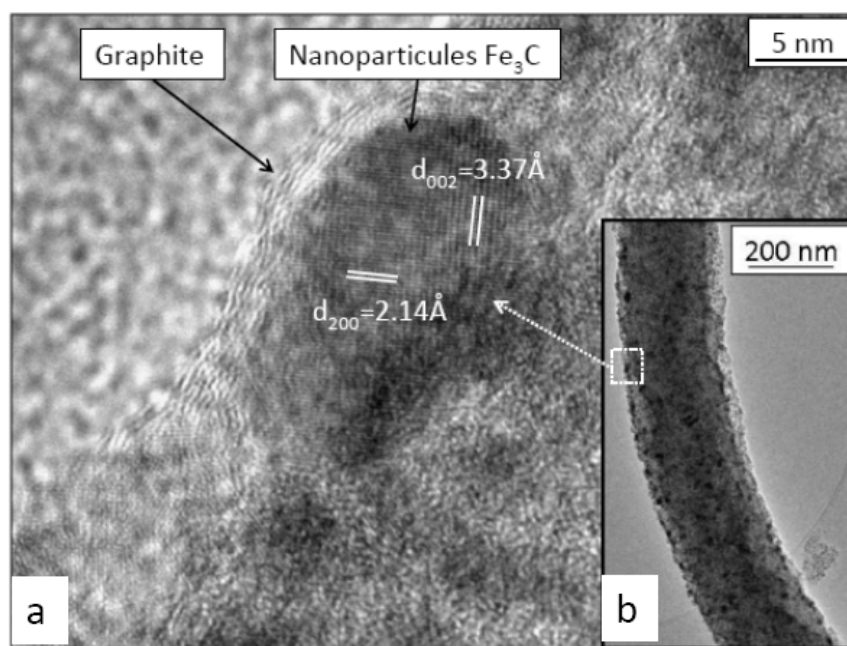


Figure II.26 : (a) Image METHR des nanoparticules de Fe_3C entourées par des plans de graphite ; (b) Image MET d'un nanofibre Fe_3C préparé à partir du rapport massique $\text{FeAc}_2/\text{PVP} = 0,87$.

La structure cristalline des nanofibres réduites sous hydrogène (Echantillons C) a été également étudiée par MET. La figure II.26 représente une nanofibre synthétisée avec le rapport massique $\text{FeAc}_2/\text{PVP} = 0,87$ (Echantillon C3). Une structure dense accompagnée par

une distribution aléatoire des nanocristaux est observée. La rugosité de la surface de ces nanofibres observée en MEB est également observée en MET (figure II.26 (b)).

L'image obtenue en microscopie électronique en transmission en mode haute résolution de l'échantillon C3 précise la phase cristalline du matériau. La figure II.26 (a) met en évidence la présence de petits cristaux Fe_3C dispersés dans une matrice de graphite. Les plans cristallins (002) et (200) correspondant à la phase orthorhombique de Fe_3C (groupe d'espace Pnma E, JCPDS n°00-003-0411, Annexe 4) sont présentés. En observant ces images avec attention, on remarque la présence de plans graphitiques autour des nanoparticules de Fe_3C . En conclusion, la réduction sous une atmosphère d'hydrogène des nanofibres de PVP/ FeAc_2 réalisées par électrospinning conduit à la formation de nanofibres polycristallines Fe_3C composées de plans de graphite assurant la stabilité des nanofibres de Fe_3C et leur cohésion. En fait, La présence du graphite autour des nanostructures magnétiques les rend biocompatibles et stables dans des milieux organiques et inorganiques. Ainsi, de telles nanostructures constituent de bons candidats dans le domaine de fabrication des transporteurs de médicaments, des biodétecteurs, des agents de contraste magnétiques pour l'imagerie par résonance magnétique [68,69].

Spectroscopie Raman

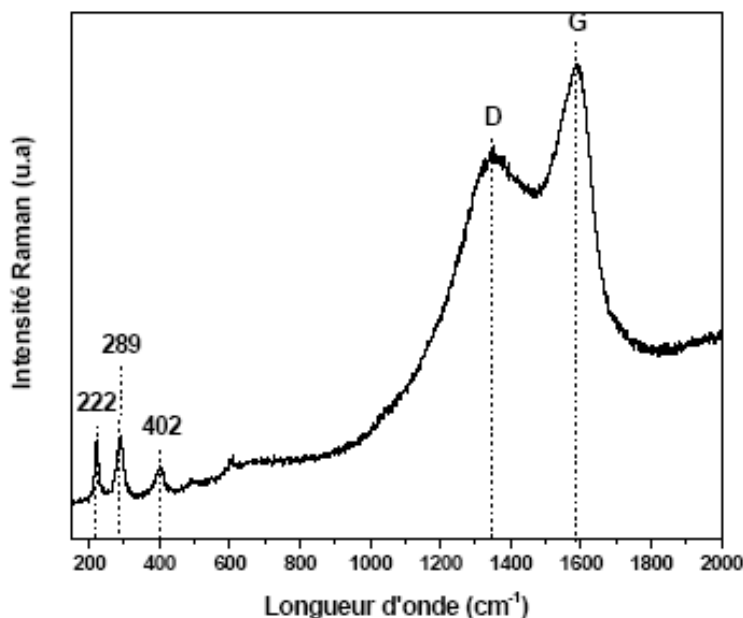


Figure II.27 : Spectre Raman des nanofibres Fe_3C préparées à partir du rapport $\text{FeAc}_2/\text{PVP}=0,87$.

Pour cette série d'échantillons C, une étude Raman a été conduite pour confirmer les observations effectuées par METHR (figure II.27). En se basant sur une étude précédente [70], les pics localisés à de faibles longueurs d'onde peuvent être attribués aux nanoparticules Fe_3C . Les deux bandes marquées D et G confirment la présence du graphite dans les nanofibres. L'intensité relative de ces deux bandes indique que le désordre structural (D) des plans cristallographiques est moins important que la contrainte (G) des nanofibres.

Amélioration de la morphologie des nanofibres

Sous une atmosphère d'Argon hydrogéné, les nanofibres tendent à perdre leur morphologie et deviennent relativement courbées (figure II.25 (c)). Afin d'améliorer la morphologie des nanofibres, une étude en fonction du palier intermédiaire de recuit a été réalisée. Trois différents traitements thermiques ont été effectués sur l'échantillon A3-2 (tableau II.4) :

- (a) Un traitement thermique sous une atmosphère 5% H_2 / 95% Ar adopté fixé à la température 350°C durant 4h sans palier intermédiaire (Echantillon D1).
- (b) Un traitement thermique sous une atmosphère 5% H_2 / 95% Ar adopté fixé à la température 350°C durant 4h avec un palier à 120°C pour 3h (Echantillon D2).
- (c) Un traitement thermique sous une atmosphère 5% H_2 / 95% Ar adopté fixé à la température 350°C durant 4h avec un palier à 150°C pour 3h (Echantillon D3).

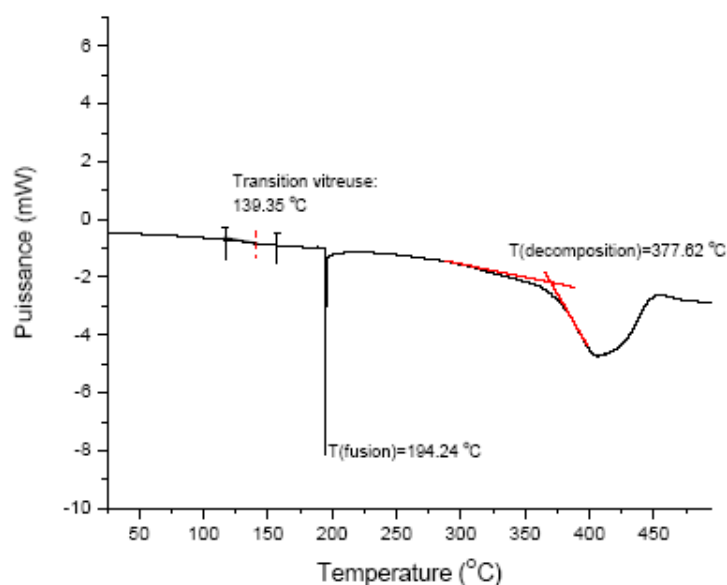


Figure II.28: Courbe DSC du PVP mesurant la puissance en fonction de la température. La vitesse de montée de la température est fixée à 3°C/mn.

L'objectif est d'étudier l'effet du comportement du polymère PVP sous une atmosphère réductrice sur les nanofils synthétisés. L'étude DSC (Differential Scanning Calorimetry) (figure II.28) du PVP réalisée sous une atmosphère d'argon met en évidence les transformations morphologiques au sein du matériau. Comme il est difficile d'effectuer cette étude sous une atmosphère d'hydrogène dilué dans l'argon (5% H₂ / 95% Ar), on a considéré que le % d'H₂ relativement faible n'a pas un effet déterminant sur l'évolution en température du polymère. On remarque à partir de la figure II.28 que la transition vitreuse responsable du ramollissement du polymère a lieu à la température 139,35 °C. Ainsi, une étude visant à mettre en évidence l'influence de cette transition sur la morphologie des nanofibres a été effectuée.

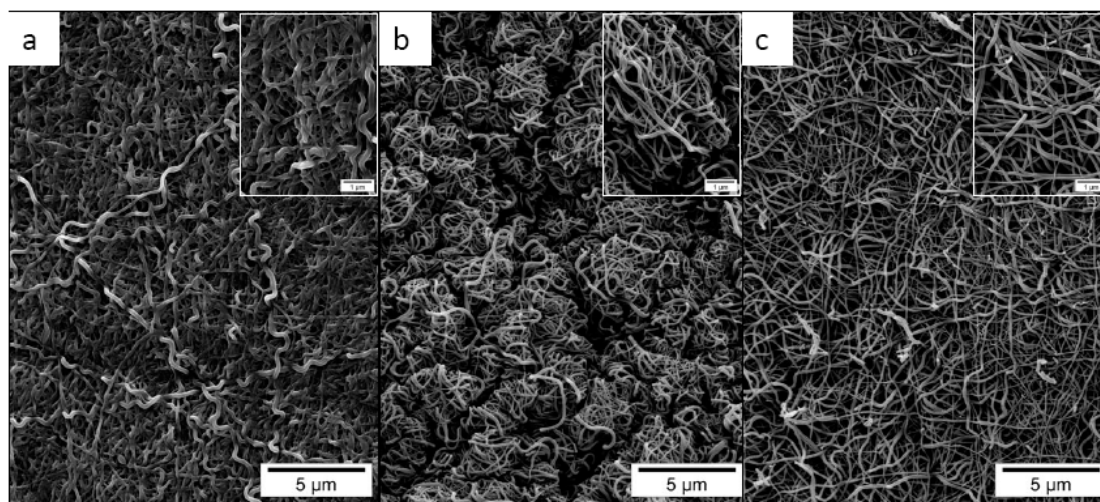


Figure II.29: Image MEB des nanofils préparés à partir d'un rapport massique FeAc₂/PVP=0,87. Les paramètres d'électrospinning étant : U=2kv/cm, débit = 0.3 ml/h. Le traitement thermique sous une atmosphère 5% H₂/95% Ar adopté est fixé à la température (a) 350°C durant 4h sans palier intermédiaire, (b) 350°C durant 4h avec un palier à 120°C pour 3h, (c) 350°C durant 4h avec un palier à 150°C pour 3h.

La figure II.29 présente les images MEB des échantillons D1, D2 et D3. On remarque bien que les nanofils traités directement à la température 350°C (échantillon D1) possèdent une morphologie très courbée et aplatie (figure II.29(a)). Un traitement thermique initial à une température inférieure à la température de recuit final paraît nécessaire pour maintenir la forme initiale des nanofibres traitées sous une atmosphère d'argon hydrogéné. De plus, on remarque que les nanofils traités tout d'abord à une température qui dépasse celle de la transition vitreuse (échantillon D3) conservent mieux leur morphologie (figure II.29(c)), comparé aux nanofils traités à une température inférieure (échantillon D2) (figure II.29(b)).

Ce résultat permet donc de mieux contrôler la morphologie des fils sous atmosphère d'hydrogène dilué dans l'argon quand le polymère PVP (polyvinylpyrrolidone) est mis en jeu.

II.3.3.4 Etude sur la taille du diamètre des nanofibres FeAc₂/PVP traités sous air ou sous H₂/Ar

A partir d'une même solution FeAc₂/PVP, 2 types de nanostructures 1D peuvent être préparés. Il a été déjà démontré que la valeur du diamètre des nanotubes Fe₂O₃ et des nanofils Fe₃C dépend de la concentration d'acétate de fer dans la solution de départ. Pour cette raison, une étude particulière sur la taille de diamètre des nanofibres a été conduite à partir de la microscopie MEB en utilisant le logiciel 'DigitalMicrograph imaging' de Gatan Inc. Des photos en format tif à haute résolution (1280 x 1024 pixels) ont été utilisées pour l'analyse d'image. La valeur moyenne et la déviation standard des diamètres ont été mesurées à partir d'au moins 100 nanofibres pour chaque expérience d'électrospinning. Les résultats sont présentés par moyenne $\pm$ déviation standard. En considérant tous les échantillons préparés, nous avons calculé la variabilité quantifiée comme étant le rapport de la déviation standard sur la moyenne (%) de 27%, 30% and 18% des échantillons A, B et C respectivement [71]. Ces valeurs sont proches de celles obtenues dans de nombreuses expériences d'électrospinning [71]. Nous avons clairement montré que dans le cas des nanofibres Fe₃C obtenus suite à un recuit sous atmosphère d'H₂/Ar, la variabilité est nettement inférieure, ce qui montre un meilleur contrôle du diamètre des nanofibres produites.

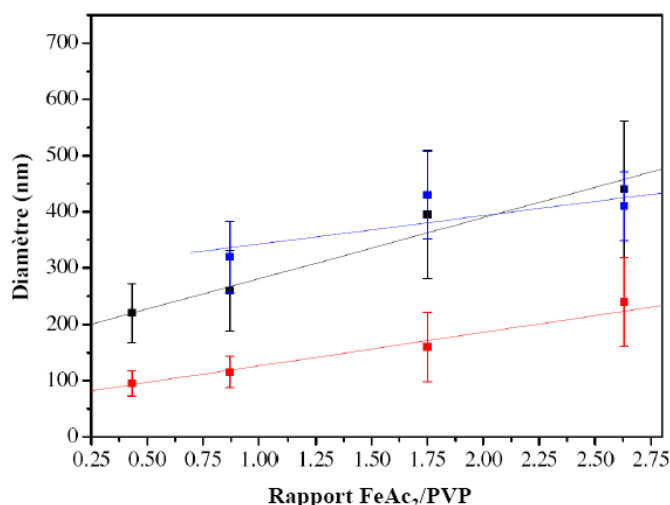


Figure II.30 : Diamètre des fibres en fonction du rapport massique FeAc₂/PVP avant traitement thermique (noir), traitement thermique sous air (rouge) et pyrolyse sous 5% H₂ + 95% Ar (bleu).

La figure II.30 présente l'évolution du diamètre en fonction du rapport massique FeAc_2/PVP pour différents traitements thermiques. Pour les échantillons A et B, une augmentation linéaire du diamètre des fibres est obtenue avec la quantité en FeAc_2 . Les échantillons recuits sous air présentent une réduction significative de leur diamètre moyen par rapport aux échantillons non recuits, en raison de la décomposition du PVP et de la morphologie tubulaire des nanotubes. Les échantillons recuits sous Ar/H_2 présentent une légère augmentation de leur diamètre moyen, ce qui peut être expliqué par la structure dense des nanofibres polycristallins de Fe_3C obtenus.

L'influence du traitement thermique a été clairement démontrée dans cette étude. Deux types de nanostructures à une dimension à base de fer ont été obtenus ayant des propriétés morphologiques et structurales différentes. En conclusion de cette partie, nous proposons un schéma illustrant le procédé expérimental qui a mené à la préparation des nanostructures à base de fer (figure II.31).

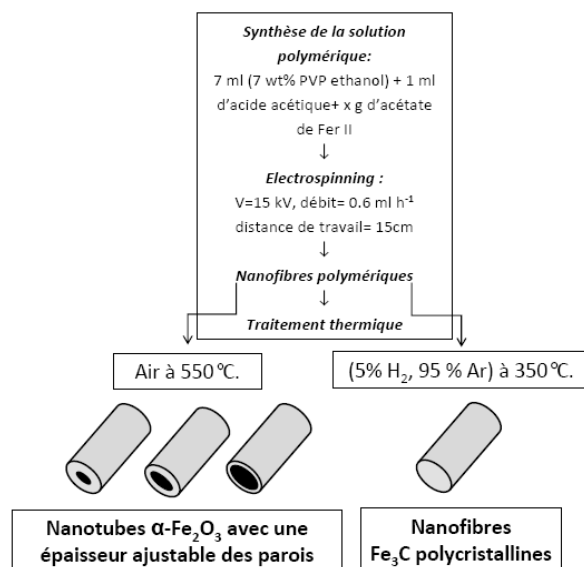


Figure II.31 : Procédé expérimental des différentes nanostructures obtenues à partir de la solution FeAc_2/PVP

A partir d'une seule méthode basée sur une solution de FeAc_2/PVP , nous avons préparé sous air des nanotubes d'hématite dont la taille du diamètre et l'épaisseur de la paroi dépendent de la concentration en acétate de fer II dans la solution initiale. De plus, des nanofibres dont la morphologie et la taille dépendent également de la concentration en acétate de fer II ont été préparées sous une atmosphère d'hydrogène dilué dans l'argon.

II.3.3.5 Etude en fonction de la température des nanofibres FeAc₂/PVP traitées sous air

Dans cette partie, nous présentons les propriétés structurales et morphologiques des nanofibres de FeAc₂/PVP (Echantillon A3-2, tableau II.5) qui ont subi un traitement thermique sous air à différentes températures. Le but est d'étudier l'effet de la température sur la morphologie des fils ainsi que sur leur structure cristalline dans une atmosphère oxygénée.

Microscopie électronique à balayage (MEB)

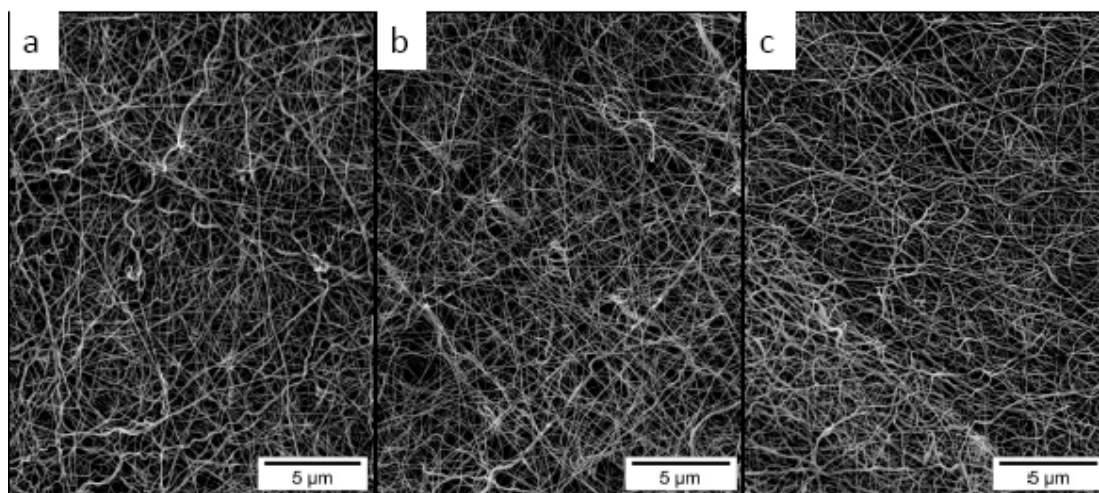


Figure II.32 : Images MEB des nanofils FeAc₂/PVP (Echantillon A3-2) traités sous air pendant 4 h à la température (a) 300°C (Echantillon A3-2a), (b) 400°C (Echantillon A3-2b), (c) 500°C (Echantillon A3-2c).

Les images MEB présentées sur la figure II.32 montrent tout d'abord que la morphologie des nanofibres FeAc₂/PVP traitées sous air est maintenue en fonction de la température. En ce qui concerne la valeur moyenne du diamètre, on ne remarque pas de différences notoires en fonction de la température. Mesurée sur 50 nanofibres aléatoirement distribuées dans l'échantillon, la valeur moyenne du diamètre est respectivement 103, 85, 78 nm pour les échantillons A3-2a, A3-2b et A3-2c.

Microscopie électronique en transmission (MET)

Une étude MET en mode conventionnel a été menée afin de connaître la structure de ces nanofibres.

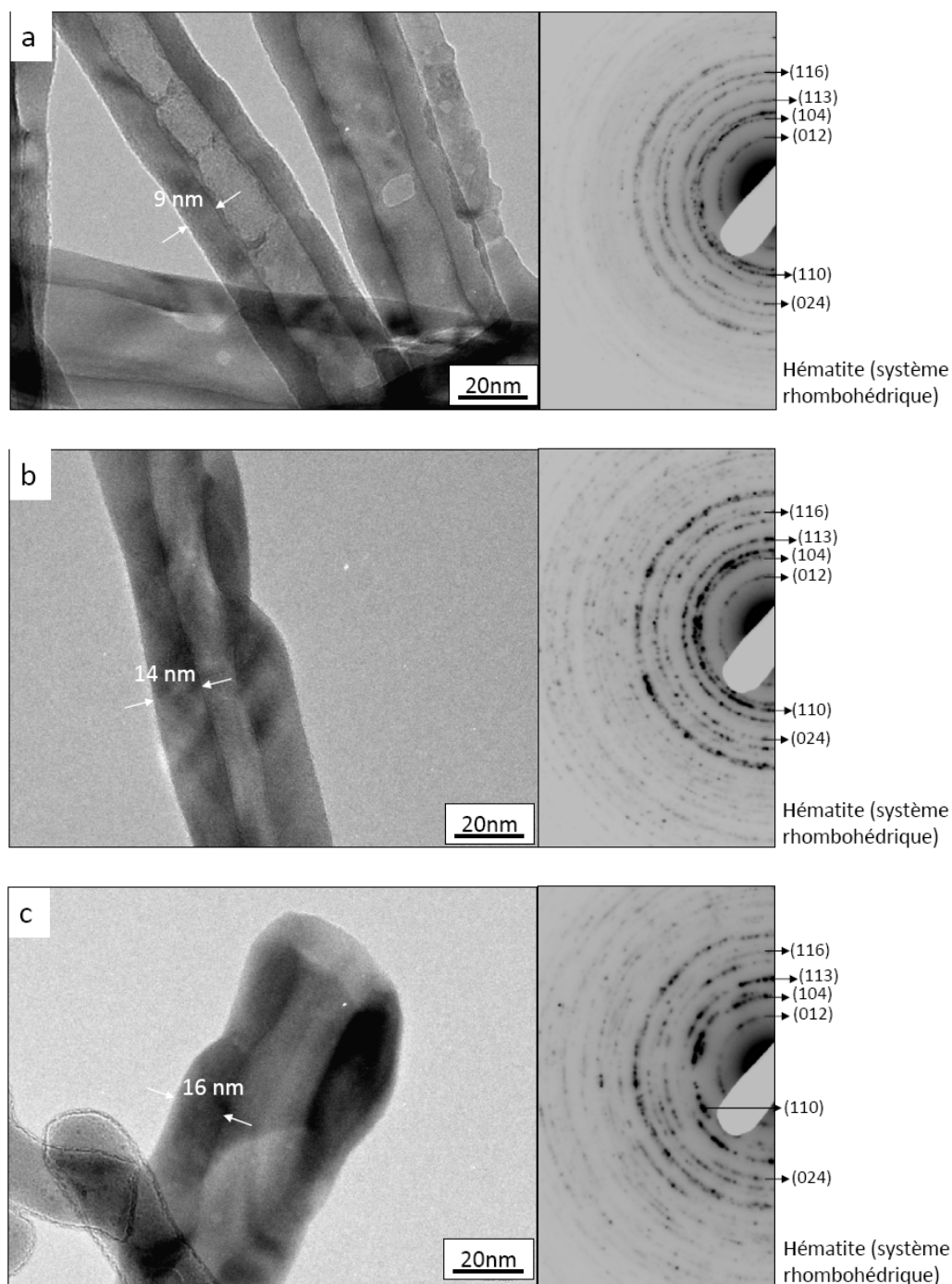


Figure II.33 : Images MET en mode conventionnel et clichés de diffraction correspondant aux échantillons (a) A3-2a recuit à 300°C, (b) A3-2b recuit à 400°C, (c) A3-2c recuit à 500°C. La durée du traitement thermique est de 4h pour tous les échantillons.

La série des échantillons B (paragraphe II.3.3.2) préparée à partir des paramètres d'électrospinning: $U=15\text{KV}$, débit= $0,6\text{ml/h}$, $d(\text{pointe-supp})=15\text{cm}$, présente une structure tubulaire quelques soient les rapports massiques FeAc_2/PVP mis en jeu. En utilisant les paramètres d'électrospinning suivant: $U=20\text{KV}$, débit = $0,3\text{ ml/h}$, $d(\text{pointe-supp})=10\text{cm}$, et

en fixant le rapport massique $\text{FeAc}_2/\text{PVP}=0,87$, on a obtenu également une structure tubulaire (figure II.33). Ainsi, on peut conclure que la morphologie tubulaire des nanofibres FeAc_2/PVP traitées sous air est liée aux caractéristiques de la solution et semble indépendante des paramètres d'électrospinning. A partir de la figure II.33, on remarque que les parois des nanotubes deviennent moins uniformes quand la température du traitement thermique augmente. Au niveau de l'épaisseur des parois, une augmentation de 9 nm à 16 nm est observée quand la température est plus élevée. Ceci est peut être lié à la densification du matériau qui devient plus importante avec l'augmentation de la température et à l'augmentation de la taille des cristallites composant ces nanofibres. Les clichés de diffraction correspondant aux échantillons A3-2a, A3-2b et A3-2c montrent que les échantillons sont polycristallins (phase rhomboédrique) de groupe d'espace R3 correspondant à l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (annexe 3). Cette analyse est en accord avec la couleur rouge observée sur ces trois échantillons indiquant clairement la présence de l'hématite. De plus, les anneaux de diffraction mesurés deviennent plus marqués avec l'élévation de la température, ce qui peut être expliqué par une cristallisation plus importante.

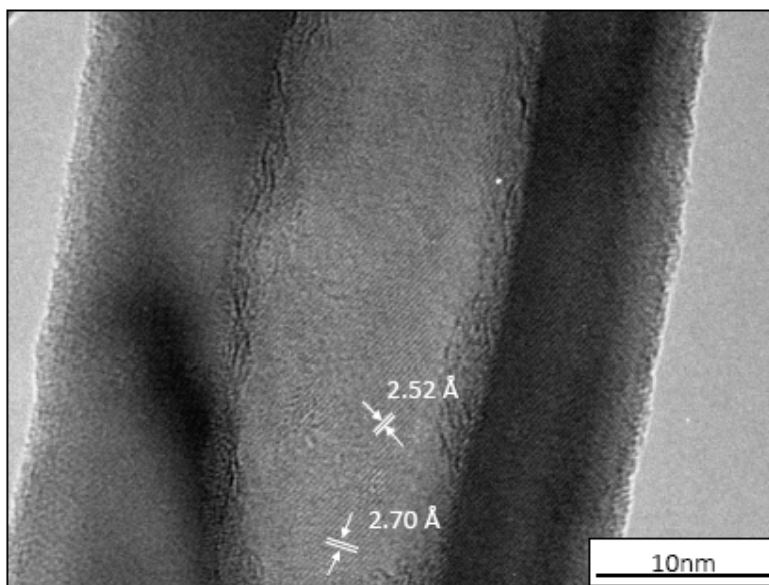


Figure II.34 : Image METHR d'un nanotube $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de rapport massique $\text{FeAc}_2/\text{PVP} = 0,87$, traité sous air à la température 300°C avec deux orientations cristallines spécifiques. $d_{104}=2,70 \text{ \AA}$ et $d_{110}=2,52 \text{ \AA}$.

Une étude MET en mode haute résolution de l'échantillon A3-2a met en évidence la présence de deux orientations spécifiques des nanotubes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ synthétisés à partir du rapport $\text{FeAc}_2/\text{PVP} = 0,87$ (figure II.34). La nanofibre est bien cristallisée selon l'axe principal et les plans cristallographiques correspondant ont été facilement indexés, $d_{104}=2,70$

Å et $d_{110}=2,52$ Å selon la référence JCPDS de code n°00-024-0072 (annexe 3). Il est difficile de distinguer des nanocristaux isolés. La distribution des plans atomiques s'étend le long de la largeur du nanotube, ce qui donne une indication de la taille importante des cristaux qui composent les nanotubes.

Diffraction des rayons X et spectroscopie Raman

Les spectres DRX présents sur la figure II.35 correspondant aux échantillons A3-2a, A3-2b et A3-2c mettent en évidence la structure hématite des nanofibres. Tous les pics sont liés à la phase pure spinale $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (annexe 3). En comparant les spectres pour les différentes températures de traitement thermique, on remarque que même à basse température, les échantillons se cristallisent dans ce système rhomboédrique. Aucune phase supplémentaire n'est détectée en DRX. Pour confirmer les résultats obtenus, une étude plus locale par spectroscopie Raman a été réalisée (figure II.36).

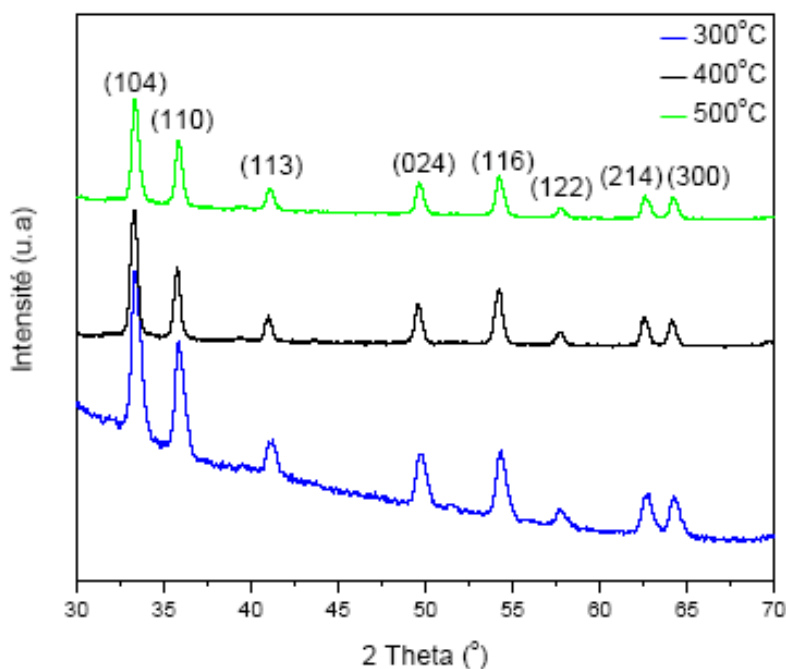


Figure II.35: Spectres DRX obtenus pour les échantillons A3-2a, A3-2b et A3-2c qui ont été traités sous air respectivement à la température 300°C, 400°C et 500°C durant 4 heures.

Pour les échantillons A3-2b et A3-2c, les principales bandes phonons correspondant à la phase Hématite qui appartient au groupe d'espace D_{3d}^6 , sont observées sur le spectre Raman. En fait, on observe deux modes A_{1g} (229 et 499 cm^{-1}) et 4 modes E_g (247, 295, 412 and 613 cm^{-1}). Normalement, il existe un mode E_g 299 cm^{-1} mais vu sa proximité du pic

intense à 295 cm^{-1} , il est difficile de le distinguer. Pour l'échantillon A3-2a, le pic observé à 247 cm^{-1} n'est pas détecté. Comme il a été dit précédemment, le pic intense observé à 1321 cm^{-1} approximativement est une indication du comportement antiferromagnétique de l'hématite [29,67]. De plus, on remarque que son intensité est beaucoup plus faible comparé aux deux autres échantillons. Même si la phase hématite est présente à partir de la température 300°C , le comportement magnétique est nettement amélioré quand la structure cristalline devient plus importante. On note que la puissance laser utilisée de $0,7\text{ mW}$ (10% de la puissance réelle) permet d'éviter tout échauffement local de l'échantillon, impliquant d'éventuelles interactions anharmoniques et donc des déplacements des bandes de phonons. Ainsi, les positions des bandes obtenues sont relativement proches de celles obtenues pour l'hématite par D.L.A de Faria *et al* [67].

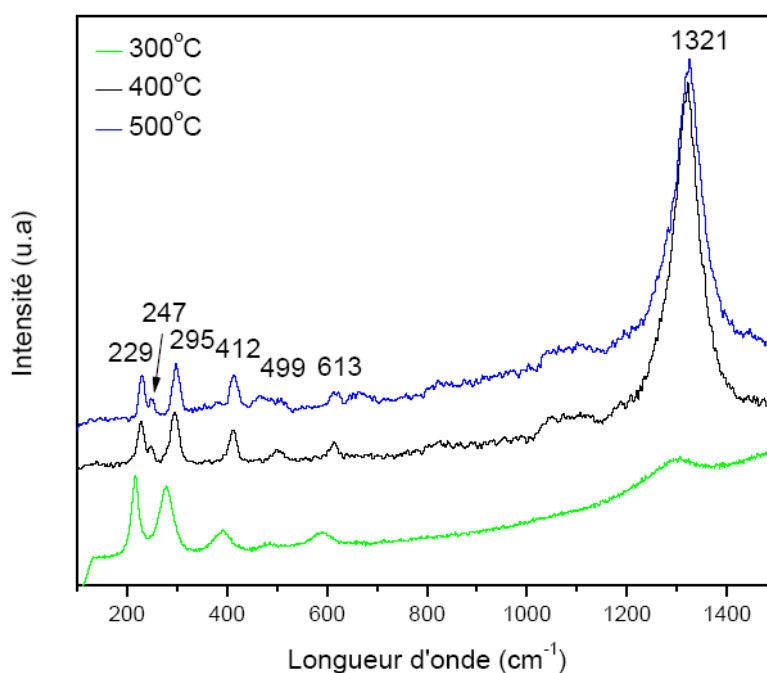


Figure II.36: Spectres Raman obtenus pour les échantillons A3-2a, A3-2b et A3-2c qui ont été recuits sous air respectivement à la température 300°C , 400°C et 500°C durant 4 heures.

II.3.3.6 Etude en fonction de la température des nanofibres FeAc_2/PVP traitées sous Ar/H_2

Les nanofibres FeAc_2/PVP ont été également traitées sous une atmosphère réductrice d'hydrogène dilué dans l'argon afin d'étudier leur comportement morphologique et structurale.

Microscopie électronique à balayage (MEB)

Nous présentons dans cette partie les résultats obtenus en microscopie électronique à balayage réalisés sur les échantillons A3-2d, A3-2e et A3-2f ayant subis un traitement thermique à 120°C pendant 3 h puis à 300, 400 et 500°C pendant 4h respectivement. Cette procédure de traitement thermique avec paliers intermédiaires nous a permis d'améliorer nettement la morphologie des nanofibres, comparé au traitement thermique identique sans palier intermédiaire.

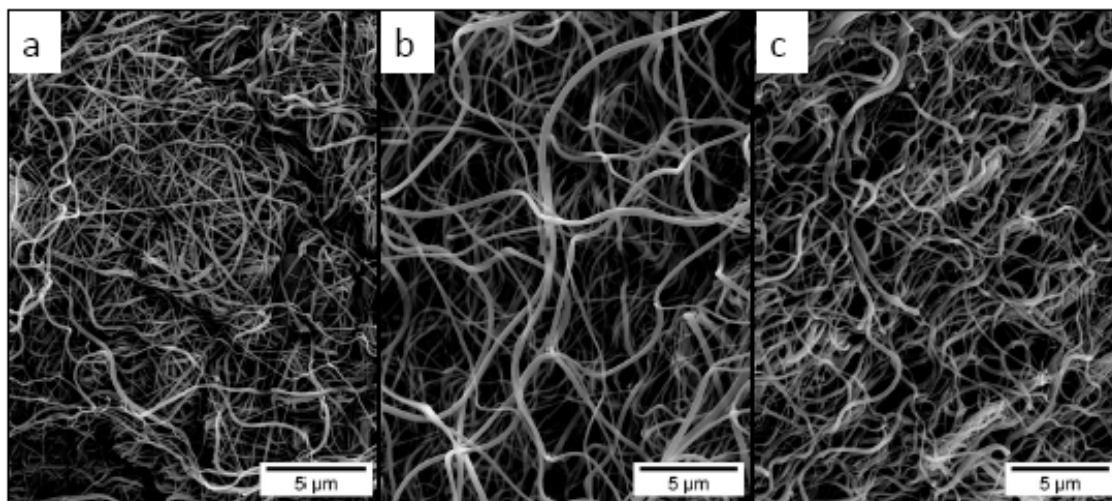


Figure II.37: Images MEB des nanofils FeAc_2/PVP traités sous Ar/H_2 pendant 3 h 120°C et à la température (a) 300°C (Echantillon A3-2d), (b) 400°C (Echantillon A3-2e), (c) 500°C (A3-2f), pendant 4h.

Sur la figure II.37, on note que la morphologie des nanofibres est inchangée avec la température. Par rapport aux échantillons polymères seuls (figure II.15 (c)), les nanofibres semblent plus courbés. Ceci peut être dû au ramollissement du polymère PVP pendant la première étape de palier du traitement thermique. Pour chaque échantillon, la mesure du diamètre moyen montre une constance indépendante de la température finale du traitement thermique. Mesuré sur 50 nanofibres, ce diamètre moyen est de 200 nm environ pour les 3 échantillons mis en jeu. Cette valeur est supérieure à celle mesurée pour les nanofibres traitées sous air à la même température. En fait, le comportement thermique du polymère polyvinyl pyrrolidone sous air est différent de celui sous Ar/H_2 . Comme le montre la courbe DSC (figure II.28) sous Ar/H_2 et la courbe ATG (figure II.38) sous air, la température de décomposition du PVP est 377 °C et 296 °C respectivement. De plus, les fonctions carbonées

présentes dans l'acétate de fer II ($\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$) et dans l'acide acétique (CH_3COOH) réagissent différemment selon l'atmosphère du traitement thermique.

Il est connu que la décomposition des composés carbonés est plus importante sous atmosphère oxygénée (Air) par rapport à d'autres types d'atmosphères (Ar, H_2 , N_2 ...). Ainsi, il est normal de mesurer un diamètre moyen plus important dans le cas d'un traitement thermique sous une atmosphère d'Ar/ H_2 , vu que le nombre de groupements carbonés restant dans le matériau après le traitement thermique est plus important.

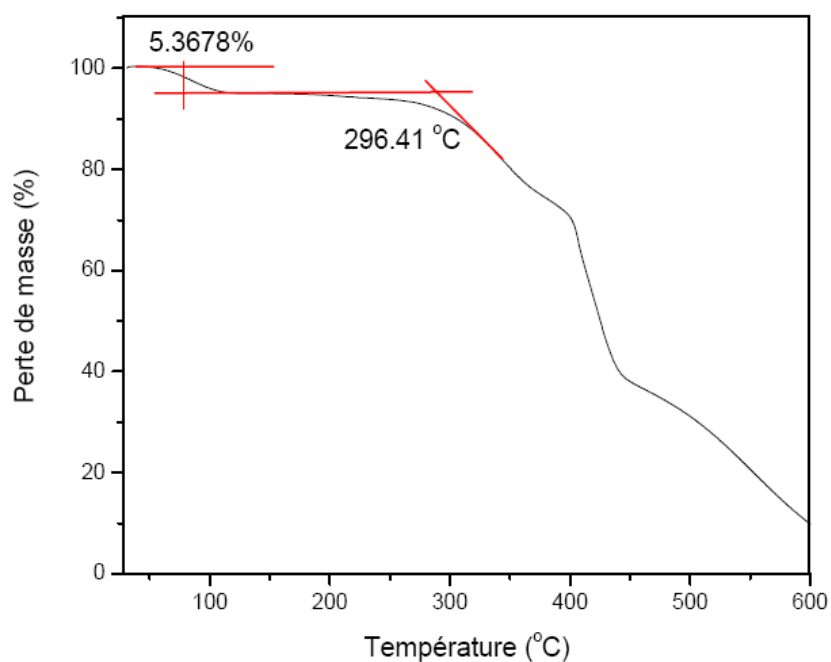


Figure II.38: Courbe ATG du PVP ($M_w \sim 1300000$) effectuée sous Air avec une vitesse de montée en température de $5^\circ\text{C}/\text{mn}$.

Microscopie électronique en transmission (MET)

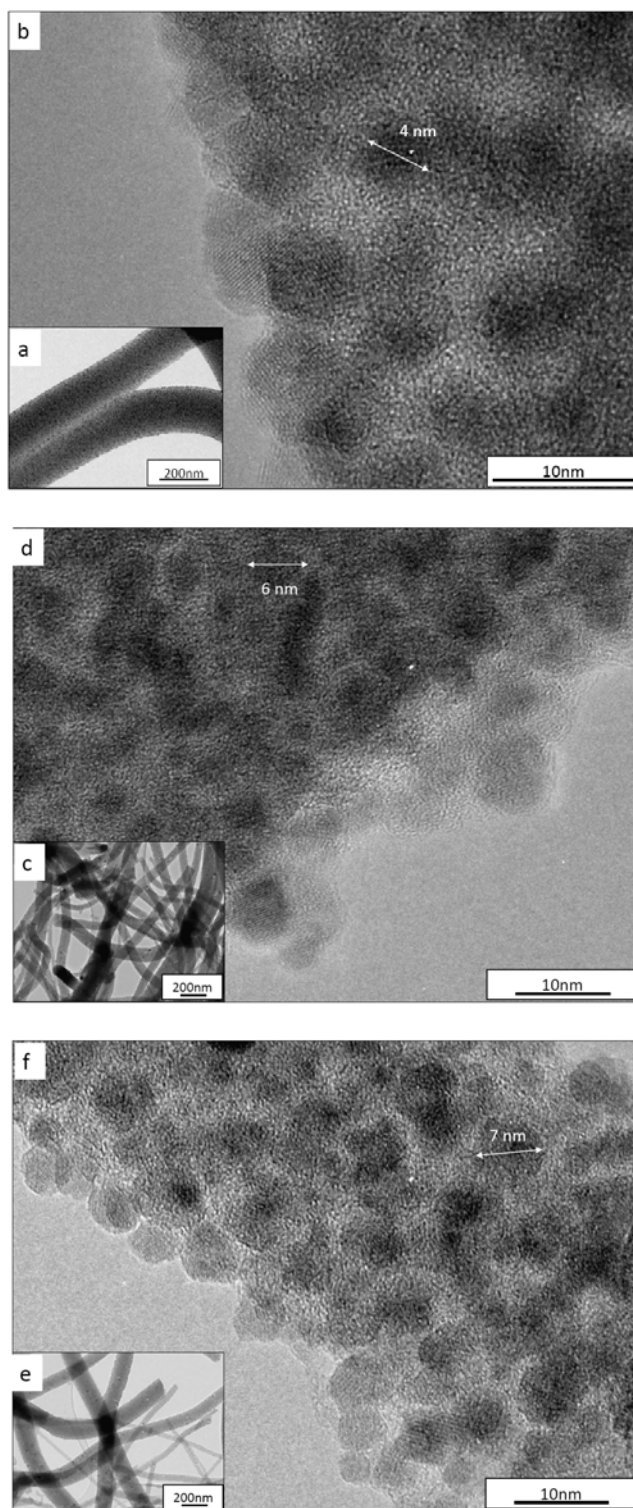


Figure II.39 : Images obtenues en microscopie électronique en transmission en mode conventionnel (a), (c), (e) et mode haute résolution (b), (d), (f) des nanofibres FeAc_2/PVP recuites sous Ar/H_2 à la température 300°C (échantillon A3-2d), 400°C (échantillon A3-2e) et 500°C (échantillon A3-2f) respectivement.

Sur les images de microscopie électronique en transmission en mode conventionnel, on peut clairement distinguer la morphologie des nanofibres qui sont générées pour ces différentes températures de recuit (figure II.39 (a), (c), (e)). Le diamètre moyen pour les 3 types d'échantillons atteint 200 nm environ, ce qui confirme les résultats obtenus en microscopie électronique à balayage. Sur les images à fort grandissement, nous pouvons distinguer la présence de nanoobjets sphériques à l'intérieur de ces nanofibres. La microscopie électronique en transmission permet d'une part la détermination des différentes phases cristallines existantes dans ces nanofibres, et d'autre part, la détermination de la taille et de la structure des nanocristaux qui composent ces nanofibres. Pour une température inférieure ou égale à 400°C, la forme de ces nanocristaux (figure II.39 (b) et (d)) semble globalement sphérique mais leurs interfaces ne sont pas précisément discernables ce qui limite la détermination de leur diamètre moyen. En fait, chaque zone observée peut correspondre à plusieurs nanoparticules. Néanmoins, nous avons pu mesurer approximativement un diamètre moyen de 4 nm et 6 nm pour les échantillons A3-2d et A3-2e. Pour l'échantillon A3-2f traité à 500°C, la forme sphérique des nanocristaux est beaucoup plus nette et plus uniforme. Nous mesurons dans ce cas-là un diamètre moyen de 7 nm.

En conclusion, la température du traitement thermique possède une influence directe sur la taille et la forme des cristaux qui constituent la nanofibre.

Afin d'étudier la structure cristalline de ces nanofibres en fonction de la température du traitement thermique, nous avons conduit une étude de diffraction par microscopie électronique pour calculer les distances inter réticulaires d_{hkl} (figure II.40) des nanocristaux présents dans les nanofibres. Ces distances comparées à celles tabulées sur les fiches JCPDS issues de mesures effectuées par DRX sur des matériaux massifs, permettent de déduire les structures cristallographiques et les phases présentes dans ces nanocristaux et donc dans les nanofibres. La phase cristalline présente pour les trois types d'échantillons est orthorhombique (Fe_3C , groupe d'espace : Pnma, paramètres de maille : $a=4,51 \text{ \AA}$, $b=5,07 \text{ \AA}$, $c=6,73 \text{ \AA}$, Annexe 5). On distingue notamment les distances inter-plans (103), (004), (024), (106) et (413) de la fiche JCPDS n° 00-003-1055 obtenues en diffraction X correspondant à cette phase cristalline. Cette phase orthorhombique ne semble pas évoluée en fonction du traitement thermique.

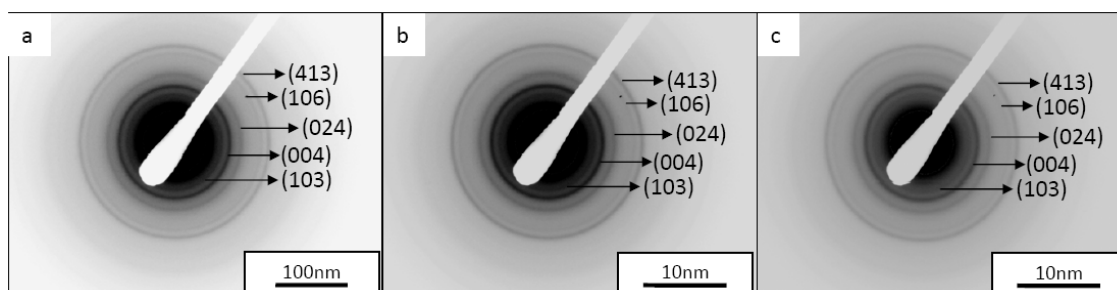


Figure II.40 : Diagramme de diffraction des échantillons A3-2a, A3-2b, A3-2c. On distingue la présence de la structure Fe_3C pour les 3 types d'échantillons.

Spectroscopie Raman

Afin de vérifier cette structure cristalline déterminée par METHR, nous avons effectué une étude par spectroscopie Raman sur les nanofils FeAc_2/PVP traités sous Ar/H_2 (figure II.41).

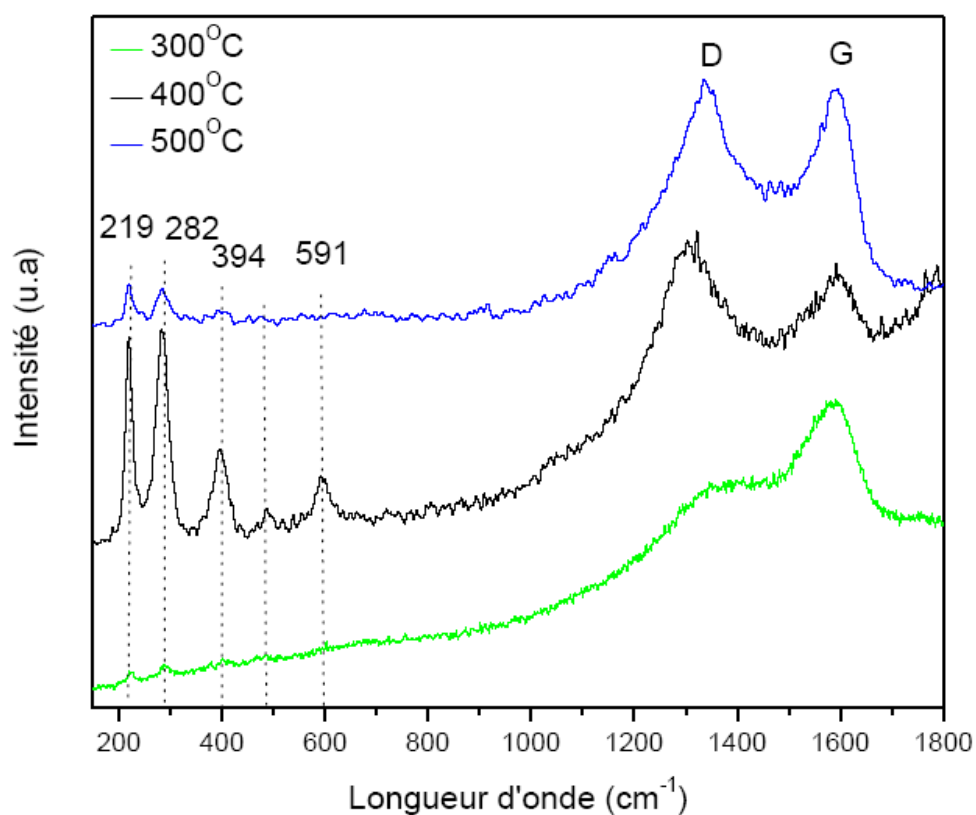


Figure II.41: Spectres Raman obtenus sur les nanofils FeAc_2/PVP traités sous Ar/H_2 pendant 3 h 120°C et à la température (a) 300°C (Echantillon A3-2d), (b) 400°C (Echantillon A3-2e), (c) 500°C (A3-2f), pendant 4h.

L'allure des courbes est similaire à celle observée dans le cas de l'échantillon C3 traité à 350°C sans paliers intermédiaires, montrant ainsi la présence de la phase Fe_3C . Pour

l'échantillon A3-2d correspondant à la plus faible température de recuit (300°C), les bandes Raman correspondant à la structure Fe_3C ne sont pas bien résolues, ce qui indique un état de cristallisation incomplet de la phase Fe_3C . Ceci conforte les observations faites en MET sur la cristallinité des nanocristaux composant cet échantillon. Les échantillons A3-2e et A3-2f qui ont subi un traitement thermique respectif à 400°C et à 500°C semblent nettement plus cristallisés comme dans le cas des échantillons recuits sans paliers à 350°C. Pour l'échantillon A3-2e, la phase orthorhombique Fe_3C est mise en évidence par la présence des bandes Raman 219 cm^{-1} , 282 cm^{-1} , 394 cm^{-1} et 591 cm^{-1} [70]. En conclusion, il semble intéressant de noter que les paliers de montée en température ne semblent pas jouer de rôle sur l'état de cristallisation mais plutôt sur la morphologie finale des nanofibres.

Sur ces différents spectres, deux bandes notées D (désordre) et G (graphène) confirment la présence du graphite dans les nanofibres. L'intensité relative de ces deux bandes est une indication sur la quantité en graphène (la structure qui constitue le graphite) présente dans le matériau. L'origine de la bande D est associée à la présence des défauts qui nuisent à la parfaite symétrie du réseau cristallin [72-74]. Nous remarquons clairement que la bande D devient de plus en plus intense avec l'élévation de la température. D. Kang *et al* ont montré que le traitement thermique sous oxygène des nanotubes de carbone peut générer des composés ayant des liaisons C-O et C-OH. Ainsi, des structures ouvertes ou des trous peuvent être observées au sein du matériau. Ces défauts générés à cause de la dégradation des nanotubes de carbone sont responsables de l'intensification de la bande D [73]. Dans notre cas, l'hydrogène présent dans l'atmosphère peut entraîner la dégradation du polymère pour former des composés à base de carbure. Ce phénomène devient de plus en plus important avec l'élévation de la température.

II.3.3.7 Les nanofibres $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{PVA}$ traitées thermiquement sous Air

Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les nanofibres $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{PVA}$ ont été traitées sous air pendant 5h avec une vitesse de montée de 2°C/mn (Echantillons F du tableau II.6). Nous avons fait varier la température du palier afin d'étudier son influence sur la cristallinité et sur la réponse magnétique des nanofibres. La figure II.42 présente les images MEB des nanofibres traitées sous air à 300°C, 400°C et 500°C. Nous remarquons tout d'abord qu'une morphologie de type « ruban » est présente contrairement aux échantillons présentés précédemment. De plus, cette nouvelle nanostructure 1D est bien conservée quand la température change.

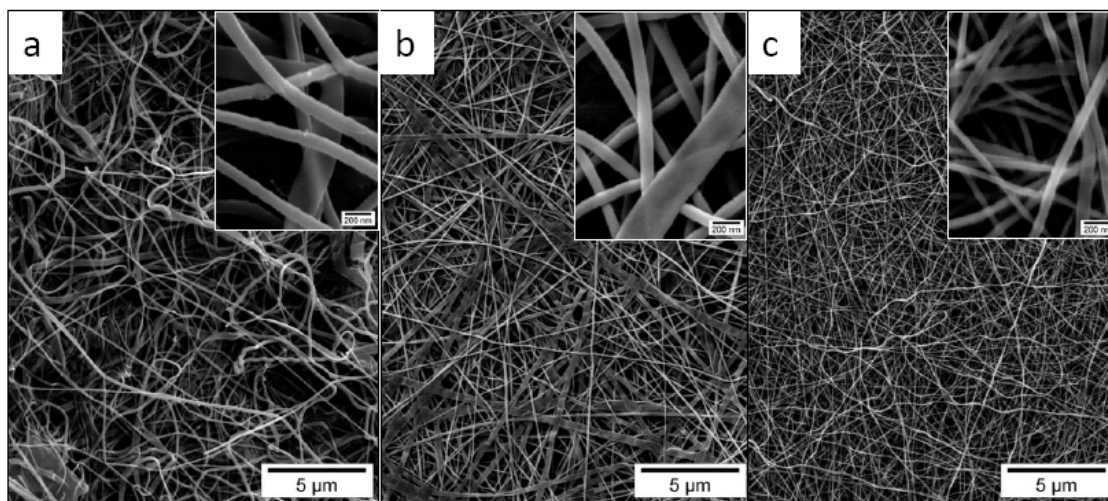


Figure II.42 : Images MEB des nanofils $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{PVA}$ traités sous air pendant 5 h à la température (a) 300°C (Echantillon F1), (b) 400°C (Echantillon F2), (c) 500°C (Echantillon F3).

Le diamètre moyen de ces rubans semble avoir également évolué. Nous notons une baisse importante de ce dernier, de 188 nm à 64 nm pour les échantillons F1 et F3 respectivement. Ce phénomène peut être expliqué par une meilleure décomposition du polymère quand on augmente la température. En effet, la courbe ATG de ce polymère effectuée sous air (Figure II.1) montre une perte en masse supérieure à 80 % à 500°C. Ainsi, un traitement thermique durant 5 h à cette température entraîne une décomposition quasi-complète du polymère, d'où la diminution du diamètre moyen.

Microscopie électronique en transmission (MET)

Afin d'obtenir une information détaillée de la structure de ces nanofibres, nous avons étudié par microscopie électronique en transmission leurs changements cristallographiques en fonction de la température. Nous remarquons tout d'abord sur les différents clichés de diffraction obtenus sur ces échantillons, que l'état cristallin semble changé notablement avec la température. Si on reste dans une gamme de température relativement faible (typiquement $\leq 300^\circ\text{C}$) la cristallisation n'est que partielle et la phase amorphe semble dominer (figure II.43 (a)). Pour l'échantillon F2 traité à 400°C, le diagramme de diffraction associé (figure II.43 (b)) montre que l'échantillon est polycristallin (phase rhomboédrique) de groupe d'espace $R3$ correspondant à l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (annexe 3). Les anneaux observés correspondant aux différentes orientations cristallines sont en effet discontinus. Sur l'image correspondante

obtenue en mode conventionnel, la forme et la taille des nanocristaux ne sont pas bien résolues, et une certaine porosité est observée. Dans ces conditions, il est difficile d'effectuer une étude du diamètre moyen par microscopie haute résolution sur ces échantillons.

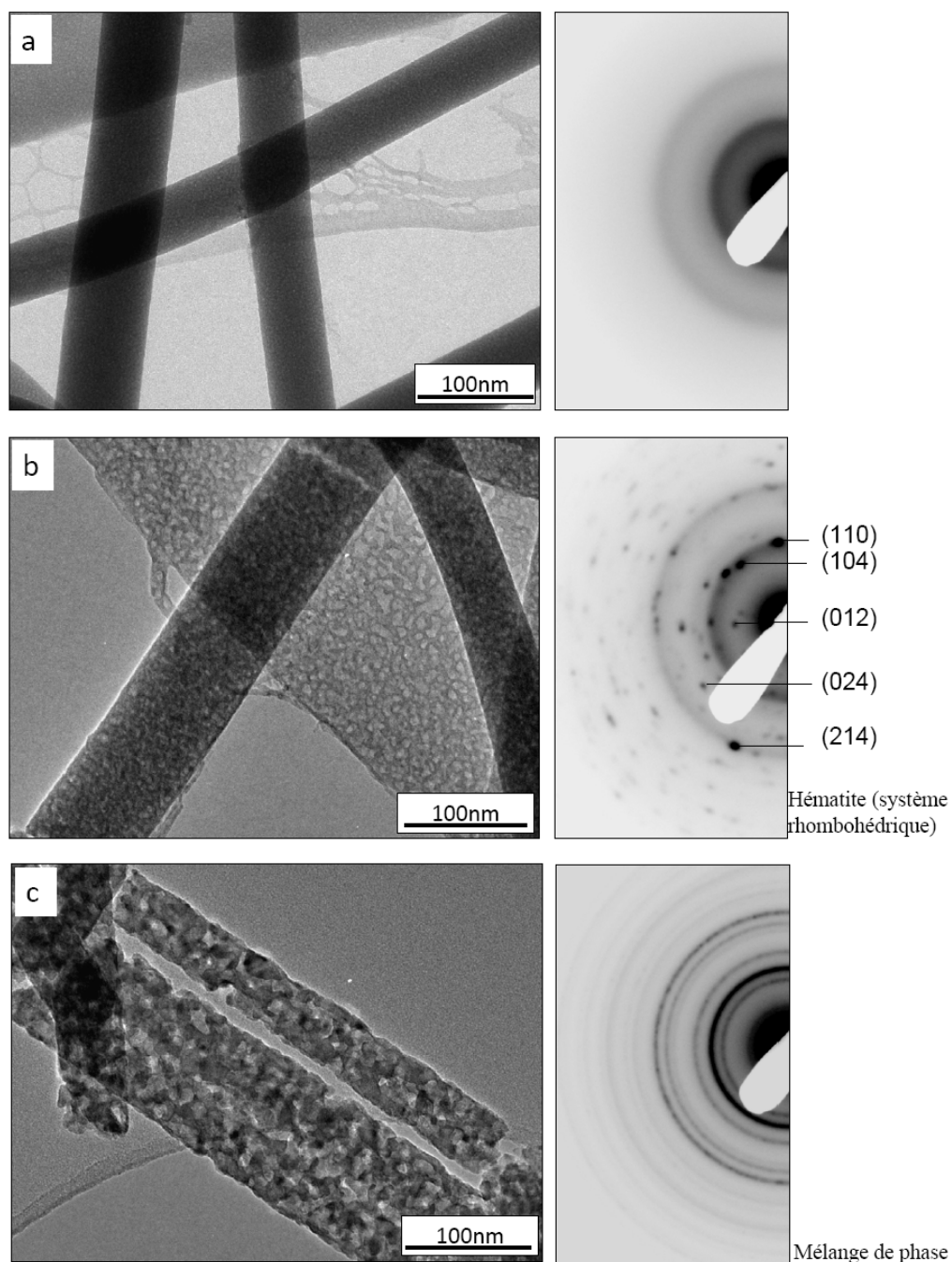


Figure II.43 : Images MET en mode conventionnel et clichés de diffraction correspondant aux échantillons (a) F1 recuit à 300°C, (b) F2 recuit à 400°C, (c) F3 recuit à 500°C. La durée du traitement thermique est de 5h pour tous les échantillons.

Pour l'échantillon F3 recuit à 500°C, l'analyse semble beaucoup moins aisée puisqu'un mélange de phases cristallines est clairement mis en évidence sur le diagramme de

diffraction (figure II.43 (c)). Nous avons pu mesurer les distances interplanaires correspondant aux orientations privilégiées de la maghémite et la magnétite: $d_{311} \sim 2,52 \text{ \AA}$, $d_{220} \sim 2,96 \text{ \AA}$ et $d_{400} \sim 2,09 \text{ \AA}$ (annexe 1 et 6). Il faut noter que la distance interplanaire $\sim 2,52 \text{ \AA}$ peut également correspondre au plan (110) de la structure rhomboédrique de l'hématite (annexe 3). Il est difficile de distinguer entre les structures des oxydes de fer en particulier la phase rhomboédrique de l'hématite, la phase cubique de la magnétite et celle de la maghémite puisque les orientations préférées de ces structures possèdent des distances interplanaires très proches. Nous remarquons également la présence encore plus marquée de la porosité évaluée à 4 nm de diamètre moyen. Ceci est mis en relief par le changement de contraste observé.

Une nanocristallite de 13 nm environ typique de l'échantillon F3 est présentée sur la figure II.44. Les distances interplanaires observées sont mesurées : $d = 2,52 \text{ \AA}$ et $d = 2,95 \text{ \AA}$. Seul le plan (220) peut être indexé puisqu'il est lié à la structure cubique de la magnétite ou la maghémite (annexe 1 et 6). Par contre, la distance interplanaire $2,52 \text{ \AA}$ peut caractériser à la fois les plans (110) de la phase hématite et les plans (311) de la phase maghémite ou magnétite.

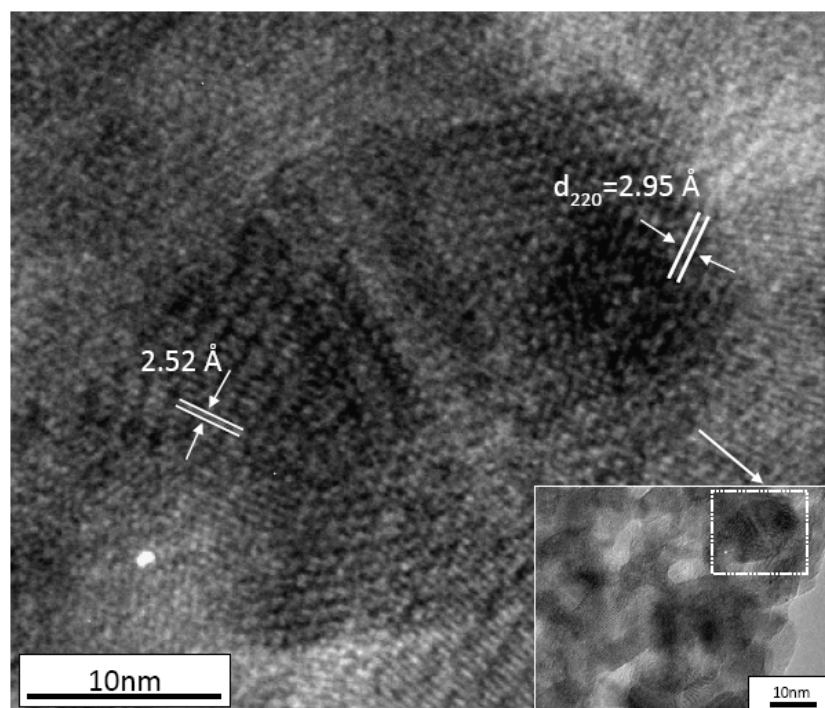


Figure II.44 : Image obtenue en microscopie électronique en transmission en mode haute résolution de l'échantillon F3 recuit à 500°C durant 5h.

Diffraction des rayons X et spectroscopie Raman

Afin de compléter l'étude de la structure de nanofibres $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{PVA}$, nous avons caractérisé ces échantillons par DRX et par spectroscopie Raman.

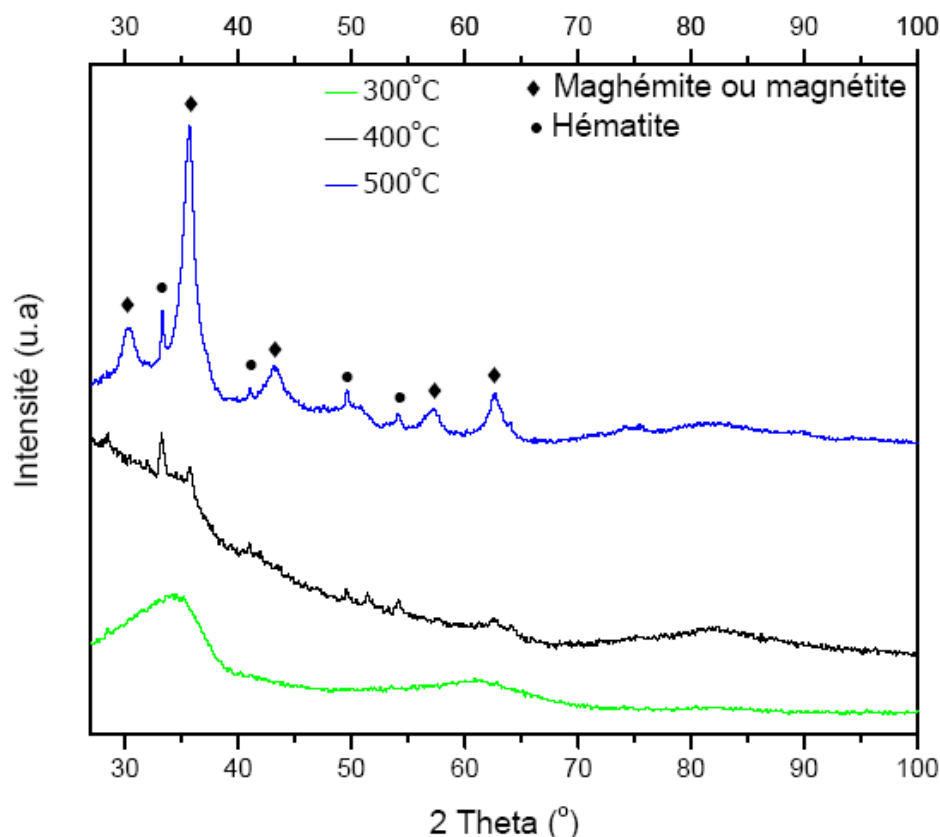


Figure II.45: Spectres DRX obtenus pour les échantillons F1, F2 et F3 qui ont été recuits sous air respectivement à la température 300°C, 400°C et 500°C durant 5 heures.

Le spectre DRX (figure II.45) montre tout d'abord que l'état de cristallinité est meilleur quand la température du traitement thermique augmente. En effet, l'échantillon F1 est logiquement le moins cristallisé puisque la température de recuit 300°C est insuffisante pour obtenir une phase structurée d'oxyde de fer. Les pics de diffraction qui commencent à apparaître à la température 400°C correspondent à la phase spinelle $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (annexe 3). Nous notons également la présence d'une phase supplémentaire qui débute à cette même température. Elle est mise en évidence par les pics en position $2\theta \sim 57^\circ$ et $2\theta \sim 62^\circ$ qui correspondent aux plans de diffraction (511) et (440) pour les structures magnétite et maghémite. Il est difficile de différencier entre ces deux systèmes cubiques car ils sont extrêmement proches. Leurs pics de diffraction occupent à peu près les mêmes positions dans le spectre DRX (annexe 1 et annexe 6). Ce mélange de phase est observable par une

expérience tout simple de mise en contact avec un aimant. En effet, ces nanofibres traitées sous air à la température 500°C durant 5h possèdent une réponse magnétique ce qui confirme la présence d'autres phases cristallines que l'hématite faiblement magnétique à cette température. A la température de recuit 500°C, comme le montre le spectre de DRX correspondant, la phase maghémite ou magnétite l'emporte sur celle de l'hématite. Le pic le plus intense à 35,70° correspond au plan (311) de la structure cubique de la maghémite ou la magnétite. Afin de pouvoir comprendre ce phénomène thermique de la structure cristalline de ces nanofibres, une étude par spectroscopie Raman a été faite.

Les résultats obtenus en microspectroscopie Raman sont présentés sur la figure II.46. La majorité des bandes de phonons correspondant à la phase Hématite est observée sur les spectres Raman des échantillons F1, F2, F3. En effet, on observe deux modes A_{1g} (219 et 488 cm^{-1}) et trois modes E_g (282, 396 and 596 cm^{-1}). Le pic intense à 1295 cm^{-1} approximativement relié à l'interaction de deux magnons créés sur deux sites de spins antiparallèles voisins [29,67] est observé. Nous avons choisi une faible puissance de laser (0,8 mW) afin d'éviter tout échauffement des nanofibres et par suite une modification du réseau cristallin. Le temps d'acquisition plus long est requis ($t=300\text{s}$) afin de permettre de distinguer la présence de phases secondaires.

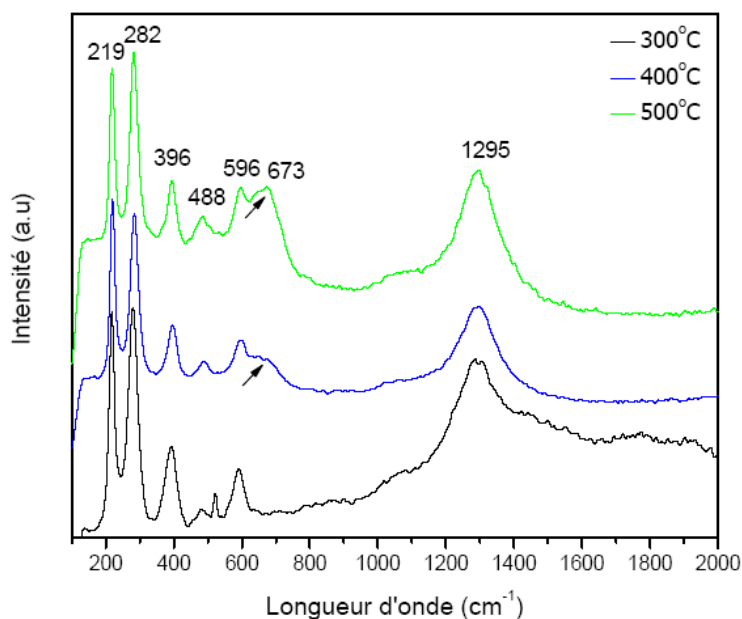


Figure II.46: Spectres Raman obtenus pour les échantillons F1, F2 et F3 qui ont été recuits sous air respectivement à la température 300°C, 400°C et 500°C durant 5 heures.

Pour l'échantillon F2, on remarque l'apparition d'une bande à 673 cm^{-1} indexée sur la figure II.25, caractéristique de la phase cubique de la magnétite (Fe_3O_4) ou la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Cette bande devient plus intense à la température 500°C . Ces résultats confirment ceux obtenus en DRX sur les mêmes échantillons. Cependant, il est difficile de distinguer la phase qui apparaît à partir de 400°C , vu que les structures cristallines de la magnétite et la maghémite possèdent la même bande Raman à 673 cm^{-1} à peu près à la même position [67,75,76]. Du point de vue comportement magnétique, l'échantillon F3 possède une réponse magnétique en présence d'un aimant plus importante que celle de l'échantillon F2. Ainsi, afin d'identifier définitivement la phase qui apparaît au côté de l'hématite, il serait intéressant de faire des études des propriétés magnétiques de ces échantillons. En fait, la magnétite possède une transition de Verwey à la température 119-124 K liée à la modification de l'énergie d'anisotropie magnétique [77]. Cette transition n'étant pas observable dans le cas de la maghémite, il deviendrait alors plus aisé de distinguer ces deux phases.

II.3.3.8 Les nanofibres $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{PVA}$ recuites sous Ar/H_2

Microscopie électronique à balayage (MEB)

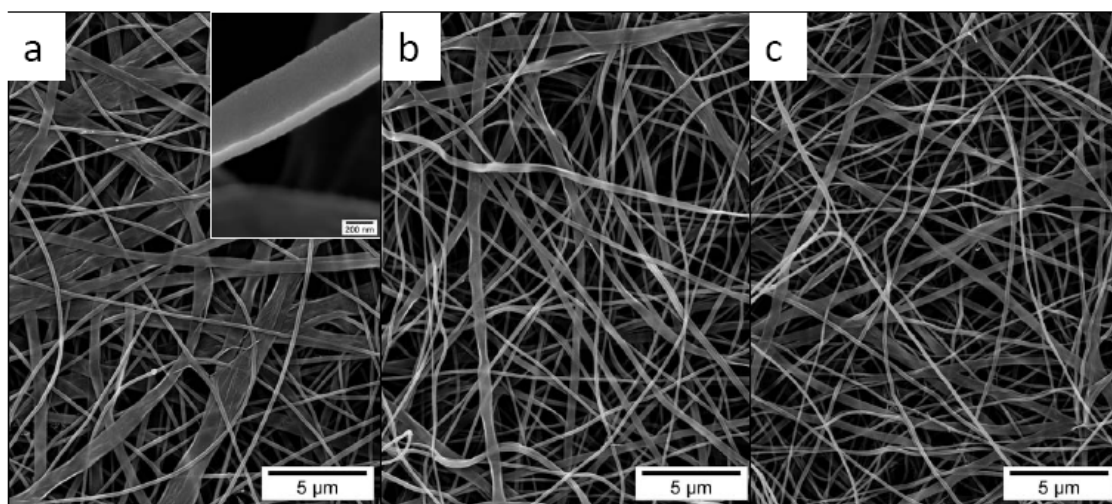


Figure II.47: Images MEB des nanofils $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{PVA}$ traités sous Ar/H_2 pendant 4 h à la température (a) 300°C (Echantillon G1), (b) 400°C (Echantillon G2), (c) 500°C (Echantillon G3).

Ces nanorubans polymères ont été traités également dans une atmosphère 5% H_2 / 95% Ar en variant la température (Echantillons G dans le tableau II.6). La vitesse de montée est fixée à $2^\circ/\text{mn}$. La durée de traitement est de 4 h. Tout d'abord, nous remarquons que le recuit n'a pas modifié la morphologie des nanofibres. La structure 'Ruban' est toujours

conservée. De plus, le diamètre moyen des nanofibres semble inchangé malgré la dégradation du polymère avec la température (Figure II.47). Ce phénomène peut être expliqué par l'augmentation de la taille des cristaux mise en évidence dans la partie qui suit par les images MET et qui compense la décomposition progressive du polymère.

Microscopie électronique en transmission (MET)

Comme précédemment, nous avons effectué des observations en microscopie électronique en transmission en mode conventionnel et en mode haute résolution sur les échantillons G1, G2 et G3 (figure II.48) recuits respectivement à 300°C, 400°C et 500°C afin d'étudier l'évolution de leur structure cristalline en fonction du traitement thermique. La taille moyenne des particules cristallines à l'intérieur des nanofibres ne peut être mesurée que par mode haute résolution. Nous avons ainsi pu déterminer une taille moyenne de nanocristaux sphériques de 10 nm (figure II.48 (b)), 13 nm (figure II.48 (d)) et 23 nm (figure II.48 (f)) pour les échantillons G1, G2 et G3 respectivement. Ce résultat met en évidence l'effet de l'élévation de la température sur la taille des nanocristaux obtenue et donc explique en partie notre hypothèse concernant le diamètre moyen inchangé des nanofibres de ces échantillons. Pour l'échantillon G1 (figure II.48 (a)), on distingue des nanocristaux de Fe_3C (en sombre) dans la nanofibre observée. Ces quelques nanocristaux semblent insérés dans une matrice amorphe et bien séparés les uns des autres. Pour les échantillons G2 et G3, la structure de la nanofibre devient plus dense (figure II.48 (c) et figure II.48 (e)); Les nanocristaux de tailles plus importantes se distinguent parfaitement. Sur l'échantillon G3, l'image en mode haute résolution montre en réalité que les nanocristaux de Fe_3C semblent emprisonnés dans une cage de graphite. Nous en déduisons que le graphite entourant les nanoparticules permet d'une part la stabilité entière de la nanofibre et d'autre part, d'isoler les nanoparticules de Fe_3C instables sous une atmosphère oxydante.

Comparé aux échantillons F1, F2, F3 traités sous air, on remarque que ceux recuits sous une atmosphère d'hydrogène dilué dans l'argon ne présentent pas de porosité. Ce phénomène peut être lié aux caractéristiques du polymère (polyvinyl alcool) qui se décompose plus rapidement dans une atmosphère oxygénée (sous air) que dans une atmosphère 95 % inerte.

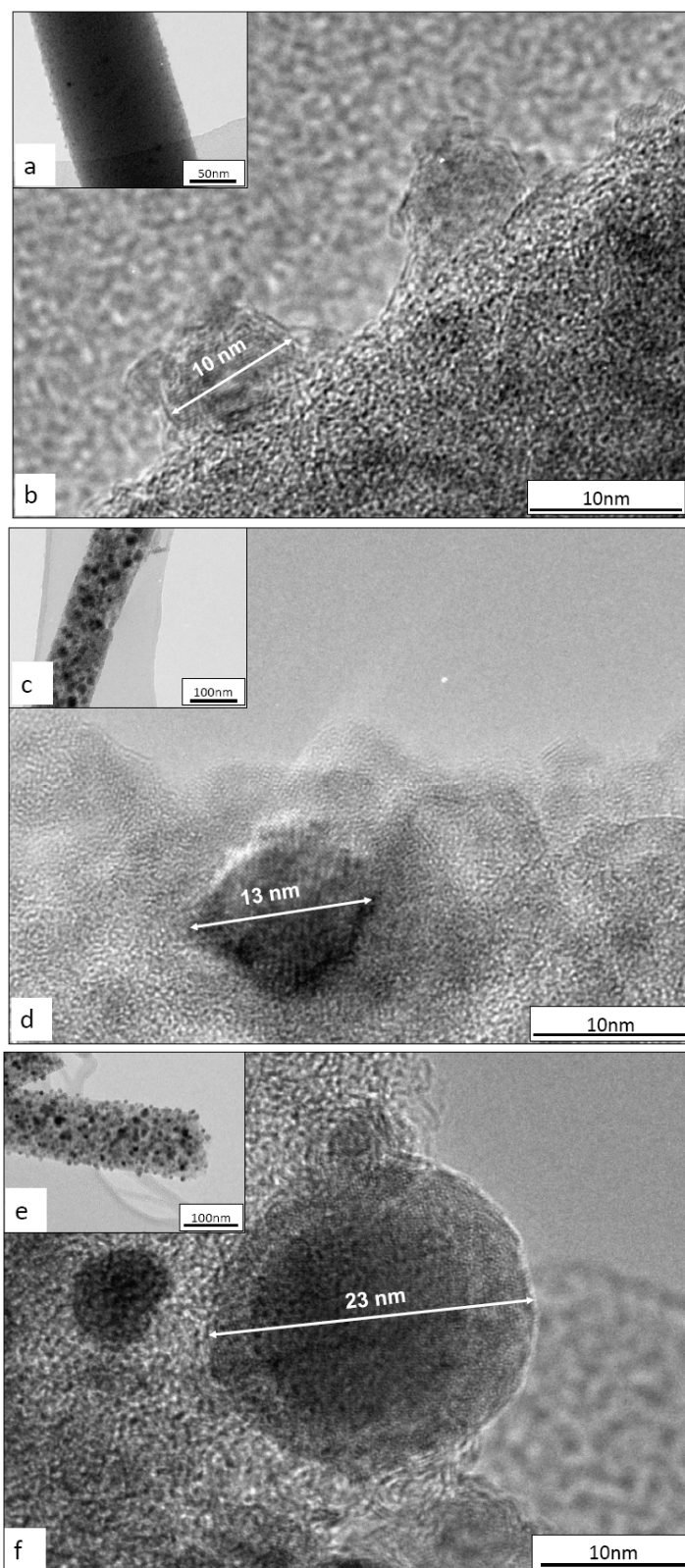


Figure II.48 : Images obtenues en microscopie électronique en transmission en mode conventionnel (a), (c), (e) et mode haute résolution (b), (d), (f) des nanofibres $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{PVA}$ recuits sous Ar/H_2 à la température 300°C (échantillon G1), 400°C (échantillon G2) et 500°C (échantillon G3) respectivement.

Le diagramme de diffraction associé aux échantillons G1, G2 et G3 a permis de déterminer les phases cristallines présentes (figure II.49). Tout d'abord, il est immédiat de remarquer que les anneaux deviennent de plus en plus nets quand la température de traitement thermique augmente. Pour l'échantillon G1, les anneaux sont diffus, caractéristiques de la présence d'une phase amorphe. Après les mesures, la phase cristalline qui commence à apparaître à 300°C est orthorhombique (Fe_3C , groupe d'espace : Pnma, paramètres de maille : $a=4,3 \text{ \AA}$, $b=5,0 \text{ \AA}$, $c=6,7 \text{ \AA}$, annexe 4). On distingue notamment les distances inter-plans (013) et (322) de la fiche JCPDS n° 00-003-0411 obtenues en diffraction X correspondant à cette phase cristalline. Cette phase orthorhombique n'est pas modifiée en fonction du traitement thermique. Cependant, on remarque clairement que l'échantillon G3 est le plus cristallisé. Des anneaux supplémentaires correspondant aux plans cristallins (020) et (024) sont notamment observés.

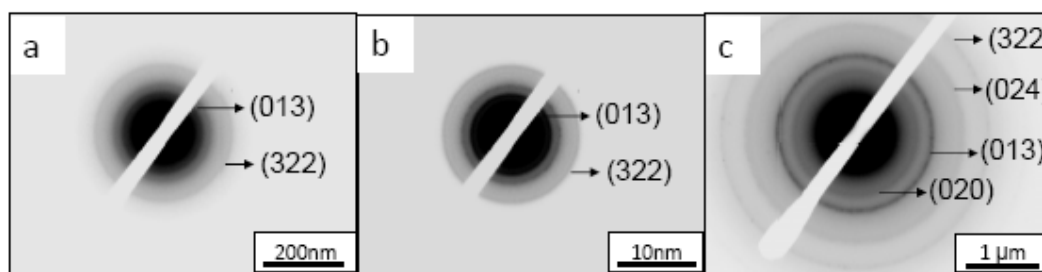


Figure II.49 : Diagramme de diffraction des échantillons G1, G2, G3. On distingue la présence de la structure Fe_3C pour les 3 types d'échantillons.

Spectroscopie Raman

Ces échantillons G1, G2 et G3 ont été également caractérisés par spectroscopie Raman (figure II.50). Comme dans le cas des nanofibres FeAc_2/PVP recuites dans une atmosphère d'hydrogène dilué dans l'argon, les pics localisés à de faibles longueurs d'onde peuvent être attribués aux nanoparticules Fe_3C [70]. En ce qui concerne la bande localisée à 681 cm^{-1} , elle peut correspondre soit à la phase magnétite Fe_3O_4 , soit à la phase maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [67,75,76]. Cette bande est relativement intense à 300°C et devient plus faible à des températures plus élevées en raison de la réduction de la magnétite ou la maghémite dans une atmosphère d'argon hydrogéné. On note que cette nouvelle phase apparue n'a pas été observée par microscopie électronique en transmission. En effet, pour l'échantillon G1, les clichés de diffraction présentent des anneaux diffus correspondant à une phase Fe_3C dans un état de cristallisation proche de l'amorphe. Concernant les bandes D et G reliées à la présence du graphite, leur évolution en fonction de la température du traitement thermique est identique à celle des nanofibres FeAc_2/PVP recuites sous une atmosphère d' Ar/H_2 .

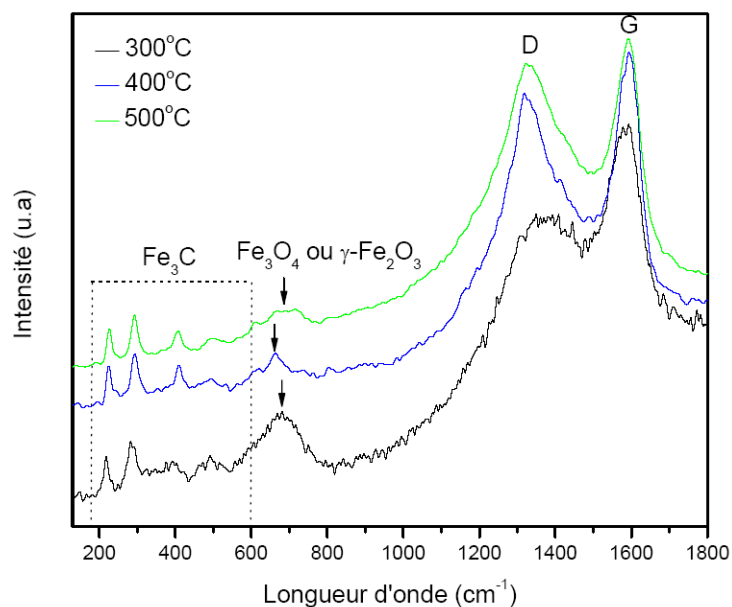


Figure II.50 : Spectres Raman obtenus sur les échantillons G1, G2 et G3 recuits sous Ar/H₂ à la température 300°C, 400°C et 500°C respectivement durant 4 h.

II.3.4 Propriétés magnétiques des nanotubes d'hématite

L'hématite α -Fe₂O₃ dans sa forme massive est considérée comme étant un matériau antiferromagnétique. Cependant, un faible ferromagnétisme apparaît à partir d'une certaine température T_M caractéristique de la transition de Morin. Pour une température inférieure à $T_M \sim 260$ K (ou 250 K), les moments magnétiques sont alignés selon l'axe rhomboédrique du système (l'axe c de l'arrangement hexagonal) entraînant une suppression du moment magnétique. Pour une température supérieure à T_M , les moments sont alignés perpendiculairement à l'axe rhomboédrique, en formant un petit angle entre eux (figure II.51) [78,79]. Ceci confère au matériau un faible moment magnétique qui est à l'origine du ferromagnétisme observé et expliqué par Dzyaloshinskii et Moriya [80,81].

A l'échelle nanométrique, le comportement magnétique des particules devient différent. Un décalage de la transition de Morin et même une suppression peuvent avoir lieu. En fait, il a été déjà reporté que la forme, la taille, la cristallinité et la surface ont une influence sur la valeur de T_M [82,83]. Cette dernière tend à diminuer avec la taille de la particule et peut même disparaître pour une particule sphérique de diamètre inférieur à 10 nm. De même, le dopage par des impuretés, les vacances et les défauts au sein du Crystal peuvent réduire la valeur de T_M [84].

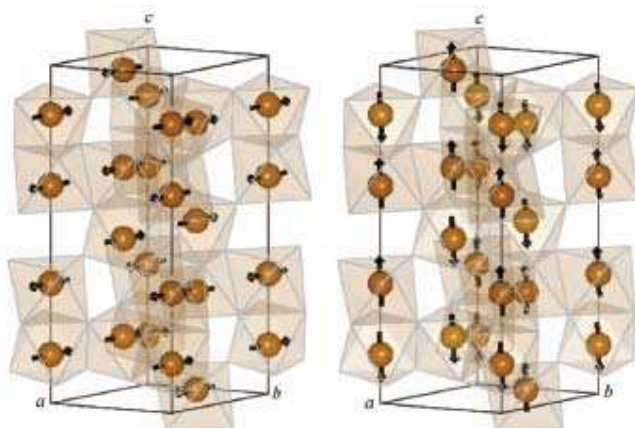


Figure II.51 : Arrangement des moments magnétiques de l'hématite massif du part et d'autre de la transition de Morin : à 300 K (gauche) et à 10 k (droite).

La série des échantillons B (paragraphe II.3.3.2) a été caractérisée par SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) afin d'étudier les propriétés magnétiques de ces nanotubes en fonction de leur taille. Les mesures d'hystérèses magnétiques des nanotubes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de différentes tailles ont été réalisées à la température 300 K dans un intervalle de champ magnétique appliqué allant de -50000 Oe à 50000 Oe. Les courbes d'hystérèses obtenues (figure II.52) donnent une indication sur la présence des composés ferromagnétiques.

Tout d'abord, on peut remarquer l'absence de la saturation de l'aimantation pour les 4 types d'échantillons en fonction du champ magnétique appliqué. Ce comportement a déjà été observé dans le cas de nanostructures d'hématite de différentes morphologies préparées: nanoparticules, microsphères mésoporeuses, microcubes, nanorods poreux [85]. S. Zeng *et al* ont attribué ceci à la surface désordonnée des spins [86]. Comme la structure des nanofibres préparées par électrospinning présente normalement une certaine porosité à la surface (due à l'évaporation du solvant), la surface désordonnée des spins peut être due aux atomes adsorbés à la surface du nanotube. Le grossissement de la figure au niveau de faibles champs met en évidence la différence du comportement magnétique entre les échantillons.

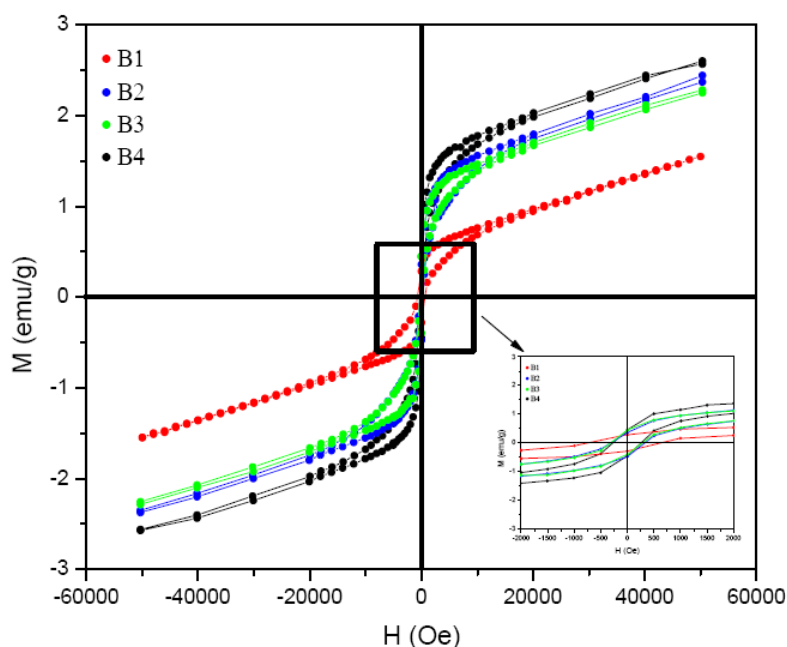


Figure II.52 : Courbes magnétiques d'hystérèses des échantillons B1, B2, B3 et B4 de diamètre moyen 240, 160, 115 and 95 nm respectivement.

La variation de l'aimantation rémanente M_r (aimantation à champ nul) et du champ coercitif (la demi-largeur de la courbe d'hystérésis) en fonction de la taille du diamètre moyen des nanotubes préparés est présentée sur la figure II.53. Nous pouvons clairement remarquer que le champ coercitif augmente avec le diamètre moyen, tandis que l'aimantation rémanente diminue. M. Graeser *et al* ont montré que les nanofibres préparées par électrospinning présentent des propriétés magnétiques qui mettent en évidence l'anisotropie présente au sein du matériau. En fait, pour un champ magnétique appliqué parallèlement aux axes des fibres, ils ont trouvé que l'aimantation rémanente est plus importante tandis que le champ coercitif est devenu plus faible [35]. Dans notre cas, les mesures sont faites sans une orientation privilégiée des nanofibres. Cependant, nous remarquons qu'en fonction du diamètre des nanotubes d'hématite, le comportement du champ coercitif et de l'aimantation rémanente est différent. Ceci peut être attribué à la morphologie des nanostructures (taille et forme) ainsi qu'aux interactions entre elles qui jouent un rôle très important dans la physique de ces systèmes [43]. Le tableau II.8 présente les valeurs détaillées du champ coercitif et de l'aimantation rémanente des échantillons B de différentes tailles. Comparées à la littérature [85], l'amélioration des propriétés observée est attribuée à la forme anisotrope des nanotubes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. En effet, cette anisotropie empêche la magnétisation suivant des directions

différentes de celle des axes de facile aimantation, entraînant des valeurs plus élevées du champ coercitif et de l'aimantation rémanente.

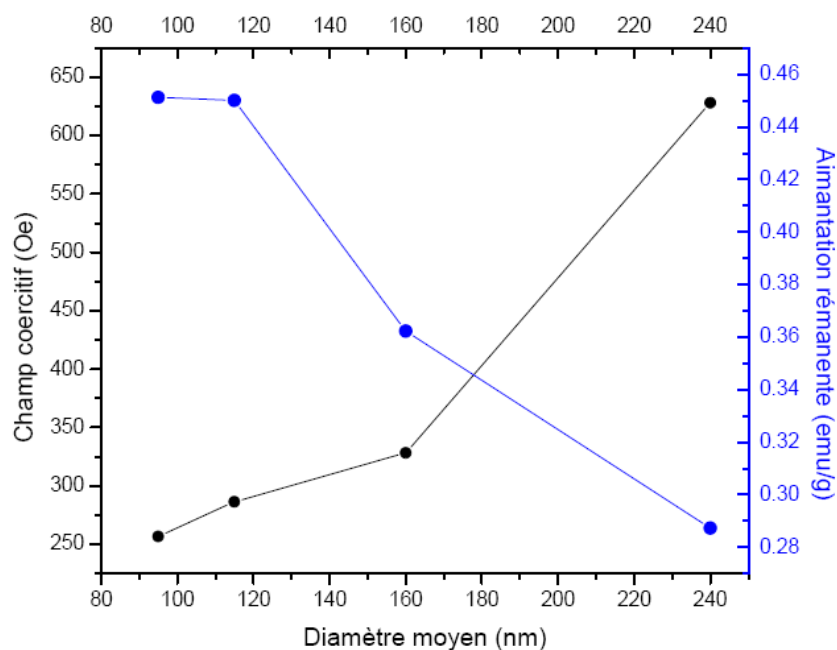


Figure II.53 : Variation du champ coercitif et de l'aimantation rémanente en fonction du diamètre moyen des nanotubes d'hématite préparés par la technique d'électrospinning (Echantillons B, paragraphe II.3.3.2).

Echantillons	B1	B2	B3	B4	Nanoparticules Sphériques [79]	Nanorods poreux [79]
M_r (emu/g)	0,2872	0,3622	0,4500	0,4512	0,0087	0,0197
H_c (Oe)	628,18	328,20	286,30	256,71	20,31	65,10

Tableau II.8 : Valeurs du champ coercitif et de l'aimantation rémanente des nanotubes d'hématite préparés, comparées à celles des nanoparticules sphériques et des nanorods poreux d'hématite préparées par Lian *et al.*

De plus, les moments magnétiques des échantillons B1 et B4 ont été mesurés en fonction de la température sous un faible champ magnétique de 25 Oe. Les figures II.54 et II.55 présentent un cycle complet du moment magnétique des échantillons B1 et B2 allant de la température 340 K à 10 K puis à 340 K. Deux transitions sont clairement identifiées dans les deux parties du cycle, illustrées par une diminution régulière du moment magnétique. Les échantillons caractérisés correspondent bien à la phase hématite pure puisqu'aucune phase secondaire n'a été observée par les techniques de caractérisation utilisées (DRX, Raman, MET). Des travaux précédents ont montré que la taille et la forme de la particule ont une

grande influence sur la valeur de T_M (température de Morin), caractéristique de la structure cristalline de l'hématite. Par exemple, Fiorani *et al* ont mesuré une valeur de T_M de 170 K pour des nanorods d'hématite de diamètre ~ 70 nm et de longueur ~ 330 nm [87]. Xue *et al* ont mesuré une valeur de T_M de 80 K pour des nanofibres de diamètres 120 nm [88]. Récemment, on a reporté la disparition de la transition de Morin dans de l'hématite mésoporeuse et dans des nanotubes d'hématite [89,90]. Comme les nanofibres préparées par électrospinning sont générées avec une distribution de diamètre importante, nous avons attribué la première transition observée à basse température aux nanotubes de faible diamètre et la deuxième aux nanotubes ayant un diamètre important. L'extremum obtenu à partir de la dérivée dM/dT de la fonction $M(T)$ permet d'obtenir la température de Morin T_M . Nous avons mesuré les températures de transition pour les échantillons B1 et B4 durant le refroidissement et le chauffage. On note T_{M1} et T_{M2} les valeurs moyennes calculées à partir des valeurs obtenues pendant le refroidissement et le chauffage correspondant aux deux transitions observées. Les valeurs mesurées T_{M1} pour les 2 échantillons B1 et B4 sont 127,5 K et 125 K respectivement. Par contre, Les valeurs mesurées T_{M2} pour les 2 échantillons B1 et B4 sont 251 K et 237,5 K respectivement. La légère diminution de la température de transition de Morin pour l'échantillon B1 par rapport à l'échantillon B4 est liée à la taille réduite du diamètre des nanotubes.

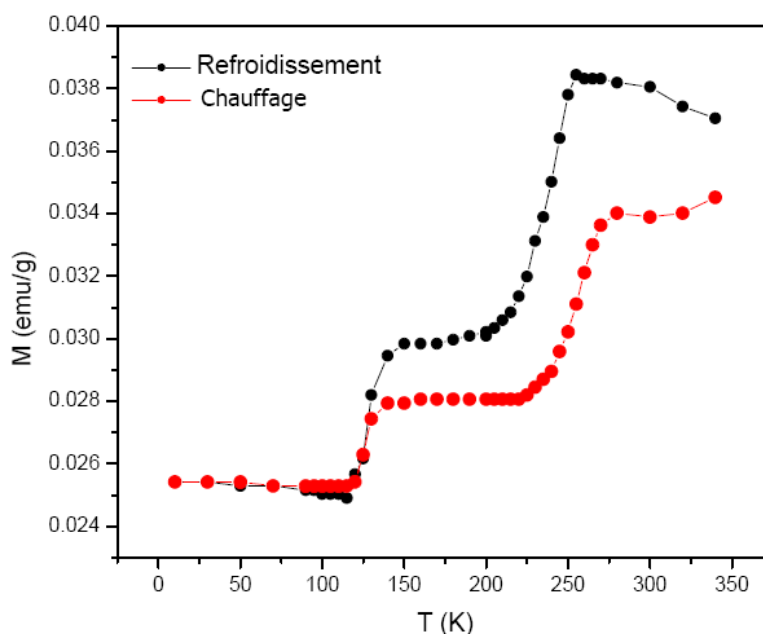


Figure II.54 : Moment magnétique de l'échantillon B1 mesuré en fonction de la température durant le cycle refroidissement-chauffage sous un champ magnétique appliqué de 25 Oe.

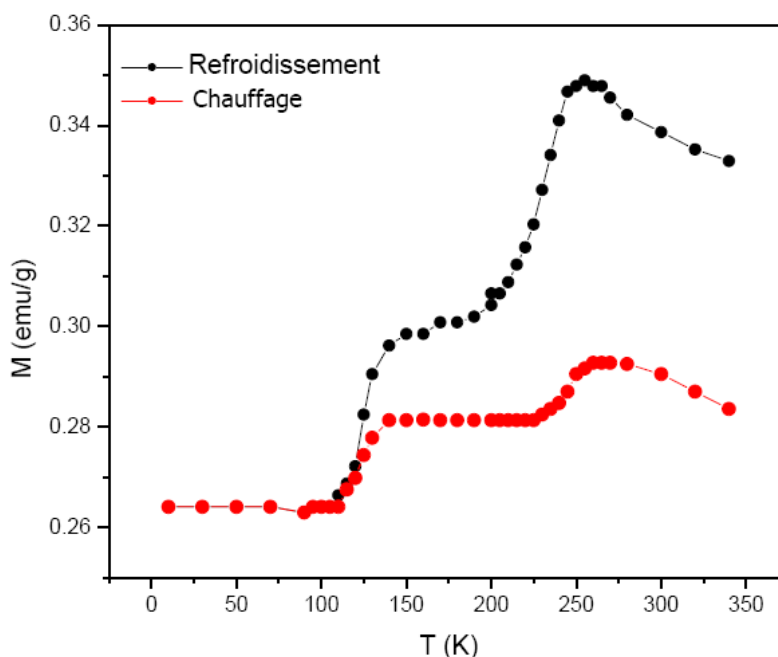


Figure II.55 : Moment magnétique de l'échantillon B4 mesuré en fonction de la température durant le cycle refroidissement-chauffage sous un champ magnétique appliqué de 25 Oe.

II.4 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la synthèse et à l'étude des propriétés de nanostructures magnétiques 0 D et 1 D. Dans la première partie, nous avons évoqué les procédures expérimentales pour effectuer la synthèse de nanoparticules de magnétite, de nanorods d'hématite-goethite, de nanofibres d'oxyde de fer et de carbure de fer. Tout d'abord, une étude complète effectuée en fonction des paramètres de la réaction a permis d'obtenir des nanoparticules de magnétite bien dispersées et uniformes. Ensuite, le protocole expérimental de la synthèse des nanobâtonnets d'hématite a été décrit. Ces nanostructures, préparées dans une phase aqueuse avec un pH acide, présentent un désavantage: leur stabilité électrostatique rend difficile leur utilisation sans solution. En réalité, les nanostructures de forme anisotrope ont tendance à s'agglomérer quand elles sont soumises à une contrainte thermique. Or, pour pouvoir s'en servir dans des applications pratiques (comme des nanostructures à 2 D, matériaux composites), il faut réussir à les extraire de la solution sans les détruire.

En conséquence, une voie de synthèse prometteuse a été développée afin de préparer des nanofils de dimensions contrôlables avec la technique d'électrospinning. Cette nouvelle voie permet d'obtenir des nanostructures anisotropes solides sans passer par une phase

aqueuse. Ainsi des nanofibres de différentes géométries (nanotube, nanofil, nanoruban) d'oxyde de fer et des nanofils de Fe_3C ont été préparés.

Dans la deuxième partie du chapitre, nous avons présenté les résultats de caractérisations obtenus sur ces nanostructures 0D et 1 D synthétisées, la partie dominante étant consacrée aux nanofibres préparées par la technique d'électrospinning. Cette technique récente et originale nous a permis d'obtenir pour la première fois des nanofibres de carbure de fer ayant des propriétés électriques et magnétiques prometteuses. En changeant l'atmosphère du traitement thermique, nous avons réussi à obtenir des nanotubes d'hématite d'épaisseur de paroi contrôlable. En modifiant la solution de départ ainsi que les paramètres d'électrospinning, nous avons obtenu des nanorubans magnétiques. L'originalité de ce travail vient du fait que par une technique simple et de faible coût de production, nous avons réussi à préparer des nanostructures magnétiques à 1D.

En pratique, une grande partie des applications industrielles utilisent les nanoparticules magnétiques sous forme de revêtements (système 2 D). Ainsi, le chapitre suivant sera consacré à l'étude des couches minces magnétiques préparées par la technique de dépôt 'dip coating'.

Références

- [1] M. Zhao, A.D Beauregard, L. Loizou, B. Davletov, K.M. Brindle, *Nat. Med.*, 7, (2001), p. 1241.
- [2] J.M. Perez, L. Josephson, T. O'Loughlin, D. Hogemann, R. Weissleder, *Nat. Biotechnol.*, 20, (2002), p.816.
- [3] L.X. Tiefenauer, G. Kuhne, R.Y. Andres, *Bioconjugate chem.*, 4, (1993), p. 347.
- [4] Y.M. Huh, Y. Jun, H.T. Song, S. Kim, J. Choi, J.H. Lee, S. Yoon, K.S. Kim, J.S. Shin, J.S. Suh, J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, (2005), p.12387.
- [5] S.J. Son, J. Reichel, B. He, M. Schuchman, S.B. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, (2005), p. 7316.
- [6] W. Zhao, J. Gu, L. Zhang, H. Chen, J. Shi, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, (2005), p. 8916.
- [7] J. Xie, S. Peng, N. Brower, N. Pourmand, S.X. Wang, S. Sun, *Pure Appl. Chem*, 78(5), (2006), p.1003.
- [8] Z. Xu, C. Shen, Y. Hou, H. Gao, S. Sun, *Chem. Mater.*, 21, (2009), p. 1778.
- [9] S. Sun, H. Zeng, D.B. Robinson, S. Raoux, P.M. Rice, S.X. Wang, G. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, (2004), p. 273.
- [10] M. Sorescu, R.A. Brand, D. Mihaila-Tarabasanu, L.J. Diamandescu, *Alloys Compd.*, 280, (1998), p.273.
- [11] J.J. Wu, Y.L. Lee, H.H. Chiang, K.D. Wong, *J. Phys. Chem. B.*, 110, (2006), p.18108.
- [12] H. Wu, R. Zhang, X. Liu, D. Lin, W. Pan, *Chem. Mater.*, 19, (2007), p.3506.
- [13] D. Li, T. Herricks, Y. Xia, *Appl. Phys. Lett.*, 83, (2003), p.4586.
- [14] J. Xie, L. Chen, V.K. Varadan, J. Yancey, M. Srivatsan, *Nanotechnology*, 19, (2008), p.105101.
- [15] A.S.C. Brown, J.S.J. Hargreaves, B. Rijniersce, *Catal. Lett.*, 53, (1998), p.7.
- [16] A. Watanabe, H. Kozuka, *J. Phys. Chem. B.*, 107, (2003), p.12713.
- [17] A. Duret, M. Gratzel, *J. Phys. Chem. B.*, 109, (2005), p.17184.
- [18] C. Wu, P. Yin, X. Zhu, C. OuYang, Y. Xie, *J. Phys. Chem. B.*, 110, (2006), p.17806.
- [19] L. Huo, W. Li, L. Lu, H. Cui, S. Xi, J. Wang, B. Zhao, Y. Shen, Z. Lu, *Chem. Mater.*, 12, (2000), p.790.
- [20] J.S. Han, D.E. Davey, D.E. Mulcahy, A.B. Yu, *Sens. Actuators, B.*, 61, (1999), p.83.
- [21] C. Feldmann, *Adv. Funct. Mater.*, 13, (2003), p.101.
- [22] R. Zboril, M. Mashlan, D. Petridis, *Chem. Mater.*, 14, (2002), p.969.
- [23] J.R. Morber, Y. Ding, M.S. Haluska, Y. Li, J.P. Liu, Z.L. Wang, R.L. Snyder, *J. Phys. Chem. B.*, 110, (2006), p.21672.
- [24] Y. Zhao, C.W. Dunnill, Y. Zhu, D.H. Gregory, W. Kockenberger, Y. Li, W. Hu, I. Ahmad, D.G. McCartney, *Chem. Mater.*, 19, (2007), p.916.
- [25] K. Woo, H.J. Lee, *J. Magn. Magn. Mater.*, 272-276, (2004), p.1155.
- [26] H. Itoh, T.J. Sugimoto, *Colloid Interface Sci.*, 265, (2003), p.283.
- [27] X. Zhang, Q. Li, *Mater. Lett.*, 62, (2008), p.988.
- [28] W. Zhou, K. Tang, S. Zeng, Y. Qi, *Nanotechnology*, 19, (2008), p.065602.
- [29] S. Cavalière, A. brioude, P. Miele, *Langmuir*, 25(5), 2009, p.2551.
- [30] C. Xu, A.S. Teja, *J. of Supercritical Fluids.*, 44, (2008), p.85.
- [31] M. Mahmoudi, A. Simchi, M. Imani, A.S. Milani, P. Stroeve, *J. Phys. Chem. B*, 112, 2008, p.14470.
- [32] Y.C. Sui, R. Skomski, K.D. Sorge, D.J. Sellmyer, *J. Appl. Phys.*, 95, (2004), p.7151.

- [33] L. Suber, P. Imperatori, G. Ausanio, F. Fabbri, H. Hofmeister, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005), p.7103.
- [34] C.J. Jia, L.D. Sun, Z.G. Yan, Y.C. Pang, L.P. You, C.H. Yan, *J. Phys. Chem. C.*, 111 (2007), p.13022.
- [35] M. Graeser, M. Bognitzki, W. Massa, C. Pietzonka, A. Greiner, *Adv. Mater.*, 19, (2007), p.4244.
- [36] B. Tang, G. Wang, L. Zhuo, J. Ge, L. Cui, *Inorg. Chem.*, 45, (2006), p.5196.
- [37] Formhals, A. US Patent 1975504, 1934.
- [38] G.I. Taylor, *Proc Roy Soc London*, A313, (1969), p.453.
- [39] S. Ramakrishna, K. Fujihara, W.E. Teo, T. Yong, Z. Ma, R. Ramaseshan, *Mater Today*, 9, (2006), p.40.
- [40] Y. Wang, Q. Yang, G. Shan, C. Wang, J. Du, S. Wang, Y. Li, X. Chen, X. Jing, Y. Wei, *Mater Lett.*, 59, (2005), p.3046.
- [41] V. Beachley, X. Wen, *Materials Science and Engineering C*, 29, (2009), p.663.
- [42] W. Zheng, Z. Li, H. Zhang, W. Wang, Y. Wang, C. Wang, *Materials Research Bulletin*, 44, (2009), p.1432.
- [43] Z. Wang, X. Liu, M. Lv, P. Chai, Y. Liu, X. Zhou, J. Meng, *J. Phys. Chem. C.*, 112, (2008), p.15171.
- [44] T. Subbiah, G. S. Bhat, R. W. Tock, S. Parameswaran, S. S. Ramkumar, *Journal of Applied Polymer Science*, 96, (2005), p.557.
- [45] H. Fong, I. Chun, D.H. Reneker, *Polymer*, 40, (1999), p.4585.
- [46] J. Doshi, D.H. Reneker, *J. Electrostatics*, 35, (1995), p.151.
- [47] H. Fong, D.H. Reneker, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 37, (1999), p.3488.
- [48] M. Bognitzki, W. Czado, T. Frese, A. Schaper, M. Hellwig, M. Steinhart, A. Greiner, H. Wendorff, *J. Adv. Mater.*, 13, (2001), p.70.
- [49] K.H. Lee, H.Y. Kim, Y.M. La, D.R. Lee, N.H. Sung, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 40, (2002), p.2259.
- [50] S. Megelski, J.S. Stephens, D.B. Chase, J.F. Rabolt, *Macromolecules*, 35, (2002), p.8456.
- [51] C.J. Buchko, L.C. Chen, S. Yu, D.C. Martin, *Polymer*, 40, (1999), p.7397.
- [52] P.K. Baumgarten, *J. Coll. Interf. Sci.*, 36, (1971), p.71.
- [53] E. Santala, M. Kemell, M. Leskela, M. Ritala, *Nanotechnology*, 20, (2009), p.035602.
- [54] A. Kumar, R. Jose, K. Fujihara, J. Wang, S. Ramakrishna, *Chem. Mater.*, 19, (2007), p.6536.
- [55] X. Geng, O-H. Kwon, J. Jang, *Biomaterials*, 26, (2005), p.5427.
- [56] J-H. Song, H-E. Kim, H-W. Kim, *J Mater Sci: Mater Med*, 19, (2008), p.95.
- [57] J. Xie, S. Peng, N. Brower, N. Pourmand, S.X. Wang, S. Sun, *Pure Appl. Chem.*, 78(5), (2006), p.1003.
- [58] H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*; John Wiley & Sons: New York, 1962.
- [59] F.G. Aliev, M.A. Correa-Duarte, A. Mamedov, J.W. Ostrander, M. Giersig, L.M. Liz-Marzán, N.A. Kotov, *Adv. Mater.*, 11(12), (1999), p.1006.
- [60] V. G. Belikov, A. G. Kuregyan, G. K. Ismailova, *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 36(6), (2002), p.333.
- [61] H. Haono, K. Nakai, T. Sueyoshi, H. Yagi, *J. Colloid Interface Sci.*, 120, (1987), p.439.
- [62] M. Ocana, M.P. Morales, C.J. Serna, *J. Colloid Interface Sci.*, 171, (1995), p.85.
- [63] J.-B. Shi, C.-W. Lee, J.-W. Guo, M.-J. Cheng, C. Wu, C.-J. Chen, Y.-C. Chen, Y.-T. Lin, C.-C. Chang, *Mater. Lett.*, 61, (2007), 5268.
- [64] A. Koski, K. Yim, S. Shivkumar, *Materials Letters*, 58, (2004), p.493.
- [65] S. Koombhongse, W. Liu, D.H. Reneker, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 39, (2001), p.2598.

- [66] F. Bloch, Z. Phys, **61**, (1930), p.206.
- [67] D.L.A. Faria, S.V. Silva, M.T. Oliveira, J. Raman. Spectrosc, 28, (1997), p.873.
- [68] A.A. Bogdanov, C. Martin, R. Weissleder, T.J. Brady, Biochim. Biophys. Acta 1193, (1994) p.212.
- [69] S. Pauser, R. Reszka, S. Wagner, AntiCancer Drug Des., 112, (1997), p.125.
- [70] M.M. Doeff, J.D. Wilcox, R. Yu, A. Aumentado, M. Marcinek, M. Kostecki, J Solid State Electrochem., 12, (2008), p.995.
- [71] K.Lin, K-N. Chua, G. T. Christopherson, S. Lim, H-Q. Mao, Polymer, 48, (2007), p.6384.
- [72] K. Kwok, W. Chiu, Carbon, 43, (2005), p.437.
- [73] D. Kang, M. Hakamatsuka, K. Kojima, M. Tachibana, Diamond & Related Materials, 19, (2010), p.578.
- [74] Wenzhi Li, a) Hao Zhang, Chaoying Wang, Yun Zhang, Liwen Xu, Ke Zhu, and Sishen Xie, Appl. Phys. Lett., 70 (20), (1997), p.2684.
- [75] J. Dunnwald, A. Otto, Corrosion Science, 29, (1989), p.1167.
- [76] T. Ohtsuko, K. Kubo, N. Sato, Corrosion, 42, (1986), p.476.
- [77] L. Carporzen, S.A. Gilder, R.J. Hart, Earth and Planetary Science Letters, 251, (2006), p.305.
- [78] A. Aharoni, E.H. Frei, M. Schieber, Physical Review, 127(2), (1962), p.439.
- [79] A. H. Hill, F. Jiao, P. G. Bruce, A. Harrison, W. Kockelmann, C. Ritter, Chem. Mater., 20, (2008), p.4891.
- [80] I.E. Dzialoshinskii, J. Exptl. Theoret. Phys. (U.S.S.R.), 32, (1957), p.7.
- [81] T. Moriya, Phys. Rev., 120, (1960), p.91.
- [82] R.D. Zysler, D. Fiorani, A.M. Testa, M. Godinho, E. Agostinelli, L. Suber, J. Magn. Magn. Mater., 272, (2004), p.1575.
- [83] M. V. Mansilla, R.D. Zysler, C. Arciprete, M. Dimitrijewits, D.R. Sierra, C. Saragovi, J. Magn. Magn. Mater., 226, (2001), p.1907.
- [84] Y. Zhao, C.W. Dunnill, Y. Zhu, D. H. Gregory, W. Kockenberger, Y. Li, W. Hu, I. Ahmad, D.G. McCartney, Chem. Mater., 19, (2007), p.916.
- [85] J. Lian, X. Duan, J. Ma, P. Peng, T. Kim, W. Zheng, ACSNANO, 3(11), (2009), p.3749.
- [86] S. Zeng, K. Tang, T. Li, Z. Liang, J. Phys. Chem. C, 114, (2010), p.274.
- [87] D. Fiorani, A.M. Testa, L. Suber, M. Angiolini, A. Montone, M. Polichetti, Nanostruct. Mater., 12, (1999), p.939.
- [88] D.S. Xue, C.X. Gao, Q.F. Liu, L.Y. Zhang, J. Phys.: Condens. Matter, 15, (2003), 15, p.1455.
- [89] F. Jiao, A. Harrison, J.C. Jumas, A.V. Chadwick, W. Kockelmann, P.G. Bruce, J. Am. Chem. Soc., 128, (2006), p.5468.

Chapitre III

Nanostructures magnétiques 2D

Dans le chapitre précédent, nous avons évoqué les procédures de synthèse des nanostructures 0D et 1D. Leurs propriétés morphologiques et structurales ont été largement étudiées. Dans ce chapitre, l'élaboration des couches magnétiques sera abordée. En réalité, du point de vue application pratique, ce sont souvent des nanostructures à deux dimensions (couches minces) qui sont utilisées pour fabriquer des dispositifs magnéto-optiques. Comme ce sujet s'inscrit dans un domaine extrêmement large, nous allons nous limiter à quelques exemples illustrant les possibilités de tels dispositifs.

Ce chapitre sera divisé en trois parties. La première partie sera consacrée à l'élaboration des couches minces de TiO_2 par le procédé sol-gel. Ainsi, le principe de cette méthode et ses paramètres chimiques seront étudiés en détail. Il s'agit d'une méthode de préparation simple à mettre en œuvre qui permet la réalisation aisée de matériaux stœchiométriques de grande pureté. Ensuite, les différentes étapes d'élaboration des couches minces de TiO_2 par la méthode de dépôt dip-coating seront étudiées en détail. Les couches minces oxydes transparentes sont largement utilisées dans le domaine d'élaboration des guides d'onde magnéto-optiques. En conséquence, la notion d'optique guidée appliquée au système simple de guide d'onde plan asymétrique à saut d'indice sera détaillée. Nous terminerons cette première partie par les propriétés optogéométriques et structurales des guides d'onde TiO_2 non dopés.

Dans la deuxième partie, le sol préalablement préparé sera dopé par des particules magnétiques afin de conférer aux couches minces des propriétés magnéto-optiques. Des couches minces de TiO_2 dopés par des particules sphériques de magnétite (de taille 8,3 nm et 4,7 nm) ont été élaborées. A la fin de cette partie, nous présenterons les résultats optogéométriques (indice de réfraction et épaisseur) des couches minces de TiO_2 dopées en fonction de la température du traitement thermique et du taux de dopage mis en jeu.

Nous terminons ce chapitre en présentant quelques résultats intéressants dans le domaine d'élaboration des nanostructures magnétiques à 2 dimensions. En fait, nous avons réussi à réaliser des dépôts de carbure de fer et d'oxyde de fer par la technique de dip-coating. La solution de départ est identique à celle utilisée pour préparer les nanofibres de carbure de fer et d'hématite (chapitre II) par électrospinning. Nous avons changé l'atmosphère de traitement thermique: (i) Sous Ar/H₂, (ii) sous air afin d'étudier son influence sur la nature du matériau obtenu. Des échantillons de haute qualité ont ainsi pu être obtenus.

III.1 Le procédé Sol-Gel

Découvert à la fin de 1800, et étudié au début de 1930, le procédé Sol-Gel (solution-gélification) est une méthode de préparation d'oxydes, qui utilise deux voies de synthèses. Elles varient selon la nature du précurseur : des sels métalliques ou des composés organométalliques. La deuxième voie de synthèse qui utilise des alcoxydes métalliques en milieu organique, est la méthode la plus couramment employée pour élaborer des couches minces [1-2].

Par rapport aux autres méthodes de préparation des oxydes, le procédé Sol-Gel présente plusieurs intérêts: il permet d'obtenir des matériaux homogènes et de grande pureté à la température ambiante, en opposition aux méthodes conventionnelles qui demandent de hautes températures de traitement thermique. En plus, les matériaux obtenus par voie Sol-Gel présentent des propriétés intéressantes: dureté, transparence dans le visible, durabilité chimique, porosité contrôlée, résistance thermique, etc [1].

III.1.1 Principe de la méthode

Au cours du processus Sol-Gel se produisent des réactions de polymérisation constituant peu à peu les liens présents dans l'oxyde final. Le processus est divisé en 3 étapes [3]:

- **Le sol** : il s'agit d'une suspension stable et transparente dans un liquide d'entités moléculaires plus ou moins ramifiées ou de particules plus ou moins denses de tailles comprises entre 1 et 1000 nm.
- **Le gel** qui est un réseau tridimensionnel solide continu dans un liquide. Le point de transition sol-gel est défini par le moment où un amas polymérique atteint la taille du récipient. La viscosité du sol augmente alors avec la croissance de la taille des particules et le solide formé devient élastique.

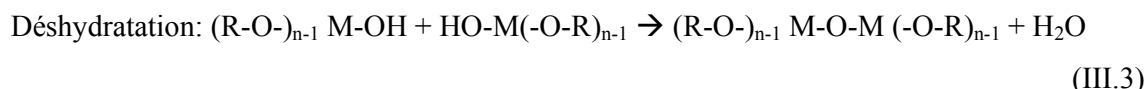
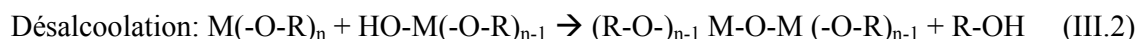
- Le matériau final est densifié par recuit à plus haute température.

Les précurseurs les plus utilisés dans le procédé Sol-Gel sont les alcoxydes de formule $M(OR)_n$, où M désigne un atome métallique de valence n et R une chaîne alkyle ($-C_nH_{2n+1}$). Ils sont largement connus par leur pureté, leur solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques et leur stabilité thermodynamique. En plus, ils sont caractérisés par leur réactivité instantanée avec l'eau, l'alcool et les acides. Nous détaillerons par la suite le mécanisme réactionnel qui est à la base de la compréhension de toute la chimie des alcoxydes. Les réactions responsables de la formation des liaisons métal-oxygène dans le sol sont :



Elle correspond à la première étape d'activation nécessaire pour générer des groupements hydroxyles par la substitution d'un ligand $-OR$ par un ligand $-OH$. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis-à-vis de la polycondensation.

La condensation : Les groupements $-OH$ générés au cours de l'hydrolyse permettent à travers les réactions de condensation, la formation de ponts $M-O-M$. Ces réactions correspondent à la :



Une fois l'hydrolyse déclenchée, les deux étapes réactionnelles deviennent simultanées, voire compétitives. Les réactions d'hydrolyse et de condensation des alcoxydes sont décrites comme des réactions de substitution nucléophile. Les réactions s'effectuent sur un centre de charge positive (ici le métal M) d'un groupe $-OR$ par un groupe $-OX$, avec $X=H$ pour l'hydrolyse, $X=M$ pour la condensation [2,4,5].

III.1.2 Les paramètres chimiques et leur influence sur la qualité du dépôt

Les cinétiques relatives des réactions d'hydrolyse et de condensation déterminent la structure du sol. Plusieurs paramètres influencent ces cinétiques et qui ne sont pas indépendants. On va rapidement les examiner.

La nature du précurseur : La réactivité des alcoxydes est liée à la stabilité de la liaison M-O. Elle augmente avec la différence d'électronégativité entre O et M, c'est-à-dire avec la charge partielle du métal [6]. En plus, lorsque l'encombrement de la chaîne alkyle R augmente, la réactivité de l'alcoxyde diminue.

Le taux d'hydrolyse : C'est le rapport du nombre de mole d'eau au nombre de métal M. Si le taux d'hydrolyse est faible, la condensation est favorisée par rapport à l'hydrolyse et on obtient des polymères linéaires [7]. Ce type de sol est destiné à la préparation de films.

Le pH (catalyse acide ou basique) : Des études menées par Livage *et al* montrent que le pH acide favorise les réactions d'hydrolyse, tandis que la catalyse basique favorise les réactions de condensation [6].

La concentration de la solution d'alcoxydes : Un milieu fortement dilué permet d'éviter la précipitation lors de l'hydrolyse. En fait, la condensation est différée par rapport à l'hydrolyse en milieu dilué, car les espèces qui réagissent sont plus éloignées les unes des autres, et les cinétiques deviennent alors fortement dépendantes de la diffusion. Les dilutions sont faites avec un solvant de l'alcoxyde qui est souvent un alcool (méthanol, isopropanol...). Une relation existe entre la concentration du sol et l'épaisseur du film obtenu, ce qui, on le verra par la suite, est un paramètre important lors de la préparation de films par 'dip-coating'.

La modification des alcoxydes : Les réactions d'hydrolyse et de condensation sont difficilement contrôlables dans le cas des alcoxydes. Le choix de paramètres chimiques précédents (précurseurs, taux d'hydrolyse,...) ne suffit souvent pas. On cherche alors à réduire leur réactivité en modifiant la sphère de coordination du métal par ajout d'un agent fortement complexant [8]. Les deux agents complexants les plus couramment utilisés pour la complexation des alcoxydes de titane sont : l'acétylacétone et l'acide acétique. L'acide acétique est beaucoup plus sensible à l'hydrolyse que l'acétylacétone en présence d'un large excès d'eau. Ceci explique en partie pourquoi les sols à base d'acétylacétone sont plus stables que ceux à base d'acide acétique [5]. I. Oja *et al* ont étudié l'effet de l'agent complexant sur les propriétés optiques et structurales des couches de TiO₂ élaborées par la technique spin-coating. Deux agents différents ont été testés: la diéthanolamine (DEA) et l'acétylacétone (acac). Ils ont trouvé que les échantillons préparés à partir du DEA présentent une porosité plus élevée (indice de réfraction plus faible) et une taille de grain plus petite (79,4 nm), par rapport aux échantillons préparés à partir de l'acac qui ont montré une taille de grains de 160,8 nm [9].

III.2 Elaboration des couches minces

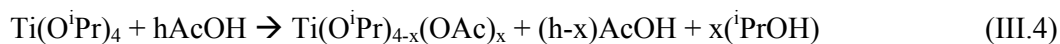
Nous allons maintenant présenter les procédés expérimentaux d'élaboration des sols de TiO_2 . Il faut obtenir essentiellement des sols de précurseurs homogènes et stables dans le temps. La stabilité est une condition fondamentale pour la reproductibilité des dépôts lors de l'obtention de films multicouches. Elle est caractérisée par l'évolution de sa viscosité en fonction du temps. Ce dernier paramètre peut être contrôlé en diluant la solution par un simple ajout d'alcool à la solution précurseur. Ainsi, dans les exemples que nous allons présenter dans cette partie, les sols préparés présentent une grande stabilité.

III.2.1 Synthèse du sol de TiO_2

Le dioxyde de titane est un des matériaux les plus utilisés dans la classe des semi-conducteurs. Il est non toxique et facile à synthétiser. Il présente trois différentes phases de cristallisations : brookite, anatase, et rutile. La phase brookite possède une structure cristalline orthorhombique mais elle est instable et présente un faible intérêt. Les phases anatase et rutile possèdent des structures tétraogonales et sont stables. En général, la phase rutile se forme à des températures élevées tandis que la phase anatase se forme à de basses températures. En raison de ses propriétés électriques: constante diélectrique élevée, haute résistivité, ses propriétés optiques: indice de réfraction élevé, transparence élevée dans le visible, large bande interdite, et ses propriétés mécaniques: relativement bonne dureté, le TiO_2 se retrouve dans de multiples applications: couches protectrices dans des dispositifs électroniques et optiques, revêtement antireflet, détecteur de gaz, photocatalyseur, guide d'onde, etc [10-11].

L'ensemble des préparations s'effectue sous hotte aspirante en raison de la toxicité du précurseur et du solvant. Le sol de TiO_2 est élaboré à partir du précurseur d'isopropoxide de titane. Le processus chimique de gélification d'un film sol-gel s'effectue en plusieurs étapes :

1. On verse dans un bêcher, sous agitation, 4 mL d'isopropoxide de titane à 97% produit par ALDRICH : $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$.
2. On ajoute goutte à goutte 2 mL d'isopropanol ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$) afin de diluer le composé précédent.
3. On mélange pendant dix minutes.
4. On ajoute 0,42 mL d'acide acétique (AcOH) goutte à goutte afin de stabiliser l'isopropoxide de titane en le complexant. L'isopropoxide de titane ($\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$) est alors hydrolysé par l'acide acétique (AcOH) de la façon suivante, avec un rapport molaire 1/h :



L'acide acétique permet la libération de molécules d'eau par une réaction d'estérification avec l'isopropanol ($^i\text{PrOH}$) de manière progressive et homogène:



Les molécules d'eau sont nécessaires pour l'étape d'hydrolyse des molécules d'isopropoxyde de titane.

5. On mélange durant dix minutes.
6. On verse 6 mL de méthanol (CH_3OH) afin d'obtenir un sol moins visqueux. Le méthanol offre plusieurs avantages. Le précurseur isopropoxyde de titane est bien soluble dans ce solvant. En plus, il est très volatile et s'élimine rapidement par évaporation.
7. On mélange durant deux heures.

L'acide acétique joue un rôle important au niveau de la stabilité du sol. La valeur du rapport molaire 1/h est directement liée au changement de la durée de conservation. Ajouté en faible quantité, il permet d'obtenir un sol se conservant pendant plusieurs mois. En excès, une trop grande quantité d'eau est générée (Equation III.5). Or, L'isopropoxyde de Titane est sensible à l'eau et une précipitation instantanée peut avoir lieu, aboutissant à l'instabilité du sol.

III.2.2 Choix et préparation des substrats

Choix du substrat

Le substrat à utiliser doit présenter des caractéristiques spécifiques. Il ne doit pas contaminer le film (par diffusion d'ions), et doit permettre une bonne adhérence du film. Sa température de ramollissement doit être supérieure à la température de traitement thermique final, et son coefficient de dilatation thermique doit être le plus proche possible de celui de la couche afin de limiter les effets de contraintes lors du recuit. L'ensemble couche-substrat étant utilisé comme guide d'onde, l'indice de réfraction du substrat doit être inférieur à celui de la couche.

Pour toutes ces raisons, nous avons choisi d'effectuer nos dépôts sur des substrats amorphes et transparents de ®pyrex. Il s'agit d'un verre particulier d'indice optique 1,472 à la

longueur d'onde 632,8 nm. Sa température de ramollissement se situe vers 650°C. Son coût est relativement peu élevé [4].

Préparation du substrat

Les substrats utilisés sont des lames rectangulaires d'environ 70mm/25mm de 2 mm d'épaisseur. Cette géométrie est bien adaptée au dépôt par trempage dans la solution de précurseurs. L'état de surface est primordial car il conditionne la qualité du dépôt. Les substrats doivent être dépourvus de graisse et de rayure pour assurer une épaisseur uniforme de la couche déposée. En conséquence, un nettoyage est nécessaire pour garantir la parfaite adhérence des couches déposées. Une procédure de lavage bien adaptée est divisée en trois étapes :

- 1- Bain ultrason avec acétone pendant 10 mn.
- 2- Séchage à l'abri de la poussière.
- 3- Tirage avec papier optique à l'aide d'isopropanol, pour éliminer les poussières résiduelles et préparer le dépôt de la couche.

III.2.3 Elaboration des couches minces

III.2.3.1 Méthode de dépôt : Le Dip-Coating

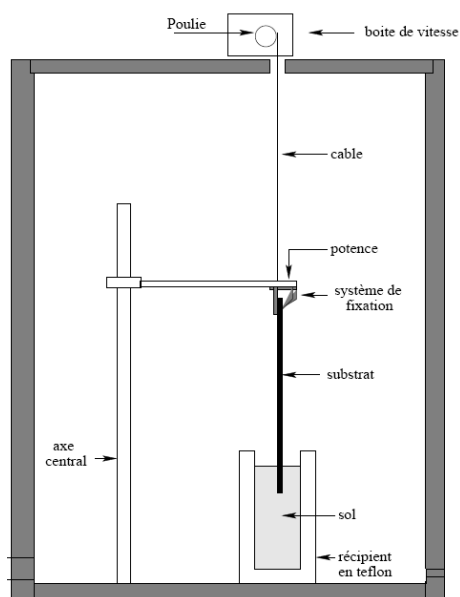


Figure III.1 : Dispositif expérimental de dip-coating

L'avantage et l'intérêt des dépôts de couches minces Sol-Gel sont détaillés dans plusieurs ouvrages [12-13]. Les méthodes les plus adaptées pour ces dépôts sont : le « spin-coating », le « drain-coating », et le « dip-coating ». Dans notre cas, Les films ont été déposés par la méthode de trempage-tirage appelée « dip-coating ». Elle est particulièrement bien adaptée à la réalisation des couches minces car elle permet le dépôt de films très homogènes sur des substrats de différentes tailles. De plus, cette technique est parfaitement maîtrisée au laboratoire dans le cas des couches optiquement guidantes. Elle permet de bien ajuster la microstructure (porosité, cristallinité,...) des dépôts et d'en contrôler l'épaisseur [5].

Le dispositif utilisé (Figure III.1) est composé d'un récipient spécial en téflon contenant la solution à déposer; le câble relié à un moteur est utilisé pour introduire le substrat dans la solution et le retirer à vitesse constante (cm/min). Le trempage et le tirage se font à l'intérieur d'une enceinte afin de limiter les contaminations par la poussière et de contrôler le taux d'humidité.

La bonne qualité des dépôts dépend de la régularité du moteur et de la stabilité du récipient car l'ensemble doit être dépourvu de toute vibration de façon à ce que la surface de la solution reste immobile durant le dépôt. La plus légère perturbation pendant cette étape va provoquer des stries horizontales sur le film liées à des microvagues au niveau du liquide.

Principe La physique du procédé de “dip-coating” a été largement étudiée par Brinker et Scherer [1]. La figure III.2 en rappelle les principaux aspects.

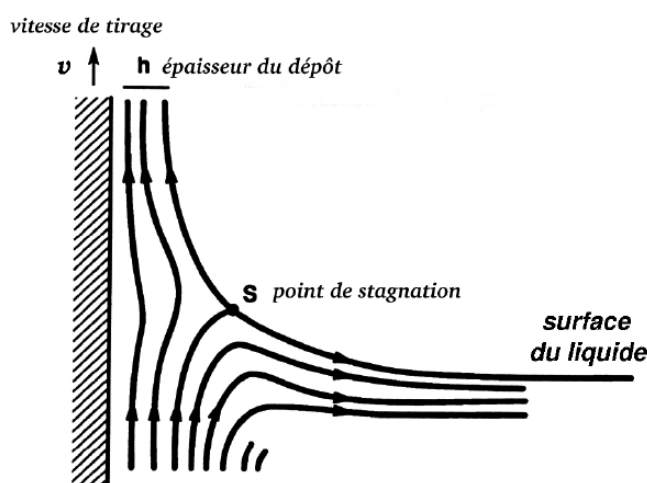


Figure III.2 : L'aspect physique du dépôt du film par 'dip-coating'.

Lors de son retrait, le substrat entraîne une partie du sol sous forme d'un film fluide qui se scinde en deux à l'approche du ménisque. La partie située au voisinage immédiat du

substrat l'accompagne dans son ascension, tandis que l'autre retourne dans le récipient. L'intersection du ménisque avec la surface séparant les deux parties définit une ligne de stagnation traduisant l'équilibre entre l'entraînement visqueux et la gravitation. La position de cette ligne détermine l'épaisseur du film déposé.

Les paramètres de dépôt Tout d'abord, pour permettre la propagation de la lumière dans le film, celui-ci doit être d'excellente qualité optique, i.e. exempt de toutes craquelures afin d'éviter les pertes par diffusion durant la propagation. Ensuite, pour mesurer les paramètres optogéométriques (indice de réfraction et épaisseur), il faut que l'indice du film soit supérieur à celui du substrat, et l'épaisseur suffisante pour permettre la propagation d'au moins deux modes. Pour assurer cet objectif, certaines conditions sont imposées.

1- Concentration du sol : la concentration du sol en précurseur influe beaucoup sur sa viscosité. Une viscosité élevée entraîne la formation des films épais, délicats à sécher et à traiter thermiquement. Cependant, une diminution de la concentration dans le sol se traduit par une diminution de l'indice de réfraction du film déposé ce qui rend impossible toute mesure des paramètres optogéométriques des films par la spectroscopie des lignes noires. Par suite, il faut donc chercher les bonnes conditions de concentration optimale pour la solution initiale.

2- La vitesse du tirage : Brinkler *et al* [1] et Scriven [14] ont mené une étude détaillée des facteurs influençant l'épaisseur du dépôt. D'une manière générale, et en première approximation, l'épaisseur du dépôt liquide est liée à la viscosité et à la densité de la solution par la relation suivante :

$$\text{épaisseur} \propto \left[\frac{\text{viscosité} \times \text{vitesse de tirage}}{\text{densité}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.6})$$

Si la viscosité et la densité du sol restent constantes au cours du tirage, l'épaisseur déposée peut être considérée proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de tirage.

Mise au point du protocole de dépôt La solution préparée est placée dans un récipient en téflon de contenance 10 mL environ. Ce récipient présente l'avantage d'éviter d'une part la fixation du sol sur ses parois, et d'autre part une éventuelle interaction chimique. La lame de pyrex est ensuite introduite dans la solution à vitesse constante (4 cm/mn pour le sol de TiO₂).

Une fois le substrat immergé, on le laisse 30 secondes afin de stabiliser la surface du sol. Cette précaution évite la formation de stries lors du tirage engendrées par le liquide en mouvement (vaguelettes). Après cette attente, le substrat est retiré à la même vitesse.

Le film se forme par évaporation rapide des solvants lors de son retrait. Cette évaporation entraîne la densification partielle de la couche formée. Ainsi les interactions entre les différentes molécules présentes sont favorisées, ce qui déclenche les réactions chimiques de polymérisation du sol et entraîne sa gélification. A ce stade, la couche possède un fort taux de porosité et des constituants organiques résiduels. On procède alors à leurs éliminations par traitement thermique sous air.

III.2.4 Traitements thermiques

Cette étape stabilise la couche par élimination des composés organiques, densification du gel et fixation de l'état de cristallisation. Le traitement thermique s'effectue en deux étapes :

Un premier séchage qui correspond à la suppression des solvants les plus volatils contenus dans les pores. On chauffe l'échantillon pendant une dizaine de minutes à 100°C dans un four. La préparation de films d'épaisseurs supérieures à 60 nm, nécessite la réalisation d'un dépôt multicouche. Pour cela, il faut effectuer un traitement thermique entre chaque nouveau dépôt afin d'assurer une bonne densification de l'ensemble des couches du film. Ce traitement de plus longue durée est réalisé dans un four tubulaire en silice à la température 200°C pendant 30 mn. Dans le cas du TiO_2 , quatre couches successives ont été déposées afin d'obtenir une épaisseur suffisante permettant les mesures des paramètres optogéométriques par la spectroscopie des lignes noires que nous présenterons dans la partie suivante.

Un traitement thermique final réalisé à plus haute température pendant 2 heures est ensuite nécessaire à la cristallisation complète du matériau TiO_2 à la température désirée. De plus, il permet d'assurer un chauffage homogène de tout l'échantillon et d'éliminer les produits carbonés résiduels.

Ainsi un film d'épaisseur contrôlable est obtenu en superposant plusieurs couches plus fines, chacune des couches étant déposée et traitée dans les mêmes conditions thermiques.

III.3 Guide d'onde optique

Snitzer et Osterberg ont été les premiers à démontrer en 1961, la propagation discrète des modes dans des fibres optiques [15]. Ensuite, en 1963, des guides d'ondes planaires diélectriques ont été introduits dans des jonctions GaAs p-n [16-17]. L'étude des guides d'onde optique a connu de nombreuses avancées depuis ses débuts et continue de nos jours à être l'objet d'une intense activité de recherche. La multiplicité des paramètres, qui jouent sur l'efficacité du guide, fait que l'on peut sans cesse améliorer les performances de celui-ci. On peut par exemple choisir de modifier le trajet lumineux en choisissant un type de guide particulier qui permettra d'obtenir une dispersion modale moindre.

Le guide d'onde optique est généralement représenté par un milieu diélectrique d'indice donné permettant le confinement de la lumière. Ce milieu ayant une épaisseur réduite de quelques micromètres, est limité de part et d'autre par un substrat et un superstrat. Dans la plupart des cas, le superstrat est l'air.

Le guide d'onde plan peut posséder, selon la méthode de fabrication utilisée, différents types de profil d'indice. Mais pour une description de la théorie de propagation de la lumière dans un guide d'onde, on se limite aux guides d'onde plans asymétriques possédant un profil à saut d'indice [18].

III.3.1 Guide d'onde plan asymétrique à saut d'indice

Un tel guide est constitué d'une couche mince d'épaisseur h déposée sur un substrat dont l'environnement est l'air. L'indice moyen de la couche mince, n_g , est supérieur à celui du substrat, n_s , comme l'indique le profil d'indice de la figure suivante:

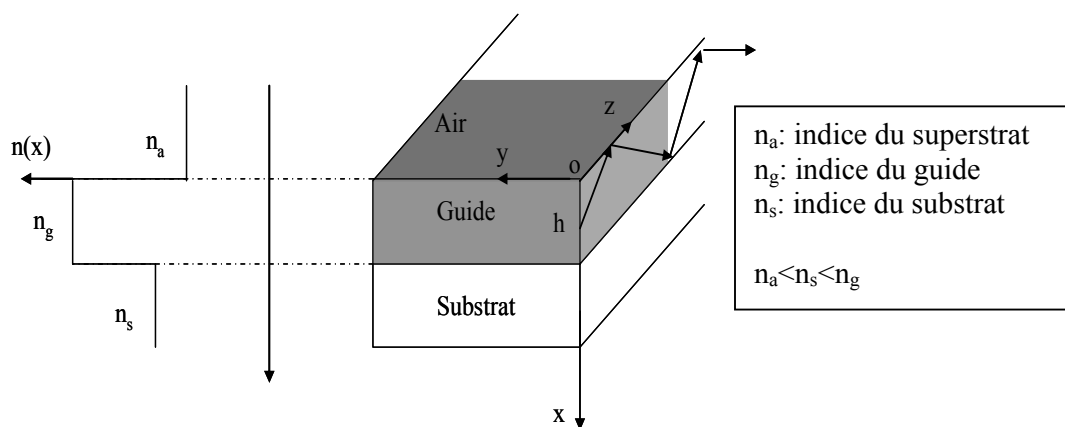


Figure III.3 : Représentation d'un guide plan asymétrique et son profil d'indice.

On considère un guide d'épaisseur constante où chaque région est isotrope. On abordera plus tard le cas pratique d'un guide d'onde anisotrope. Dans le cas idéal, l'onde électromagnétique se propage sans perte d'énergie. Le tenseur permittivité s'écrit alors pour le guide, le substrat et l'air de la façon suivante:

$$\epsilon_{g,s,a} = \begin{pmatrix} \epsilon_{g,s,a} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{g,s,a} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{g,s,a} \end{pmatrix} \quad (\text{III.7})$$

avec $\epsilon_g = n_g^2$, $\epsilon_s = n_s^2$, $\epsilon_a = n_a^2$.

Pour une direction de propagation Oz, les équations de Maxwell des ondes électromagnétiques $(\vec{E}, \vec{H})$ s'écrivent de la manière suivante:

$$\vec{E}(x, y, z) = \vec{E}(x) e^{j\beta z} \quad (\text{III.8})$$

$$\vec{H}(x, y, z) = \vec{H}(x) e^{j\beta z} \quad (\text{III.9})$$

Où β est la constante de propagation de l'onde.

La résolution de ces équations dans une telle structure montre que seuls deux types d'onde électromagnétique $(\vec{E}, \vec{H})$ peuvent exister :

- Les modes TE (Transverse électrique) qui possèdent trois composantes non nulles : E_y , H_x et H_z .
- Les modes TM (Transverse Magnétique) pour lesquels les composantes non nulles sont : H_y , E_x et E_z .

L'équation d'onde pour chacun de ces modes s'écrit:

$$\frac{d^2 E_y}{dx^2} + (k^2 n^2 - \beta^2) E_y = 0 \quad (\text{TE}) \quad (\text{III.10})$$

$$\frac{d^2 H_y}{dx^2} + (k^2 n^2 - \beta^2) H_y = 0 \quad (\text{TM}) \quad (\text{III.11})$$

$\beta = n_{\text{eff}}(\text{TE}, \text{TM})k$ est la constante de propagation du mode, k est le nombre d'onde ($k=2\pi/\lambda$, λ étant longueur d'onde) et n l'indice de réfraction du milieu considéré ($n = n_s, n_g$ ou 1).

Pour trouver une solution qui satisfait les conditions aux limites tout en conservant la nature exponentielle de la propagation de la lumière en dehors du guide, il faut tenir compte de la condition du guidage uniquement réalisable si :

$$n_g \geq n_{\text{eff}}(\text{TE}, \text{TM}) \geq n_s \quad (\text{III.12})$$

La résolution de l'équation d'onde montre que le champ a une répartition transverse oscillatoire dans la couche mince et évanescence ailleurs:

$$E_y(x) = A \exp(x\sqrt{\beta^2 - k^2 n_a^2}) \quad x \leq 0 \quad (\text{III.13})$$

$$E_y(x) = B \cos(x\sqrt{k^2 n_g^2 - \beta^2}) \quad 0 \leq x \leq h \quad (\text{III.14})$$

$$E_y(x) = C \exp(-(x-h)\sqrt{\beta^2 - k^2 n_s^2}) \quad x \geq h \quad (\text{III.15})$$

Pour déterminer la constante de propagation β , il faut appliquer les conditions aux limites aux interfaces, ce qui permet d'aboutir aux relations [19]:

$$h\sqrt{k^2 n_g^2 - \beta_{TE}^2} - \arctan\left[\sqrt{\frac{\beta_{TE}^2 - k^2 n_a^2}{k^2 n_g^2 - \beta_{TE}^2}}\right] - \arctan\left[\sqrt{\frac{\beta_{TE}^2 - k^2 n_s^2}{k^2 n_g^2 - \beta_{TE}^2}}\right] = m\pi \quad (\text{III.16})$$

$$h\sqrt{k^2 n_g^2 - \beta_{TM}^2} - \arctan\left[\frac{n_g^2}{n_a^2} \sqrt{\frac{\beta_{TM}^2 - k^2 n_a^2}{k^2 n_g^2 - \beta_{TM}^2}}\right] - \arctan\left[\frac{n_g^2}{n_s^2} \sqrt{\frac{\beta_{TM}^2 - k^2 n_s^2}{k^2 n_g^2 - \beta_{TM}^2}}\right] = m\pi \quad (\text{III.17})$$

h est l'épaisseur du guide, m est le numéro du mode et n_a est l'indice de l'air ($n_a = 1$). Les équations de propagation (III.16) et (III.17) représentent la relation entre les indices effectifs N et l'épaisseur du guide, vue que $N = \beta / k$.

Suivant l'épaisseur de la couche mince, un certain nombre de modes peut se propager. Si seul le couple des modes fondamentaux TE et TM existe, le guide est monomode. Par contre, si l'épaisseur est suffisante pour que plusieurs paires de modes se propagent, le guide est multimode.

III.3.2 Guide d'onde plan anisotropique

Dans le cas des guides d'onde magnéto-optiques, une anisotropie est créée et par suite une différence d'indice de réfraction est obtenue dépendant du mode de propagation TE ou TM (Figure III.4).

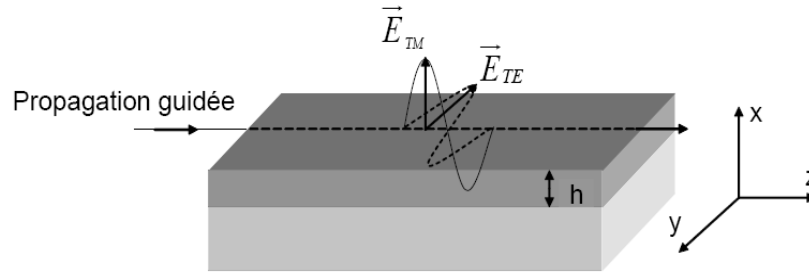


Figure III.4 : Représentation de la propagation guidée de l'onde. Deux modes de propagation possibles: TE et TM.

Les équations de propagation TE-TM (III.16) et (III.17) seront remplacées par les équations suivantes [20] :

$$h\sqrt{k^2 n_y^2 - \beta_{TE}^2} - \arctan\left[\frac{\beta_{TE}^2 - k^2 n_a^2}{k^2 n_y^2 - \beta_{TE}^2}\right] - \arctan\left[\frac{\beta_{TE}^2 - k^2 n_s^2}{k^2 n_y^2 - \beta_{TE}^2}\right] = m\pi \quad (III.18)$$

$$h\sqrt{k^2 n_x^2 - \beta_{TM}^2} - \arctan\left[\frac{n_x^2}{n_a^2} \sqrt{\frac{\beta_{TM}^2 - k^2 n_a^2}{k^2 n_x^2 - \beta_{TM}^2}}\right] - \arctan\left[\frac{n_x^2}{n_s^2} \sqrt{\frac{\beta_{TM}^2 - k^2 n_s^2}{k^2 n_x^2 - \beta_{TM}^2}}\right] = m\pi \quad (III.19)$$

Où n_y est l'indice de réfraction de la couche guidante lié au mode TE et n_x est celui lié au mode TM.

On introduit alors la notion de biréfringence modale :

$$\Delta\beta = \beta_{TE} - \beta_{TM} = \frac{2\pi}{\lambda} (N_{TE} - N_{TM}) . \quad (III.20)$$

Dans le cas où n_x est supérieur à n_y , β_{TM} est augmenté comparé à β_{TE} et le désaccord de phase $\Delta\beta$ est réduit. Dans le cas contraire, β_{TE} relié à n_y augmente et le désaccord de phase augmente d'ailleurs.

III.4 Propriétés des guides d'onde non dopés

III.4.1 Propriétés optogéométriques (épaisseur et indice de réfraction)

L'épaisseur et l'indice de réfraction des guides sol-gel de TiO_2 ont été déterminés par spectroscopie des lignes noires en utilisant un laser Hélium-Néon émettant à 543,5 nm. Les valeurs de l'épaisseur et de l'indice de réfraction en fonction de la température de recuit sont présentées dans le tableau III.1. L'incertitude sur les mesures est de 10^{-3} sur l'indice, et de l'ordre de 10 nm sur l'épaisseur [21]. Cependant, il convient de préciser que la résolution est basée sur l'hypothèse d'un guide plan isotrope à saut d'indice. Ainsi, toute déviance du guide expérimental, par rapport à ce modèle, risque d'entraîner des incohérences dans les résultats. Tout d'abord, nous remarquons l'absence du deuxième mode de propagation TE. Ce phénomène peut être interprété par la rugosité de la surface qui peut induire des pertes optiques en raison de phénomène de diffraction [22]. Les mesures de l'épaisseur et de l'indice de réfraction nécessitent la présence de deux modes de propagation TE et TM. Sinon, la résolution des équations III.18 et III.19 est impossible puisque ces deux paramètres sont couplés.

Température De recuit (°C)	Nombre De modes	TE		TM	
		Epaisseur (nm) ± 10	Indice ± 0,001	Epaisseur (nm) ± 10	Indice ± 0,001
Sans recuit	1TE&2TM	-	-	408	1,931
300	2TE&2TM	378	2,0136	394	2,021
500	1TE&2TM	-	-	274	2,102

Tableau III.1 : Epaisseur et indice de réfraction mesurés par spectroscopie des lignes noires à $\lambda=543,5$ nm en fonction de la température de recuit pour un guide d'onde de TiO₂ (4 couches déposées successivement).

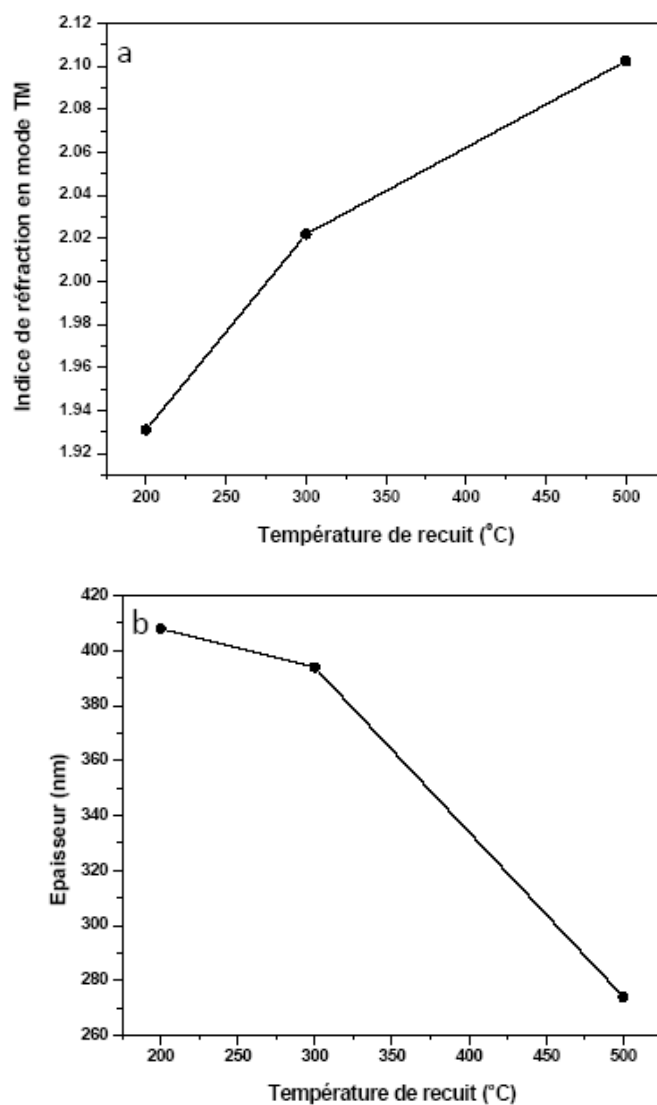


Figure III.5 : Variation de l'indice de réfraction (a) et de l'épaisseur (b) en mode de propagation TM à $\lambda=543,5$ nm d'un guide d'onde TiO₂ en fonction de la température de recuit (4 couches déposées).

Les mesures effectuées avec un prisme LaSF (Lanthanum SchwerFlint) à angle droit (indice de réfraction $n_p=2,0309$) qui est un type de verre optique particulier d'indice de densité et d'indice de réfraction élevés, ont montré un caractère monomode des guides d'onde de TiO_2 , vu que les couches déposées possèdent un indice de réfraction proche de celui du prisme. Ainsi, il a été indispensable d'utiliser un prisme en TiO_2 (Rutile) ayant des indices de réfraction TE et TM supérieurs à ceux de la couche déposée ($n_{\text{TE}}=2,95337$ et $n_{\text{TM}}=2,65478$).

Les lignes noires observées sur l'écran par spectroscopie des lignes noires sont fines. Elles mettent en évidence la bonne qualité du guide d'onde malgré les recuits et les dépôts successifs. La figure III.5 montre très clairement qu'au fur et à mesure des recuits, l'indice de réfraction augmente régulièrement tandis que l'épaisseur diminue, traduisant ainsi une densification et une cristallisation progressive des films. À la température 500 °C, on observe une décroissance rapide de l'épaisseur et une augmentation significative de l'indice de réfraction. Ce phénomène peut être interprété par le fait qu'à cette température la phase cristalline anatase devient prépondérante, ce qui explique la densification du matériau traduite par l'augmentation de l'indice de réfraction.

III.4.2 Propriétés structurales (DRX)

Le comportement structural des guides d'onde sol-gel TiO_2 en fonction du traitement thermique a été analysé par diffraction des rayons X en incidence rasante. En configuration normale $\theta/2\theta$, le spectre ne présente que la diffraction du substrat (le pyrex). Dans ce cas, une bande large centrée vers $2\theta=22^\circ$ est observée. Cette bande correspond à la silice amorphe. C'est pour cette raison, que nous avons utilisé l'analyse en incidence rasante, en optimisant l'angle d'incidence pour minimiser au maximum la diffraction au niveau substrat: l'angle d'incidence choisi est de 2° .

Normalement, les couches minces de TiO_2 sont amorphes pour des températures de recuit inférieures à 400°C [23]. Dans notre cas, les échantillons ont subi un traitement thermique pendant 2 h à la température 300°C et 500 °C. La figure III.6 montre bien les pics de diffraction correspondant à la phase anatase du TiO_2 (annexe 7) (échantillon recuit 500 °C). De plus, l'intensité élevée des pics et leurs faibles largeurs à mi-hauteur met en évidence la bonne cristallinité de l'échantillon.

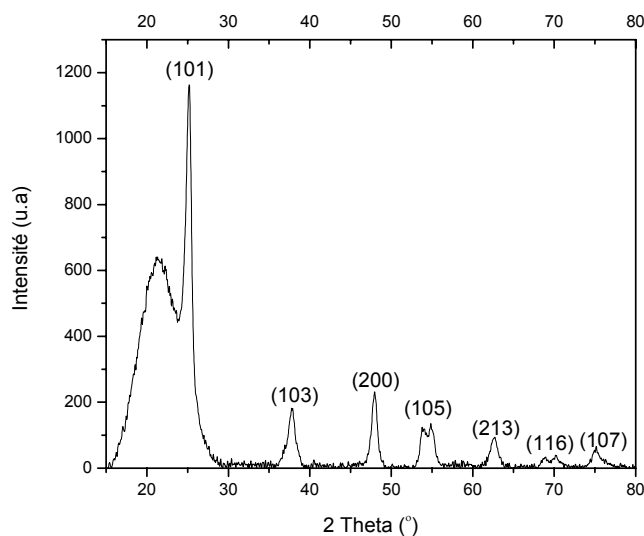


Figure III.6 : Spectre de diffraction des rayons X sous incidence rasante (2°) du guide d'onde de TiO_2 après recuit à 500°C (4 couches successivement déposées et recuits à 200°C pour 30 mn).

III.5 Dopage du sol à l'aide de nanoparticules magnétiques

Le protocole de synthèse du sol de TiO_2 a été décrit dans le paragraphe précédent. Il convient maintenant de doper cette solution afin de conférer aux couches minces oxydes des propriétés magnéto-optiques. Le dopage par des nanoparticules magnétiques se fait par l'intermédiaire d'un liquide porteur qui est introduit directement dans le sol durant la dernière étape de dilution. Ainsi, les nanoparticules magnétiques sont dispersées par ultrasons dans 6 mL de méthanol pendant une heure. Ce mélange maintenant homogène est ajouté soigneusement goutte à goutte au sol initial constitué du précurseur (isopropoxide de titane), de l'acide acétique et de l'isopropanol. Chaque ajout de goutte est suivi d'une ou deux minutes d'agitation magnétique, pour assurer sa bonne dispersion. On définit le taux de dopage mis en jeu par le rapport molaire $\frac{n_{\text{Fe}}}{n_{\text{Ti}}}$. n_{Ti} est calculé à partir de la masse molaire, la

masse volumique et le volume introduit de l'isopropoxide de titane. Dans le cas des particules hématite-goethite, vu que le pourcentage en hématite-goethite n'est pas initialement connu, n_{Fe} est calculé à partir de l'approximation suivante : le nombre de mol de particules récupérées à la fin de la synthèse correspond au nombre de mol initial de Fe introduit à partir des précurseurs. Dans le cas des particules sphériques de magnétite, le nombre de mol de Fe mis en jeu est calculé à partir de la masse molaire et de la masse des particules récupérées.

La stabilité et la fabrication du liquide porteur jouent un rôle primordial dans la bonne dispersion des nanoparticules dans le sol lors de l'étape de dopage. Ainsi, nous allons présenter, dans la partie ci-dessous, les nanoparticules magnétiques et leur dispersion dans un liquide porteur pour former un liquide magnétique.

III.5.1 Nanoparticules magnétiques

Comme leur nom l'indique, les nanoparticules magnétiques sont des particules constituées d'un matériau magnétique d'une taille nanométrique. Dans cette catégorie, plusieurs types de matériaux ont déjà été synthétisés : ferrite de cobalt [24], Magnétite (Fe_3O_4) [25], Maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [26], Hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [27].

Les nanoparticules magnétiques peuvent être dispersées dans différents milieux : liquide, gel, solide [28]. Normalement, elles sont stabilisées dans un liquide porteur. Les particules magnétiques, avec leurs différentes géométries, peuvent être considérées comme de minuscules aimants permanents. Lors de l'application d'un champ magnétique, ceux-ci ont tendance à s'aligner le long des lignes de champ, ce qui confère au liquide porteur de propriétés intéressantes et de natures différentes : magnétiques [29], optiques [30] et mécaniques [31].

III.5.1.1 Caractéristiques des nanoparticules magnétiques

En général, il est difficile d'obtenir des particules identiques en forme et en taille. Or les propriétés optiques et magnétiques dépendent fortement de ces paramètres. Pour comprendre d'une façon simple le comportement d'une particule magnétique en présence d'un champ magnétique, nous allons considérer le cas d'une particule ayant la forme ellipsoïdale.

La présence d'ions magnétiques dans le matériau résulte en l'apparition d'un moment magnétique global $\vec{\mu}$. A cause de l'anisotropie des énergies magnétiques de la particule, ce moment magnétique $\vec{\mu}$ possède un axe de facile aimantation représenté par le vecteur $\vec{n}$. La figure III.7 représente une nanoparticule magnétique. Selon l'amplitude de l'énergie d'anisotropie magnétique, le moment magnétique est plus ou moins lié à cet axe de facile aimantation. On parle de dipôle rigide en cas de forte anisotropie, et de dipôle mou dans le cas contraire.

En présence d'un champ magnétique externe, le moment magnétique $\vec{\mu}$ va s'orienter dans la direction de ce champ. Puis selon la vigueur du lien précédent et du milieu

environnant, la particule va s'orienter de façon à réaligner la direction de facile aimantation $\vec{n}$ avec celle du moment $\vec{\mu}$.

De plus, la nanoparticule présente une anisotropie optique uniaxe confondue avec la direction $\vec{n}$. La forme ellipsoïdale donnée sur la figure III.7 est une manière de représenter cette anisotropie qui résulte en une différence d'indice de réfraction dépendant de l'orientation de l'onde: $n_x > n_y = n_z$. L'orientation dans l'espace des axes optiques des nanoparticules et de leur moment magnétique sous l'influence d'un champ magnétique appliqué génère des effets magnéto-optiques très intéressants [32].

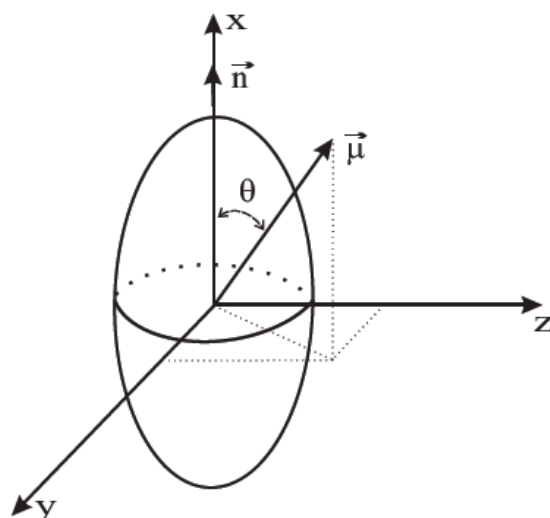


Figure III.7 : Représentation d'une nanoparticule magnétique possédant une anisotropie linéaire $\vec{n}$ et un moment magnétique $\vec{\mu}$.

Les nanoparticules et leurs axes d'anisotropie associés peuvent se mouvoir librement sous l'effet de l'agitation thermique. Dans le cas où elles sont piégées au sein de la matrice sol-gel, leurs axes optiques sont figés. Cependant, leurs moments magnétiques peuvent toujours s'orienter sous l'influence d'un champ magnétique. L'utilisation de nanoparticules magnétiques de grands rapports d'aspect (>10), comme dans le cas des nanobâtonnets et des nanofils, permet de faciliter leur orientation et augmenter considérablement l'anisotropie sous l'influence d'un champ magnétique.

III.6 Propriétés des guides d'onde dopés

III.6.1 Propriétés optogéométriques (épaisseur et indice de réfraction)

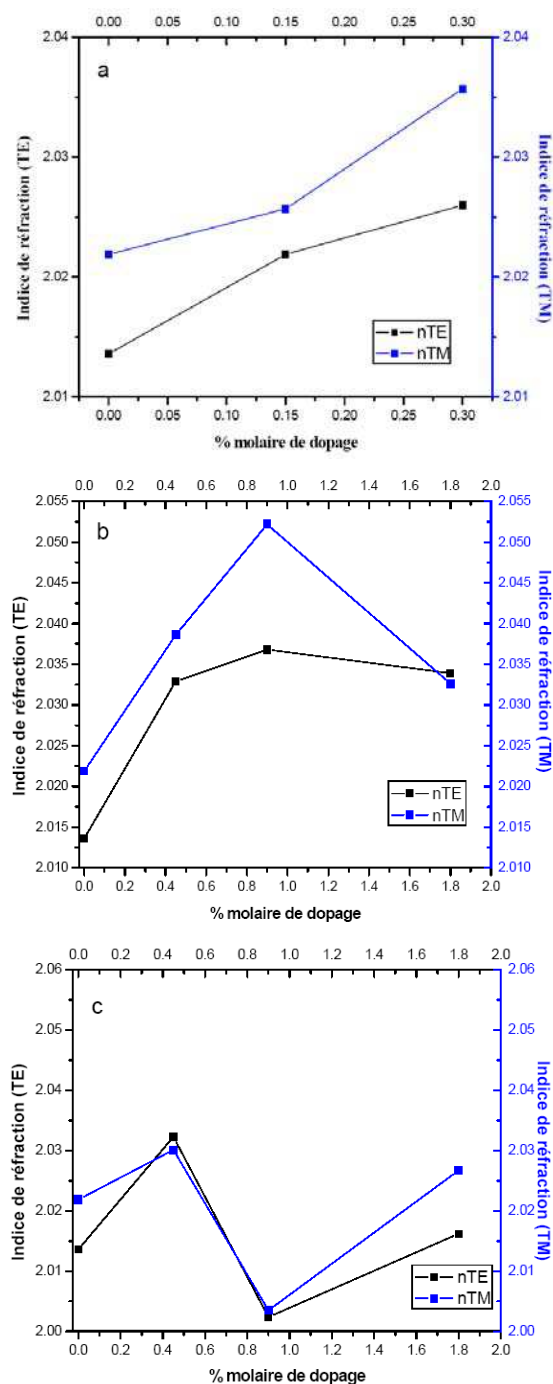


Figure III.8 : Variation en fonction du taux de dopage (n_{Fe}/n_{Ti}) dans le sol de l'indice de réfraction en mode TE et en mode TM de 4 couches de TiO_2 déposées successivement (recuit 300 °C) et dopées par (a) des particules aléatoires d'hématite-goethite ; (b) des particules sphériques de magnétite (~4,7 nm) (CE B); (c) des particules sphériques de magnétite (~8,3 nm) (CE A).

Vu que les couches minces ont été dopées par plusieurs types de nanostructures, leurs propriétés optogéométriques vont ainsi être très différentes d'une forme à l'autre. La figure III.8 présente la variation de l'indice de réfraction en mode TM et en mode TE en fonction du taux de dopage (n_{Fe}/n_{Ti}), correspondant aux 4 couches minces de TiO_2 déposées successivement et dopées par les différents types de particules :

1- Particules de formes inhomogènes d'hématite et d'hématite-goethite : dans le chapitre II, nous avons présenté la synthèse des nanonorods d'hématite-goethite dispersés dans une phase aqueuse acide. La récupération de ces particules de la solution a en effet induit une perte de leur morphologie. Malgré ceci, nous avons pu doper les couches sol-gel de TiO_2 à l'aide de ces nanostructures afin d'étudier l'effet du dopage sur les propriétés optogéométriques des couches minces.

2- Particules sphériques de magnétite de taille $\sim 8,3$ nm (CE A) et $\sim 4,7$ nm (CE B).

A partir de ces graphes, on peut conclure les points suivants :

- Le dopage à l'aide de particules aux géométries inhomogènes d'hématite-goethite et des particules sphériques de magnétite ($\sim 4,7$ nm) (CE B) a induit une augmentation de l'indice de réfraction pour les deux modes de propagation TE et TM en comparaison des couches non-dopées (figure II.8 (a) et figure III.8 (b)). Une anomalie est observée pour un taux de dopage de 0,9 % en particules sphériques de magnétite de taille $\sim 8,3$ nm (figure III.8 (c)). En fait pour ce taux de dopage, on remarque une diminution des valeurs des indices par rapport aux échantillons non dopés. Ceci peut être lié à la présence de défauts observables à la surface de la couche mince et par suite le couplage au niveau de l'interface prisme-couche mince est affecté négativement.
- A l'œil nu, on peut facilement remarquer la stabilité du sol contenant les particules de magnétite de taille $\sim 4,7$ nm. La dispersion de ces particules est beaucoup plus facile par rapport à la dispersion des particules de tailles plus grandes. La dispersion des particules de taille $\sim 8,3$ nm dans le sol est moins bonne que celle des particules de taille $\sim 4,7$ nm. A l'œil nu, on remarque une précipitation des particules au fond du téflon. Ainsi, les couches tirées à partir d'un sol plus stable ont une probabilité plus élevée de renfermer des particules de taille $\sim 4,7$ nm. Ce phénomène est mis en évidence à partir des valeurs des indices de réfraction en mode TE et TM des échantillons dopés par les particules de taille $\sim 4,7$ nm qui sont relativement supérieures à celles correspondant à l'autre type de dopage (figure III.8 (b) et III.8 (c)).

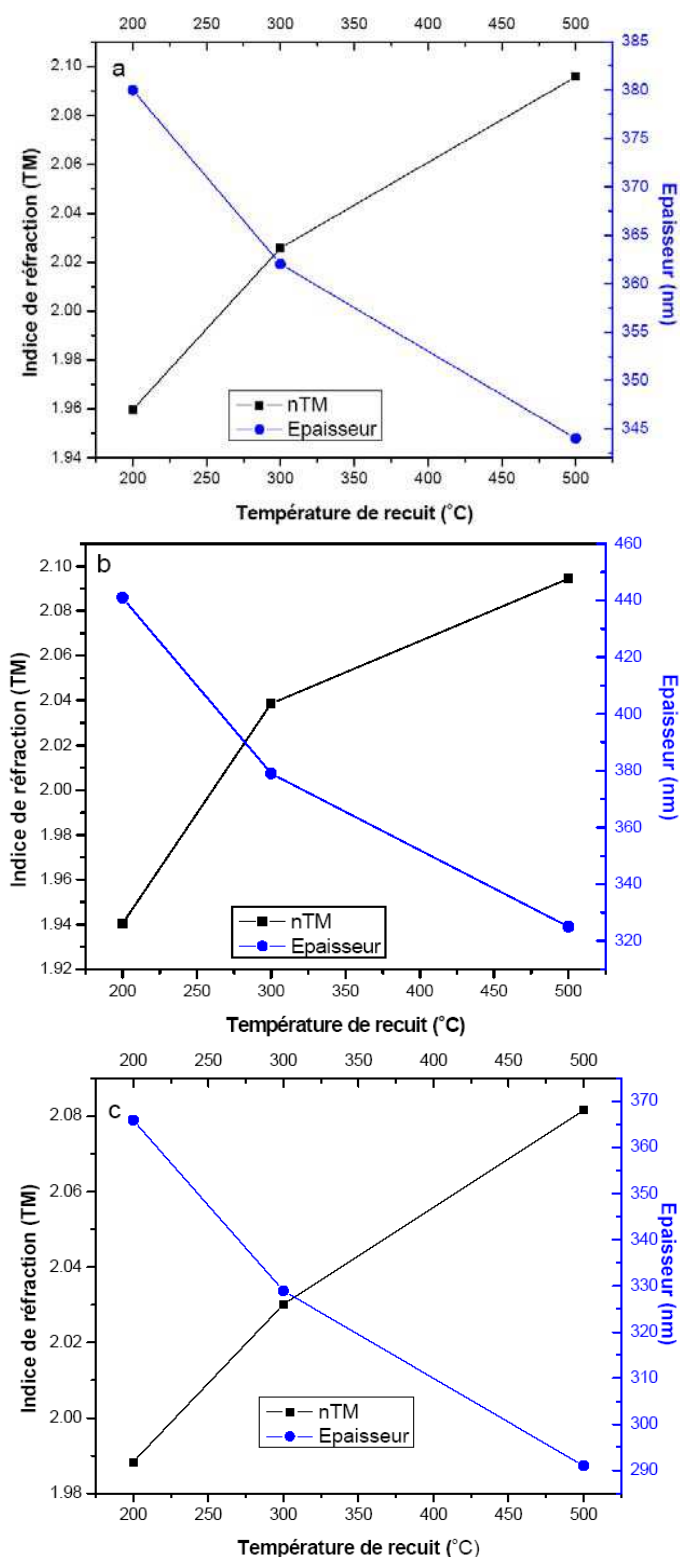


Figure III.9 : Variation de l'épaisseur et de l'indice de réfraction en mode de propagation TM à $\lambda=543,5$ nm d'un guide d'onde TiO₂ dopé par (a) des particules aléatoires d'hématite-goethite (taux de dopage=0,15%) ; (b) des particules sphériques de magnétite (~4,7 nm) (CE B) (taux de dopage=0,4%) ; (c) des particules sphériques de magnétite (~8,3 nm) (CE A) (taux de dopage =0,4%), en fonction de la température de recuit (4 couches déposées).

L'étude de la variation des paramètres optogéométriques en fonction de la température du traitement thermique, est présentée sur la figure III.9. Un comportement analogue à celui des couches non dopées est observé pour tout type de dopage: l'indice de réfraction augmente avec la température de recuit tandis que l'épaisseur diminue. Ceci met en évidence la densification et la cristallisation des couches Sol-Gel discutées précédemment.

III.6.1.1 Qualité optique des couches minces magnéto-optiques

La spectroscopie M-lines permet donc de donner une idée claire sur la qualité optique des couches minces déposées. En réalité, la coupure visualisée sur l'écran en mode TM et en mode TE, qui correspond à la propagation du faisceau laser dans le substrat permet de vérifier ceci. L'angle d'incidence i_m (chapitre I, figure I.7) correspondant à la coupure dans un mode donné (TE ou TM) permet de calculer l'indice de réfraction du substrat et le comparer à l'indice réel. Lors de la propagation de la lumière dans le substrat l'indice effectif N_m devient à peu près égal à l'indice du substrat en raison de son épaisseur importante. Ainsi, à partir de l'équation I.16 nous avons pu calculer pour un guide d'onde TiO_2 dopé par des particules sphériques de magnétite de taille $\sim 4,7$ nm et traité à 300°C l'indice du substrat Pyrex. L'angle d'incidence correspondant à la coupure en mode TM étant égal à $-29,445^\circ$, on retrouve la valeur 1,47 de l'indice de réfraction du substrat pyrex. En conséquence, les échantillons préparés dopés ou non présentent une très bonne qualité optique au niveau de l'interface couche déposée-substrat.

III.7 Elaboration des couches de carbure de fer et d'oxyde de fer par la technique dip-coating

La solution à base d'acétate de fer (chapitre II) qui a servi pour la réalisation des nanofibres par la technique d'électrospinning, a été testée pour préparer des couches minces par la technique de dip-coating. L'originalité de ce travail vient du fait qu'à partir d'une même solution, on a réussi à élaborer des nanostructures magnétiques à une dimension et à deux dimensions.

III.7.1 Préparation des échantillons

Préparation de la solution

Le sol est réalisé à température ambiante, sous forte agitation, par mélange de 1,66 g d'acétate de fer II (95%, Acros organics), de 5 ml d'acide acétique et de 35 ml d'une solution

7% PVP dans l'éthanol (pourcentage massique dans la proportion 7 g de PVP pour 100 g d'éthanol). L'agitation magnétique est maintenue pendant 4 heures. Le mélange obtenu est de couleur rouge foncé.



Figure III.10 : Photo d'un seul dépôt effectué à la vitesse de tirage 4 cm/min puis séché pendant 10 mn à la température 100°C environ (Echantillon 1).

Tout d'abord, le substrat (pyrex) est nettoyé avec du détergent et rincé avec de l'eau déionisée. Une fois séché, on réalise avant le dépôt 3 tirages successifs avec un papier optique à l'éthanol pour éliminer les poussières résiduelles. Ensuite, la solution est placée dans un récipient en téflon. La lame de pyrex est introduite dans la solution à vitesse constante de 4 cm/min, puis retirée à la même vitesse. Comme l'éthanol est un solvant très volatil, son évaporation entraîne le rapprochement des espèces constituant le précurseur, augmentant ainsi les cinétiques de polymérisation. Pour accélérer l'évaporation des solvants, un séchage du film est effectué à 100°C environ pendant une dizaine de minutes à l'abri de la poussière. Plusieurs couches successives ont été déposées en effectuant un traitement thermique entre chaque nouveau dépôt.

Le recuit est ensuite réalisé suivant deux stratégies :

- Sous une atmosphère d'hydrogène dilué dans l'argon (95% Ar / 5% H₂) dans un four tubulaire pendant 4 heures (vitesse de montée en température=3°C /min) à la température 350°C (échantillon 2) et 500°C (échantillon 3).
- Sous air dans un four à moufle pendant 4h (vitesse de montée en température=3°C /min) à la température 400°C (échantillon 4) et 500°C (échantillon 5).

Les échantillons obtenus suite à un traitement thermique sous une atmosphère d'hydrogène dilué dans l'argon sont très réfléchissants et présentent une couleur noire. Leur

surface est homogène et dépourvue de craquelures. L'échantillon recuit à 350°C est plus foncé que celui traité à 500°C. Ceci peut être expliqué par la présence de résidus carbonés plus importante à la température 350°C (figure III.11). Comme ces matériaux élaborés contiennent nécessairement du fer, nous avons vérifié leur comportement magnétique en approchant un aimant.

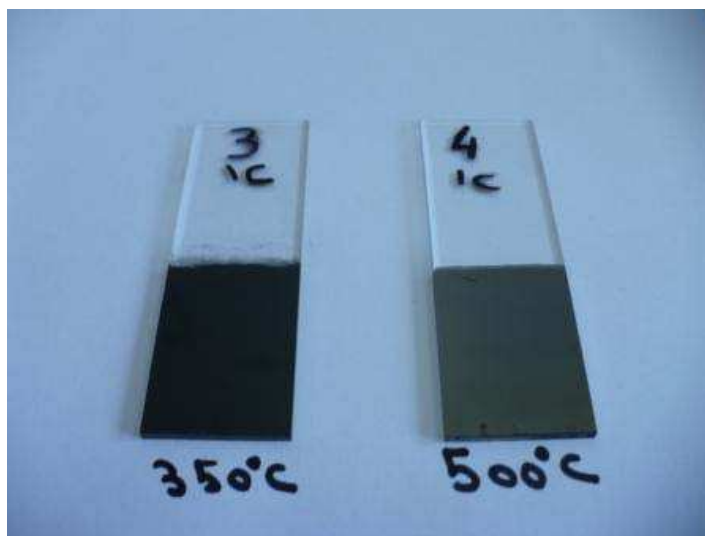


Figure III.11 : Photos d'une seule couche déposée sur le pyrex à la vitesse de tirage 4 cm/min puis séché pendant 10 mn à la température 100°C environ. Un traitement thermique final à 350°C et 500°C est effectué sous une atmosphère d'argon hydrogéné.

III.7.2 Quelques propriétés caractéristiques

Afin de pouvoir effectuer une étude par microscopie électronique en transmission de l'échantillon 2, une petite partie de la couche déposée a été enlevé par grattage et dispersée dans l'éthanol. La solution est ensuite passée aux ultrasons. L'image obtenue en MET en mode haute résolution nous permet de déterminer la phase cristalline du matériau. La figure III.12 met en évidence la présence de petits cristaux Fe_3C dispersés dans une matrice de graphite. Les plans cristallins (121), (112) et (022) correspondant à la phase orthorhombique de Fe_3C (groupe d'espace Pbnm E, JCPDS n°00-003-0989, annexe 8) sont représentés sur cette image. Comme dans le cas des nanofibres fabriquées dans les mêmes conditions, ces nanoparticules sont bien entourées par des plans de graphites concentriques. En conséquence, la réduction sous une atmosphère d'hydrogène d'une couche mince contenant de l'acétate de fer II, de l'acide acétique et du PVP est responsable de la formation d'une couche polycristalline Fe_3C dont les nanoparticules sont entourées par du graphite. Ainsi, comme

dans le cas des nanofibres FeAc_2/PVP , le traitement thermique sous hydrogène dilué dans l'argon mène à la formation de la cémentite Fe_3C .

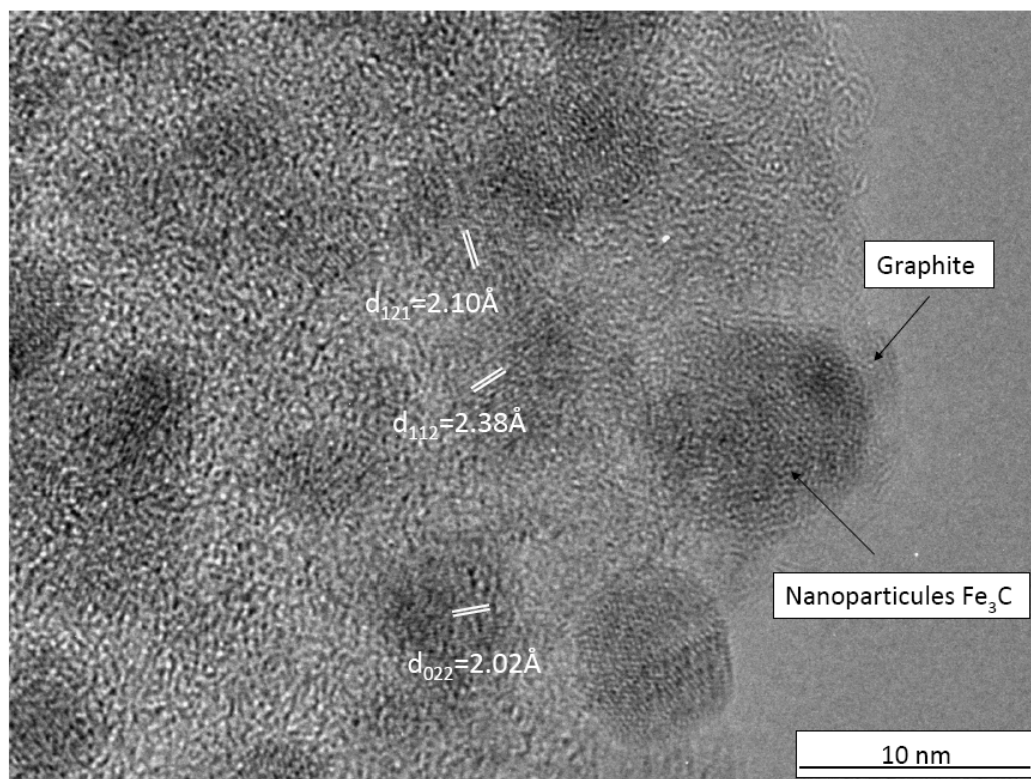


Figure III.12 : Image obtenue en microscopie électronique en transmission en mode haute résolution correspondant à l'échantillon 2 (une couche traitée à 350°C pendant 4 heures sous une atmosphère d'argon hydrogéné (95% Ar / 5% H_2)).

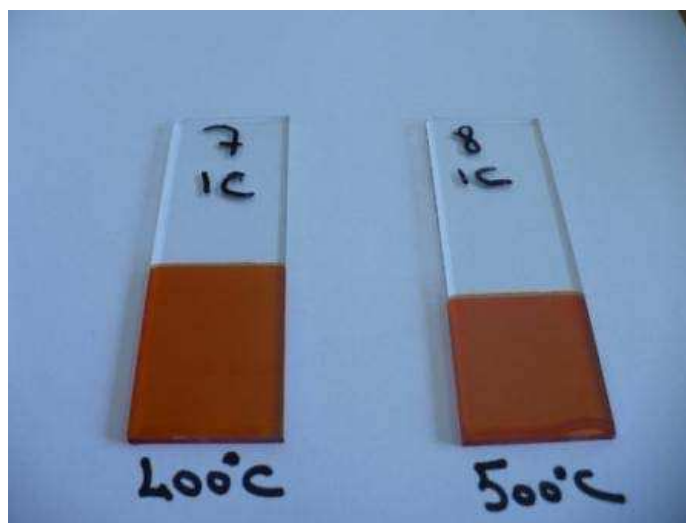


Figure III.13 : Photos d'une seule couche déposée sur le pyrex à la vitesse de tirage 4 cm/min puis séché pendant 10 mn à la température 100°C environ. Un traitement thermique final à 350°C et 500°C est effectué sous air.

Les échantillons recuits sous air présentent quant à eux une couleur rouge orangée très intense comme le montre la figure III.13. L'échantillon recuit à 500°C est plus rouge que celui recuit à 400°C en raison d'une meilleure cristallisation de la phase hématite.

Pour les échantillons recuits sous air, nous nous contenterons de présenter les propriétés optiques d'absorption de l'échantillon 1 (une seule couche déposée sans recuit thermique ultérieur), de l'échantillon 4 (une seule couche déposée recuite thermiquement sous air à la température 400°C pendant 4h), et de l'échantillon 5 (une seule couche déposée recuite thermiquement sous air à la température 400°C pendant 5h). Des analyses plus avancées comportant l'étude de leurs propriétés magnétiques et structurales sont actuellement en cours.

Dans notre étude, les propriétés optiques des échantillons préparés ont été réalisées par spectroscopie UV-visible. L'appareil utilisé est un PERKIN ELMER LAMBDA 900 avec les paramètres suivants : Temps d'intégration de 0,20 s, intervalle de mesure de 1 nm, résolution de 1 nm, diaphragme de 2 nm. La courbe d'absorption (figure II.14) correspond aux échantillons 1, 4 et 5.

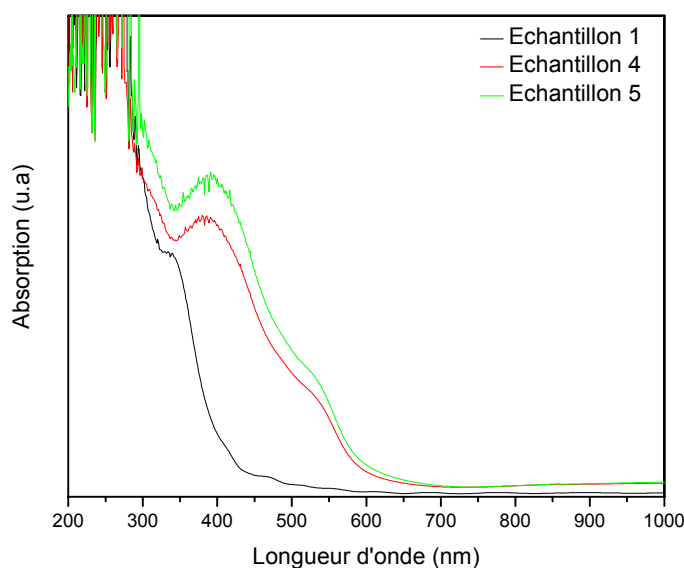


Figure III.14 : Spectres d'absorption pour les échantillons 1, 4 et 5. Une saturation est observée pour une longueur d'onde inférieure à 300 nm. Le pic à la position 390 nm environ est lié à la présence des nanoparticules d'hématite pour les échantillons recuits à 400°C et 500°C respectivement.

Pour les échantillons 4 et 5 un pic autour de 390 nm est observé. Il peut être attribué aux nanoparticules d'hématite [33]. Pour une longueur d'onde inférieure à 300 nm, les 3 échantillons exhibent une forte absorption qui explique la saturation observée. Les nanomatériaux à base d'hématite ont été largement utilisés comme absorbants dans l'ultraviolet. Leur large domaine d'absorption dans cette région est dû à la transmission d'électron de la liaison Fe-O [34].

III.8 Conclusion

Ce chapitre était consacré à la présentation de la procédure d'élaboration des nanostructures à deux dimensions magnétiques, notamment les guides d'onde magnéto-optiques. Dans un premier temps, nous avons décrit les différentes étapes de la réalisation des guides d'onde de TiO_2 sans dopage par voie sol-gel. Les diverses réactions chimiques menant à la formation d'une couche guidante de haute qualité, ainsi que les propriétés optogéométriques et structurales ont été détaillées. Une description des échantillons dopés par des nanostructures d'hématite-goethite et des nanoparticules sphériques de magnétite a ensuite été abordée. Les résultats de spectroscopie M-lines de ces échantillons nous ont permis de mesurer avec précision l'indice de réfraction et l'épaisseur des couches guidantes magnéto-optiques. L'évolution de ces paramètres en fonction du taux de dopage et de la température de traitement thermique a été également étudiée.

Dans la deuxième partie, nous avons présenté la procédure d'élaboration des échantillons Fe_3C et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ par la technique de dip-coating. Les couches de carbure de fer présentent un aspect métallique réfléchissant dépourvu de craquelures. Leur caractérisation par MET met en évidence leur structure cristalline à la température 350°C. Les couches d'hématite ont été caractérisées par spectroscopie UV-visible. La bande d'absorption qui met en évidence la présence des nanoparticules $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a été observée.

Ce chapitre nous a donc permis d'avoir une idée sur les potentialités des nanostructures magnétiques à 2 D. Des études avancées sur leurs propriétés structurales et magnétiques feront l'objet de futurs travaux.

Références

- [1] C.J. Brinker and G.W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, San Diego, 1990.
- [2] Alain C. Pierre, Introduction to Sol-Gel Processing. Kluwer Academic Publishers, Boston, 1998.
- [3] O. Lev, M. Tionsky, L. Rabinovich, V. Glezer, Anal. Chem., 67(1), (1995), p.22A.
- [4] A. Pillonnet. Etude structurale et optique de guides d'onde planaires d'alumine pure et dope (Chrome et europium) élaborés par voie Sol-Gel et par ablation laser. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon 1, Villeurbanne, 2002.
- [5] A. Brioude. Couches ultra minces d'oxydes préparées par voie Sol-Gel. Etude par Résonance de Plasmon de Surface. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon 1, Villeurbanne, 2001.
- [6] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Prog. Solid. St. Chem., 18, (1988), p.259.
- [7] L.G. Hubert-Pfalzgraf, New Journ. Chem, 11, (1987), p.663.
- [8] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, J. Non-Cryst.solid, 100, (1988), p.65.
- [9] I. Oja, A. Mere, M. Krunk, R. Nisumaa, C.-H. Solterbeck, M. Es-Souni, Thin Solid Films, 515, (2006), p.674.
- [10] L. Castañeda, J.C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J.M. Saniger, J.G. Bañuelos, Materials Chemistry and Physics, 77, (2002), p.938.
- [11] R. Mechiakh, F. Meriche, R. Kremer, R. Bensaha, B. Boudine, A. Boudrioua, Optical Materials, 30, (2007), p.645.
- [12] I.M. Thomas, Optical coating fabrication. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1994.
- [13] L. Klein, Sol-Gel technology for thin films, fibers performs, electronics and speciality shapes. Noyes publication, 1988.
- [14] L.E. Scriven, Mat. Res. Soc. Symp. Proc, 121, (1988), p.717.
- [15] E. Snitzer, H. Osterberg, J. Opt. Soc. Amer., 51, (1961), p. 499.
- [16] A. Yariv, R. C. C. Leite, Appl. Phys. Lett., 2, (1963), p.55.
- [17] W. L. Bond, B. G. Cohen, R. C. C. Leite, A. Yariv, Appl Phys Lett., 2, (1963), p.57.
- [18] H. F. Taylor et A. Yariv. Proceedings of the IEEE, 62, (1974), p.1044.
- [19] Kai Chang. Handbook of Microwave and optical components – Fiber and Electro-Optical Components. John Wiley and sons, 1991.
- [20] A. Hocini, T. Boumaza, M. Bouchemat, F. Royer, D. Jamon, J.J. Rousseau, Microelectronics Journal, 39, (2008), p.99.
- [21] F. Choueikani. Etude de potentialités de couches minces sol-gel dopées par des nanoparticules magnétiques pour la réalisation de composants magneto-optiques integres. Thèse de doctorat, Université Jean Monnet de Saint-Etienne, Saint-Etienne, 2008.
- [22] A. Roemer, E. Million, B. Vincent, A. Bourioua, O. Pons-Y-Moll, R.M. Defourneau, W. Seiler, J. Appl. Phys., 95(6), (2004), p.3041.
- [23] D.J. Kim, S.H. Hahn, S.H. Oh, E.J. Kim, Materials Letters, 57, (2002), p.355.
- [24] E. Tirosh, G. Shemer, G. Markovich, Chem. Mater., 18(2), (2006), p. 465.
- [25] S. Lian, Z. Kang, E. Wang, M. Jiang, C. Hu, L. Xu, Solid State Communications, 127 (2003), p.605.
- [26] H. Itoh, T. Sugimoto, Journal of Colloid and Interface Science, 265, (2003), p. 283.
- [27] B. Tang, G. Wang, L. Zhuo, J. Ge, L. Cui, Inorg. Chem., 45(13), (2006), p. 5196.

- [28] B. Berkovski, Magnetic fluids and applications handbook. Begell House Publishers, New York, 1996.
- [29] A. Siblani, J. Monin, G. Noyel, O. Brevet-Philibert, Meas. Sci. Technol., 3, (1992), p. 1068.
- [30] H. W. Davies, J. P. Llewellyn, J. Phys. D: Appl. Phys., 13, (1980) p. 2327.
- [31] M. Mizumoto, H. Inoue, J. Magn. Magn. Mater., 65, (1987), p. 385.
- [32] E. Hasmonay, E. Dubois, S. Neveu, J.C. Bacri, R. Perzynski, Europ. Phys. J. B, 21, (2001), p. 19.
- [33] J. Lian, X. Duan, J. Ma, P. Peng, T. Kim, W. Zheng, ACSNANO, 3(11), (2009), p.3749.
- [34] H.S. Zhou, A. Mito, D. Kundu, I. Honma, J. Sol_Gel Sci. Technol., 19, (2000), p.539.

CONCLUSION

Ce mémoire présente le travail de thèse consacré à la synthèse et à l'étude de nouvelles nanostructures magnétiques de différentes dimensions effectué au sein du Laboratoire Multimatériaux et Interfaces (LMI) de l'université Claude Bernard-Lyon 1 en cotutelle avec le Laboratoire (LPA) de La Faculté des Sciences –Section 2 de l'Université Libanaise à Beyrouth.

L'objectif principal a porté sur la préparation de nano-objets à base de fer et sur la connaissance de leurs propriétés structurales et morphologiques dans le but d'ouvrir de nouvelles voies dans les domaines de la nanotechnologie.

Deux méthodes de synthèse ont été adoptées pour l'élaboration de la majorité des échantillons: la voie sol-gel méthode de chimie douce dont le LMI a une excellente expertise et l'électrospinning nouvelle technique originale facile à mettre en oeuvre. Cette dernière nous a permis de préparer des nanofibres de grand rapport d'aspect et en grande quantité sans avoir le problème d'agrégation, qui est souvent rencontré dans les autres techniques de synthèse classiques. Cette technique récente nous a permis de préparer un grand nombre d'échantillons à base d'oxyde et de carbure de fer, de hautes qualités exhibant des propriétés structurales et magnétiques intéressantes. Les couches minces dopées à l'aide de nanoparticules magnétiques quant à elles ont été élaborées par voie sol-gel qui permet de réaliser des dépôts de bonne qualité optique sans recuit à haute température. Cette possibilité d'insérer des nanoparticules magnétiques au sein de la matrice sol-gel permet d'acquérir de nouvelles fonctionnalités magnéto-optiques.

La connaissance des propriétés structurales et magnétiques des matériaux synthétisés est importante pour une meilleure compréhension des propriétés intrinsèques de ces matériaux. Après la description des différentes étapes de l'élaboration de nanostructures 0D et 1D, nous avons détaillé la synthèse chimique des nanoparticules de magnétite Fe_3O_4 pour montrer d'une part, les effets de forme sur les propriétés magnétiques, largement étudiées dans la littérature, et pour définir d'autre part les paramètres qui contrôlent leur taille, leur morphologie et leur dispersion. Ensuite, nous avons présenté le protocole expérimental pour la synthèse de nanobâtonnets d'hématite-goethite sans agrégation en phase aqueuse ayant un pH acide.

Nous avons trouvé au cours de l'investigation structurale de ces nanostructures 0D et 1D, en particulier celles sphériques de magnétite, que plusieurs paramètres expérimentaux jouent un rôle important sur l'homogénéité et la dispersion du produit final. En optimisant les paramètres de synthèse, des nanoparticules sphériques Fe_3O_4 bien dispersées de taille moyenne 5,1 nm sont obtenues et pour les nano-bâtonnets d'hématite et d'hématite-goethite, nous avons mesuré un diamètre moyen de 10 nm et une longueur entre 50 et 200 nm. Leur stabilité électrostatique dans la solution rend difficile leur récupération et par suite, leur intégration dans des couches sol-gel demeure très complexe. La solution alternative choisie et de synthétiser ces nanostructures à 1D par la technique d'électrospinning.

A partir d'une solution polymère (PVP dans l'EtOH) à base d'acétate de fer, nous avons effectué une étude des nanofibres produites en fonction de plusieurs paramètres : atmosphère du traitement thermique (air ou hydrogène dilué dans l'argon), concentration de la solution (précurseur/polymère), température de recuit et type de traitement thermique (palier ou sans palier). Les résultats les plus importants obtenus:

- En variant la teneur de la solution initiale en acétate de fer, des nanotubes d'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dont les parois sont ajustables sont obtenus sous air à la température 550°C. Nous avons trouvé que l'épaisseur des parois dépend fortement de la concentration initiale de la solution. Par contre, sous une atmosphère hydrogène dilué dans l'argon (95% Ar/5% H_2) des nanofibres de carbure de fer Fe_3C sont obtenues à la température 350°C pour tous les rapports massiques FeAc_2/PVP mis en jeu.
- Sous une atmosphère hydrogène dilué dans l'argon, les nanofibres tendent à perdre leur morphologie et deviennent relativement courbées. Afin d'améliorer la morphologie des nanofibres, une étude en fonction du palier intermédiaire de recuit a été réalisée. On remarque que les nanofils traités tout d'abord à une température qui dépasse celle de la transition vitreuse du polymère conservent mieux leur morphologie.
- Une étude en fonction de la température du traitement thermique a été menée pour étudier son influence sur la structure et la morphologie des fibres. En utilisant les paramètres d'électrospinning suivant : $U=20$ KV, débit=0,3 ml/h, $d(\text{pointe-supp})=10$ cm, et en fixant le rapport massique $\text{FeAc}_2/\text{PVP}=0,87$, nous avons obtenu également une structure tubulaire sous air à la température 300°C, 400°C et 500°C. Ainsi, on peut conclure que la morphologie tubulaire des nanofibres FeAc_2/PVP traitées sous air est liée aux caractéristiques de la solution et semble indépendante des paramètres d'électrospinning. Egalement, pour le traitement thermique sous hydrogène dilué dans l'argon, une étude en fonction de la température a été menée. Des nanofibres de carbure de fer Fe_3C sont obtenus à la température 300°C, 400°C et

500°C. Cette phase orthorhombique ne semble pas évoluée en fonction du traitement thermique.

Une autre solution polymère (PVA dans l'eau) à base de nitrate de fer a été testée afin d'étudier l'effet du polymère de départ (masse moléculaire) et le milieu utilisé (alcool ou eau) sur la morphologie et la structure des nanofibres. Nous remarquons clairement l'apparition d'une nouvelle morphologie de type « Ruban ». Cette nouvelle forme est conservée quand la température et l'atmosphère (air ou hydrogène dilué dans l'argon) changent. Du point de vue structural, à part la phase hématite, une phase supplémentaire apparaît clairement à la température 500°C sous air mise en évidence par les spectres DRX et Raman. Cette phase est responsable du comportement magnétique de l'échantillon en présence d'un aimant. Comme les structures cristallines de la maghémite et la magnétite sont proches, il est difficile de les différencier en DRX et Raman. Ainsi, pour résoudre ce problème et comprendre plus le phénomène qui se passe, des études magnétiques (par SQUID) seront menées ultérieurement. Sous hydrogène dilué dans l'argon, la structure Fe_3C domine indépendamment de la température de traitement thermique.

Une étude des propriétés magnétiques effectuée sur les nanotubes d'hématite de différents diamètres a été menée à l'aide de la technique de caractérisation SQUID. Nous avons trouvé que les caractéristiques magnétiques (champ coercitif, aimantation rémanente) sont directement liées à la taille et à l'anisotropie des nanotubes. De plus, nous avons observé deux transitions magnétiques de Morin dont la température dépend fortement du diamètre des nanotubes.

Ensuite nous avons élaboré quelques nanostructures à deux dimensions magnétiques, notamment les guides d'onde magnéto-optiques. Nous avons montré que le dopage par des entités magnétiques a un effet direct sur les propriétés optogéométriques (indice de réfraction et épaisseur) des couches minces. Enfin nous avons élaboré des échantillons Fe_3C et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de bonnes qualités (dépourvus de craquelures) par la technique de dip-coating. Ces échantillons feront l'objet de futurs travaux.

En conclusion, nos travaux montrent la faisabilité de la réalisation des nanostructures de formes et de structures cristallines variables. Ils devront se poursuivre par la détermination des propriétés magnétiques des nanostructures synthétisées (SQUID pour les nanostructures 0D et 1D, Effet Kerr pour les couches minces magnétiques) et pour les nanostructures à base de carbure de fer, des caractérisations électriques seront menées sur ces échantillons.

ANNEXES

Annexe 1**Name and formula**

Reference code:	01-088-0315
Mineral name:	Magnetite, syn
ICSD name:	Iron Oxide
Empirical formula:	Fe ₃ O ₄
Chemical formula:	Fe ₃ O ₄

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fd-3m
Space group number:	227
a (Å):	8.3750
b (Å):	8.3750
c (Å):	8.3750
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Calculated density (g/cm ³):	5.24
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	587.43
Z:	8.00
RIR:	5.10

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Mineral Alloy, metal or intermetallic Corrosion Modelled additional pattern
Quality:	Calculated (C)

Comments

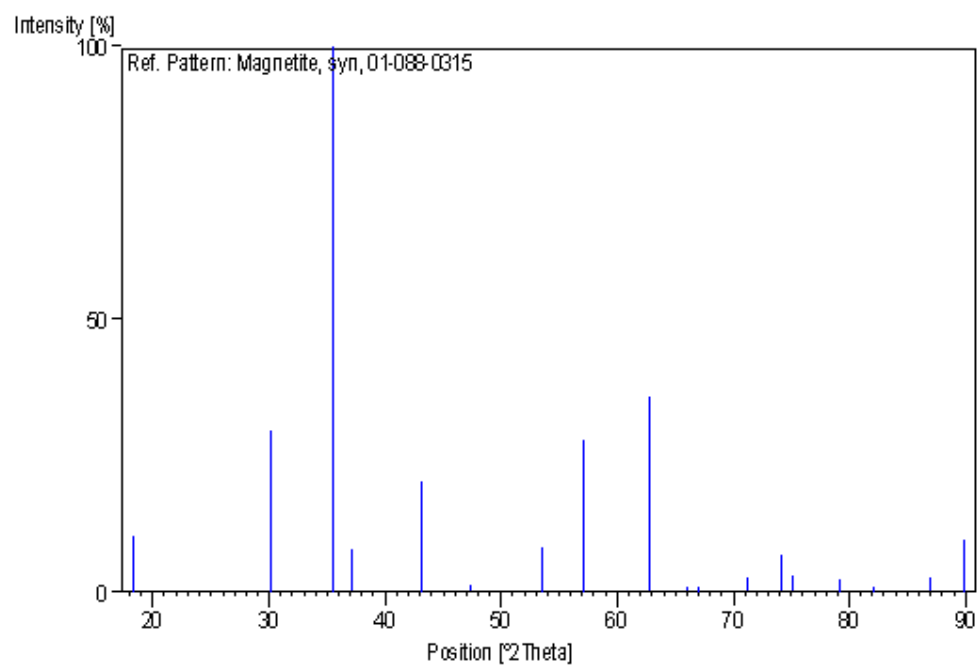
Additional pattern:	See PDF 82-1533.
ICSD collection code:	084611

References

Primary reference:	<i>Calculated from ICSD using POWD-12+</i>
Structure:	Sasaki, S., <i>Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science</i> , 53 , 762, (1997)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	4.83531	18.333	10.3
2	2	2	0	2.96101	30.158	29.6
3	3	1	1	2.52516	35.522	100.0
4	2	2	2	2.41765	37.158	7.9
5	4	0	0	2.09375	43.173	20.4
6	3	3	1	1.92136	47.271	0.5
7	4	2	2	1.70954	53.563	8.4
8	5	1	1	1.61177	57.100	27.9
9	4	4	0	1.48050	62.704	35.9
10	5	3	1	1.41563	65.932	0.9
11	4	4	2	1.39583	66.989	0.1
12	6	2	0	1.32420	71.142	2.7
13	5	3	3	1.27718	74.188	6.8
14	6	2	2	1.26258	75.193	3.0
15	4	4	4	1.20883	79.171	2.2
16	5	5	1	1.17273	82.119	0.4
17	6	4	2	1.11916	86.989	2.7
18	7	3	1	1.09033	89.899	9.7

Stick Pattern

Annexe 2

Name and formula

Reference code: 01-081-0464

Mineral name: Goethite, syn
ICSD name: Iron Oxide Hydroxide

Empirical formula: FeHO_2
Chemical formula: $\text{FeO}(\text{OH})$

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
Space group: Pbnm
Space group number: 62

a (Å): 4.6048
b (Å): 9.9595
c (Å): 3.0230
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000

Calculated density (g/cm^3): 4.26
Volume of cell (10^6 pm^3): 138.64
Z: 4.00

RIR: 2.67

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Mineral
Corrosion
Modelled additional pattern

Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 071810
Test from ICSD: At least one TF missing.

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Structure: Hazemann, J.L., Berar, J.F., Manceau, A., *Materials Science Forum*, **79**, 821, (1991)

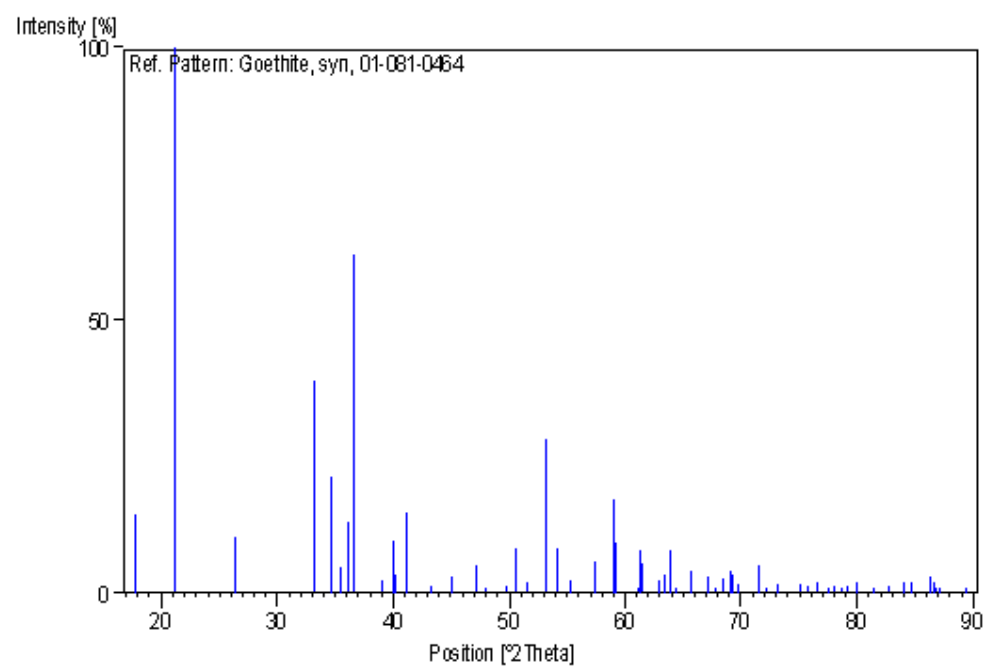
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	2	0	4.97975	17.797	14.4
2	1	1	0	4.17968	21.240	100.0
3	1	2	0	3.38088	26.340	10.2

Annexes

4	1	3	0	2.69294	33.243	39.0
5	0	2	1	2.58412	34.686	21.3
6	1	0	1	2.52710	35.494	4.7
7	0	4	0	2.48987	36.043	12.8
8	1	1	1	2.44947	36.658	61.9
9	2	0	0	2.30240	39.092	2.4
10	1	2	1	2.25353	39.976	9.6
11	2	1	0	2.24324	40.167	3.4
12	1	4	0	2.19020	41.183	14.7
13	2	2	0	2.08984	43.258	1.2
14	1	3	1	2.01080	45.049	3.1
15	0	4	1	1.92190	47.257	5.1
16	2	3	0	1.89193	48.052	0.5
17	1	5	0	1.82819	49.839	0.6
18	2	1	1	1.80144	50.631	8.2
19	1	4	1	1.77362	51.483	2.1
20	2	2	1	1.71905	53.243	28.2
21	2	4	0	1.69044	54.217	8.1
22	0	6	0	1.65992	55.299	2.6
23	2	3	1	1.60375	57.412	5.7
24	1	5	1	1.56436	58.998	17.3
25	1	6	0	1.56156	59.114	9.4
26	3	1	0	1.51702	61.031	0.7
27	0	0	2	1.51150	61.278	8.1
28	2	5	0	1.50639	61.508	5.4
29	2	4	1	1.47543	62.944	2.3
30	3	2	0	1.46683	63.356	3.6
31	0	6	1	1.45500	63.932	8.0
32	0	2	2	1.44634	64.361	0.6
33	1	1	2	1.42141	65.630	4.2
34	3	3	0	1.39323	67.131	3.2
35	1	2	2	1.37988	67.868	0.8
36	3	0	1	1.36862	68.503	2.8
37	1	7	0	1.35938	69.035	3.9
38	3	1	1	1.35587	69.239	3.4
39	2	6	0	1.34647	69.792	1.6
40	1	3	2	1.31807	71.523	5.0
41	3	4	0	1.30661	72.249	0.1
42	0	4	2	1.29206	73.194	1.8
43	3	3	1	1.26531	75.003	1.5
44	2	0	2	1.26355	75.126	0.8
45	2	1	2	1.25350	75.834	0.5
46	1	4	2	1.24402	76.516	1.9
47	2	6	1	1.22998	77.551	0.3
48	2	2	2	1.22474	77.945	0.2
49	3	5	0	1.21583	78.626	0.1
50	2	7	0	1.21034	79.053	0.1
51	3	4	1	1.19937	79.920	2.1
52	2	3	2	1.18091	81.430	0.1
53	1	5	2	1.16491	82.791	0.1
54	4	0	0	1.15114	84.005	1.9
55	4	1	0	1.14359	84.688	1.9
56	3	6	0	1.12676	86.258	2.9
57	2	7	1	1.12362	86.558	1.9
58	4	2	0	1.12162	86.751	0.3
59	0	6	2	1.11759	87.142	0.9
60	2	8	0	1.09510	89.402	0.8

Stick Pattern



Annexe 3

Name and formula

Reference code:	00-024-0072
Mineral name:	Hematite
PDF index name:	Iron Oxide
Empirical formula:	Fe ₂ O ₃
Chemical formula:	Fe ₂ O ₃

Crystallographic parameters

Crystal system:	Rhombohedral
Space group:	R-3
Space group number:	148
a (Å):	5.0380
b (Å):	5.0380
c (Å):	13.7720
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	120.0000
Calculated density (g/cm ³):	5.26
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	302.72
Z:	6.00
RIR:	-

Status, subfiles and quality

Status:	Marked as deleted by ICDD
Subfiles:	Inorganic Mineral Alloy, metal or intermetallic Pharmaceutical
Quality:	Calculated (C)

Comments

Deleted by:	Deleted by 33-664.
-------------	--------------------

References

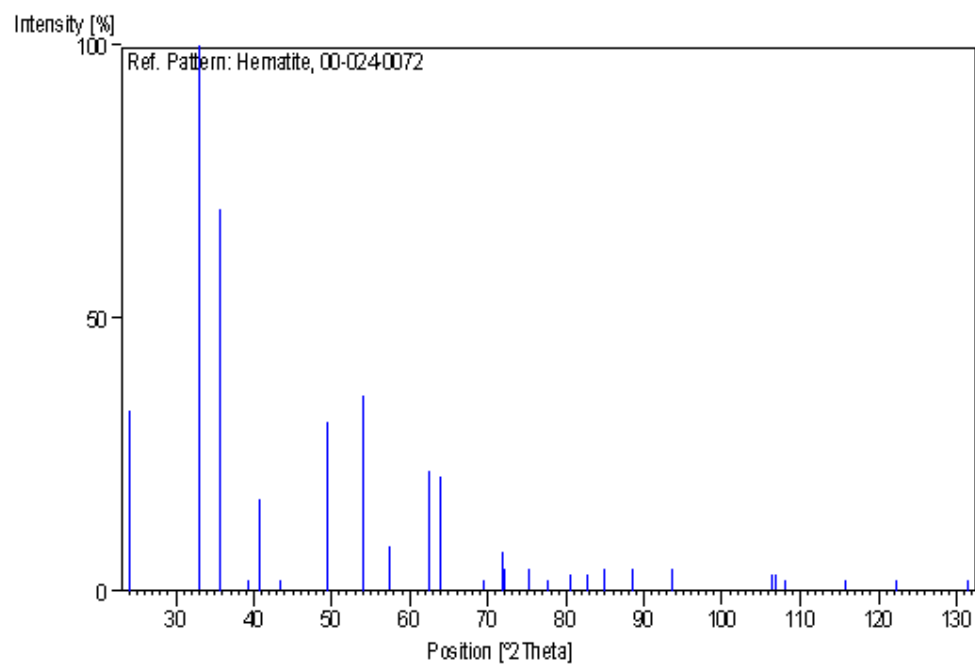
Primary reference:	Smith et al., <i>ICDD Grant-in-Aid</i> , (1973)
--------------------	---

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	1	2	3.68600	24.125	33.0
2	1	0	4	2.70300	33.115	100.0
3	1	1	0	2.51900	35.612	70.0
4	0	0	6	2.29500	39.223	2.0
5	1	1	3	2.20800	40.836	17.0

6	2	0	2	2.08000	43.473	2.0
7	0	2	4	1.84280	49.417	31.0
8	1	1	6	1.69660	54.005	36.0
9	1	2	2	1.60130	57.508	8.0
10	2	1	4	1.48730	62.385	22.0
11	3	0	0	1.45430	63.966	21.0
12	2	0	8	1.35140	69.501	2.0
13	1	0	10	1.31330	71.823	7.0
14	1	1	9	1.30780	72.173	4.0
15	2	2	0	1.25950	75.409	4.0
16	3	0	6	1.22850	77.662	2.0
17	3	1	2	1.19080	80.613	3.0
18	0	2	10	1.16450	82.827	3.0
19	1	3	4	1.14160	84.870	4.0
20	2	2	6	1.10420	88.471	4.0
21	2	1	10	1.05710	93.554	4.0
22	3	2	4	0.96110	106.543	3.0
23	0	1	14	0.95960	106.783	3.0
24	4	1	0	0.95210	108.007	2.0
25	1	3	10	0.90900	115.863	2.0
26	4	1	6	0.87940	122.312	2.0
27	1	2	14	0.84480	131.514	2.0

Stick Pattern



Annexe 4**Name and formula**

Reference code: 00-003-0411

Common name: α -ferrite
PDF index name: Iron Carbide

Empirical formula: CFe_3
Chemical formula: Fe_3C

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
Space group: Pnma E
Space group number: 62

a (Å): 4.3000
b (Å): 5.0000
c (Å): 6.7000
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000

Volume of cell (10^6 pm^3): 144.05
Z: 4.00

RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Alloy, metal or intermetallic
Common Phase

Quality: Doubtful (O)

Comments

General comments: $x \text{ Fe}_3\text{O}_4$.

Sample preparation: Heat treated at 500 C for 24 hours. Same sample as D=3.37, 2.05, 1.69.

Reason "O" quality: O assigned because average $D2\theta$ is 0.157.

References

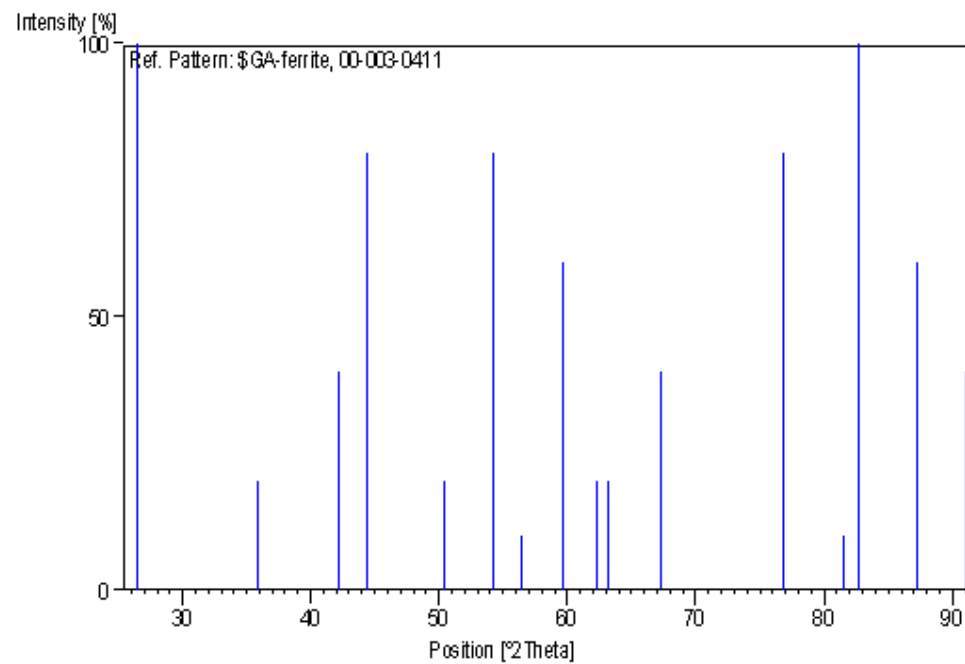
Primary reference: Konobejewski., *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.*, **72**, 386, (1929)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	2	3.37000	26.426	100.0
2	0	2	0	2.50000	35.892	20.0
3	2	0	0	2.14000	42.195	40.0
4	0	1	3	2.04000	44.370	80.0
5	2	0	2	1.81000	50.375	20.0

6				1.69000	54.233	80.0
7	2	2	0	1.63000	56.403	10.0
8	2	0	3	1.55000	59.599	60.0
9	1	1	4	1.49000	62.260	20.0
10	2	2	2	1.47000	63.204	20.0
11	0	2	4	1.39000	67.307	40.0
12	1	1	5	1.24000	76.809	80.0
13	1	4	1	1.18000	81.506	10.0
14	3	2	2	1.16600	82.697	100.0
15	0	0	6	1.11700	87.199	60.0
16	2	4	0	1.08000	90.998	40.0

Stick Pattern



Annexe 5

Name and formula

Reference code: 00-003-1055

Common name: cementite
PDF index name: Iron Carbide

Empirical formula: CFe_3
Chemical formula: Fe_3C

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
Space group: Pnma
Space group number: 62

a (Å): 4.5170
b (Å): 5.0790
c (Å): 6.7300
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000

Measured density (g/cm³): 7.67
Volume of cell (10⁶ pm³): 154.40

RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
Subfiles: Inorganic
Quality: Doubtful (O)

Comments

Deleted by: see Weissmann's comments May 1954.

References

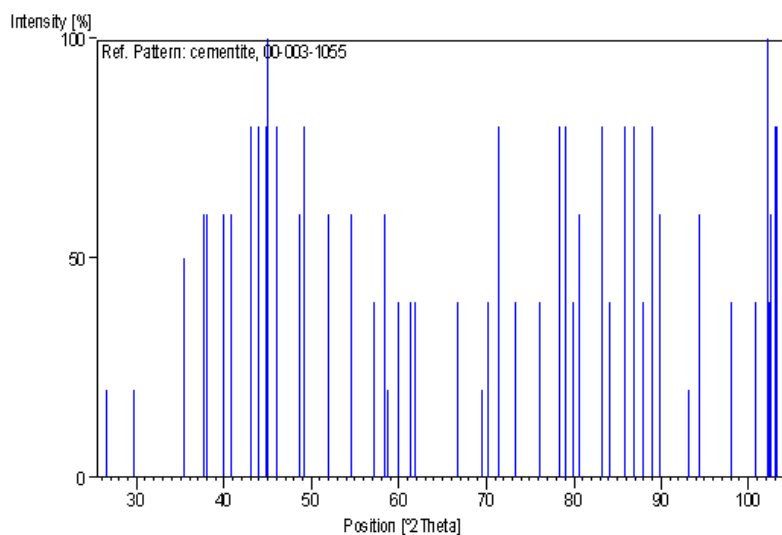
Primary reference: Westgren., *Jernkontorets Ann.*, **457**, (1932)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	2	3.36000	26.507	20.0
2	1	1	1	3.01000	29.655	20.0
3	0	2	0	2.53000	35.452	50.0
4	1	1	2	2.38000	37.768	60.0
5				2.37000	37.934	60.0
6	2	0	0	2.25000	40.041	60.0
7				2.21000	40.798	60.0
8	1	2	1	2.10000	43.038	80.0
9	2	1	0	2.06000	43.917	80.0
10	0	2	2	2.02000	44.833	80.0
11	1	0	3	2.01000	45.068	100.0

12	2	1	1	1.97000	46.035	80.0
13	1	1	3	1.87000	48.652	60.0
14	1	2	2	1.85000	49.212	80.0
15	2	1	2	1.76000	51.911	60.0
16	0	0	4	1.68000	54.582	60.0
17				1.61000	57.168	40.0
18	1	0	4	1.58000	58.357	60.0
19	1	2	3	1.57000	58.765	20.0
20	1	3	1	1.54000	60.026	40.0
21	2	2	2	1.51000	61.345	40.0
22	1	1	4	1.50000	61.799	40.0
23	0	2	4	1.40000	66.763	40.0
24	2	0	4	1.35000	69.583	20.0
25	1	2	4	1.34000	70.178	40.0
26				1.32000	71.403	80.0
27	1	0	5	1.29000	73.330	40.0
28	3	0	3	1.25000	76.084	40.0
29				1.22000	78.306	80.0
30	3	2	2	1.21000	79.079	80.0
31	1	4	1	1.20000	79.870	40.0
32	2	2	4	1.19000	80.678	60.0
33	2	3	3	1.16000	83.219	80.0
34	1	2	5	1.15000	84.107	40.0
35	4	0	0	1.13000	85.950	80.0
36	3	2	3	1.12000	86.907	80.0
37	3	3	1	1.11000	87.889	40.0
38	4	1	0	1.10000	88.898	80.0
39	1	0	6	1.09000	89.934	60.0
40				1.06000	93.221	20.0
41	2	4	2	1.05000	94.381	60.0
42	4	2	1	1.02000	98.085	40.0
43	1	2	6	1.00000	100.762	40.0
44				0.99900	100.900	40.0
45	4	1	3	0.99000	102.170	100.0
46				0.98800	102.458	40.0
47	4	2	2	0.98700	102.603	60.0
48	3	1	5	0.98400	103.040	80.0
49				0.98200	103.334	80.0

Stick Pattern



Annexe 6**Name and formula**

Reference code: 01-089-5892

Mineral name: Maghemite
ICSD name: Iron Oxide

Empirical formula: $\text{Fe}_{21.16}\text{O}_{31.92}$
Chemical formula: $\text{Fe}_{21.16}\text{O}_{31.92}$

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: P4332
Space group number: 212

a (Å): 8.3457
b (Å): 8.3457
c (Å): 8.3457
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000

Calculated density (g/cm³): 4.83
Volume of cell (10⁶ pm³): 581.28
Z: 1.00

RIR: 4.39

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Mineral
Corrosion
Modelled additional pattern

Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 087119

References

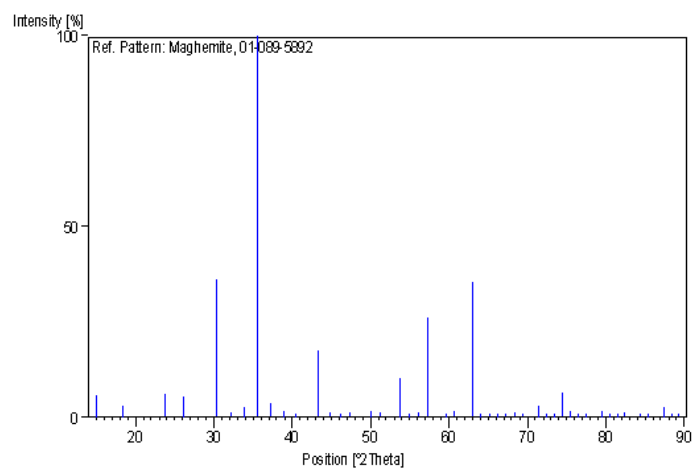
Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*
Structure: Shin, H.-S., Yoop Hakhoechi, **35**, 1113, (1998)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	0	5.90130	15.001	5.8
2	1	1	1	4.81839	18.398	2.9
3	2	1	0	3.73231	23.821	6.2
4	2	1	1	3.40712	26.133	5.4
5	2	2	0	2.95065	30.266	36.2
6	2	2	1	2.78190	32.150	1.2
7	3	1	0	2.63914	33.941	2.5

8	3	1	1	2.51632	35.651	100.0
9	2	2	2	2.40920	37.294	3.5
10	3	2	0	2.31468	38.876	1.5
11	3	2	1	2.23048	40.407	0.7
12	4	0	0	2.08643	43.332	17.3
13	4	1	0	2.02413	44.737	0.2
14	3	3	0	1.96710	46.107	0.4
15	3	3	1	1.91463	47.447	0.1
16	4	2	1	1.82118	50.044	1.8
17	3	3	2	1.77931	51.306	0.1
18	4	2	2	1.70356	53.766	10.3
19	4	3	0	1.66914	54.967	0.4
20	5	1	0	1.63673	56.151	0.5
21	5	1	1	1.60613	57.319	26.0
22	5	2	0	1.54976	59.609	0.9
23	5	2	1	1.52371	60.735	1.5
24	4	4	0	1.47533	62.949	35.3
25	4	4	1	1.45280	64.040	0.5
26	5	3	0	1.43128	65.121	0.7
27	5	3	1	1.41068	66.193	0.2
28	4	4	2	1.39095	67.255	0.1
29	6	1	0	1.37202	68.310	0.4
30	5	3	2	1.35385	69.357	0.6
31	6	2	0	1.31957	71.430	3.3
32	6	2	1	1.30338	72.456	0.4
33	5	4	1	1.28777	73.477	0.1
34	5	3	3	1.27271	74.493	6.3
35	6	2	2	1.25816	75.504	1.5
36	5	4	2	1.24410	76.510	0.3
37	6	3	1	1.23051	77.511	0.1
38	4	4	4	1.20460	79.504	1.6
39	6	3	2	1.19224	80.496	0.3
40	7	1	0	1.18026	81.484	0.1
41	5	5	1	1.16863	82.470	0.1
42	7	2	0	1.14637	84.435	0.1
43	5	5	2	1.13571	85.415	0.4
44	6	4	2	1.11524	87.372	2.9
45	7	2	2	1.10541	88.349	0.1
46	7	3	0	1.09584	89.325	0.3

Stick Pattern



Annexe 7**Name and formula**

Reference code:	00-001-0562
Mineral name:	Anatase
PDF index name:	Titanium Oxide
Empirical formula:	O ₂ Ti
Chemical formula:	TiO ₂

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	I41/amd
Space group number:	141
a (Å):	3.7300
b (Å):	3.7300
c (Å):	9.3700
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Measured density (g/cm ³):	3.90
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	130.36
Z:	4.00
RIR:	-

Status, subfiles and quality

Status:	Marked as deleted by ICDD
Subfiles:	Inorganic Mineral Alloy, metal or intermetallic
Quality:	Blank (B)

Comments

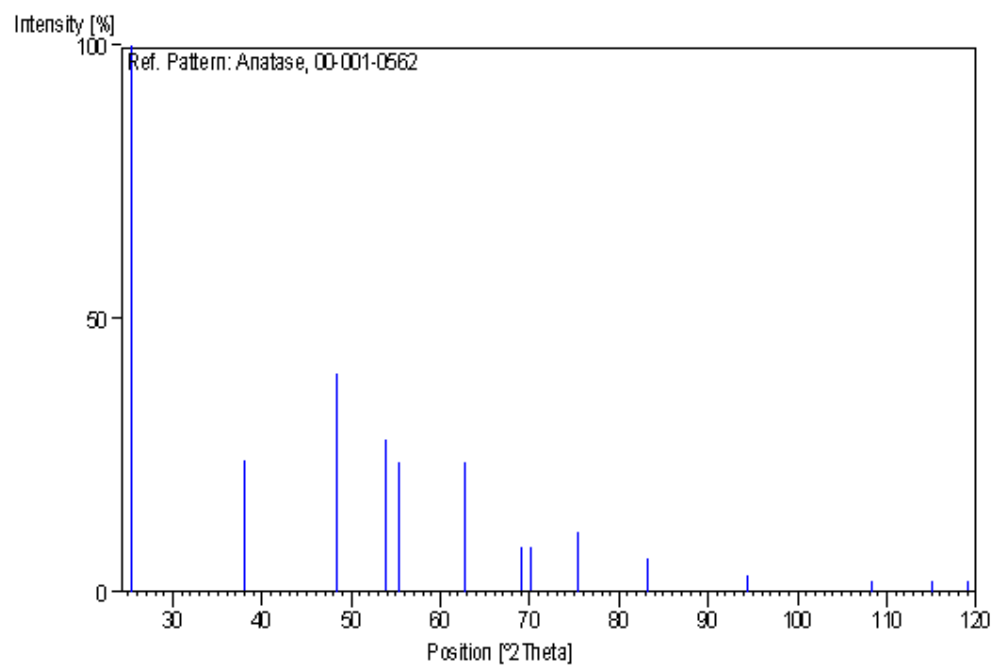
Deleted by:	Deleted by NBS card 21-1272, see 4-477.
Color:	Brown
General comments:	T.P. to a-anatase at 642 C. To rutile at 915.
Optical data:	A=2.4880, B=2.561, Sign=-

References

Primary reference:	Hanawalt. et al., <i>Anal. Chem.</i> , 10 , 475, (1938)
Optical data:	<i>Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.</i>
Unit cell:	<i>Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.</i>

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	3.52000	25.281	100.0
2	1	0	3	2.37000	37.934	24.0
3	2	0	0	1.88000	48.376	40.0
4	1	0	5	1.70000	53.888	28.0
5				1.66000	55.296	24.0
6	2	1	3	1.48000	62.728	24.0
7	1	1	6	1.36000	68.999	8.0
8				1.34000	70.178	8.0
9	1	0	7	1.26000	75.374	11.0
10	3	0	3	1.16000	83.219	6.0
11	3	1	4	1.05000	94.381	3.0
12	3	1	6	0.95000	108.357	2.0
13	4	0	2	0.91300	115.066	2.0
14	4	1	1	0.89400	119.001	2.0

Stick Pattern

Annexe 8

Name and formula

Reference code: 00-003-0989

Common name: cementite
PDF index name: Iron Carbide

Empirical formula: CFe_3
Chemical formula: Fe_3C

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
Space group: Pbnm
Space group number: 62

a (Å): 4.5180
b (Å): 5.0690
c (Å): 6.7360
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000

Volume of cell (10^6 pm^3): 154.27
Z: 4.00

RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
Subfiles: Inorganic
Quality: Blank (B)

Comments

Deleted by: see Weissmann's comments May 1954.
Sample preparation: Prepared from corroded cast iron.

References

Primary reference: The Dow Chemical Co., Midland, MI, USA., *Private Communication*
Unit cell: *The Structure of Crystals, 1st Ed.*

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	0	2	3.35000	26.587	38.0
2	1	1	2	2.38000	37.768	75.0
3	2	0	0	2.26000	39.856	50.0
4	1	2	0	2.19000	41.187	37.0
5	1	2	1	2.10000	43.038	100.0
6	2	1	0	2.05000	44.142	75.0
7	0	2	2	2.02000	44.833	88.0

8	2	1	1	1.97000	46.035	88.0
9	1	2	2	1.85000	49.212	63.0
10	2	1	2	1.76000	51.911	50.0
11	0	2	3	1.68000	54.582	50.0
12	1	3	0	1.58000	58.357	38.0
13	3	1	2	1.33000	70.785	25.0
14	2	3	3	1.16000	83.219	25.0
15	4	0	0	1.13000	85.950	25.0

Stick Pattern

