



**HAL**  
open science

# Etude du comportement magnétique et spectral de l'effet Faraday dans des oxydes métalliques dopés par des nanoparticules magnétiques de ferrite de cobalt

Lamaï Nandiguim

► **To cite this version:**

Lamaï Nandiguim. Etude du comportement magnétique et spectral de l'effet Faraday dans des oxydes métalliques dopés par des nanoparticules magnétiques de ferrite de cobalt. Optique / photonique. Université de Lyon, 2016. Français. NNT : 2016LYSES015 . tel-02066362

**HAL Id: tel-02066362**

**<https://theses.hal.science/tel-02066362v1>**

Submitted on 13 Mar 2019

**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.



N° d'ordre : 2016LYSES015

Année 2016

**THÈSE**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON**

Délivré par

**L'UNIVERSITÉ JEAN MONNET DE SAINT ÉTIENNE**

**ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES INGENIERIE ET SANTÉ**

**DIPLOME DE DOCTORAT**

(Arrêté du 07 Août 2006)

**SPÉCIALITÉ : OPTIQUE PHOTONIQUE HYPERFRÉQUENCE**

Présentée par

**M. Nandiguim LAMAÏ**

***ÉTUDE DU COMPORTEMENT MAGNÉTIQUE ET SPECTRAL  
DE L'EFFET FARADAY DANS DES OXYDES MÉTALLIQUES DOPÉS  
PAR DES NANOPARTICULES MAGNETIQUES DE FERRITE DE  
COBALT***

*Soutenu publiquement le 03 Mai 2016*

*Devant la commission d'examen formée de :*

Pr.	<b>Jean Jacques ROUSSEAU</b> , LaHC, Saint- Étienne	<i>Président</i>
Dr.	<b>Sophie NEVEU</b> , PHENIX, Paris	<i>Examinatrice</i>
Dr.	<b>Dominique BERLING</b> , IS2M, Mulhouse	<i>Rapporteur</i>
Pr.	<b>Jean Claude PLENET</b> , UCBL, Lyon	<i>Rapporteur</i>
Dr.	<b>Jean Pierre CHATELON</b> , LaHC, Saint- Étienne	<i>Directeur de thèse</i>
Pr.	<b>François ROYER</b> , LaHC, Saint- Étienne	<i>Co - directeur de thèse</i>
Dr.	<b>Damien JAMON</b> , LaHC, Saint- Étienne	<i>Invité</i>

**Thèse effectuée au sein du Laboratoire Hubert Curien (LaHC), UMR CNRS 5516,**

**Université Jean-Monnet de Saint- Étienne**



*Je dédie ce travail à la mémoire de mes parents et oncles,*

*À ma tutrice Luidmila ARJENKOVA*



## Remerciements

*Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur **Jean Claude PLENET** et Monsieur **Dominique BERLING** pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. Un grand merci pour les remarques et les conseils qui m'ont permis d'améliorer la qualité de mon manuscrit. Je suis très reconnaissant aux examinateurs : Monsieur **Jean Jacques Rousseau, Président du Jury** et Madame **Sophie NEVEU** pour avoir accepté de faire partie de mon jury.*

*Je remercie ceux qui m'ont accueilli au laboratoire Hubert Curien de Saint -Etienne. Je veux commencer par témoigner toute ma gratitude à Monsieur **François ROYER** et à Monsieur **Jean-Pierre CHATELON**, qui m'ont proposés le thème de recherche et qui ont dirigé cette thèse ainsi qu'à **Damien JAMON** qui m'a encadré au jour le jour pendant ces années de thèse, et pour avoir partagé les (modestes) succès de mon travail. Leur patience, leur enthousiasme et leur dynamisme ont pour beaucoup contribué à faire de mon initiation à la recherche une expérience inédite.*

*Cette thèse n'aurait tout simplement pu avoir lieu si un certain nombre d'organismes et de personnes n'avaient, un jour ou un autre, donnés un coup de pouce sans même se douter combien leur rôle aura pu m'être précieux. Merci à l'Agence Universitaire de la Francophonie (Bureau Afrique Centrale et des Grand-Lacs) pour la bourse, la Commission de bourse du Tchad (Confofor), Monsieur **Djimoudjebaye DABOULAYE**, Secrétaire Général du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique au Tchad, Monsieur **Mahmout YAYA**, Professeur à l'Université de Moundou au Tchad, Monsieur **Mahamoud Youssouf KHAYAL**, Professeur au Centre National d'Appui à la Recherche au Tchad et Madame **Luidmila ARJENKOVA** pour leurs soutiens et leurs conseils. Je souhaite à présent mentionner les gens qui, bien que n'ayant pas directement participé à l'avancement de ma thèse, ont contribué à mon épanouissement personnel et scientifique : le **défunt MBatnoudji LAMAÏ** et son épouse la **défunte Kaltouma ADAMOU (mes parents)**, feu **Oumar ADAMOU** et feu **Mahamat ADAMOU (mes oncles)**, mes frères et sœurs et leurs familles, tous les cousins et cousines et leurs familles, mes amis, tous les collègues de l'Institut National Supérieur des Sciences et Techniques d'Abéché au Tchad sans oublié : **Mahamout, Ouzer, Arafat, Gogo, Khoula, Taha, Awat, Bonaventure, Eric, Boukari, Djiddo, Basma.***



# Sommaire

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE.....</b>	<b>10</b>
<b>REFERENCES:.....</b>	<b>14</b>
<b>CHAPITRE I : NANOPARTICULES MAGNETIQUES ET EFFETS MAGNETO-OPTIQUES</b> .....	<b>16</b>
I.1 Généralités .....	17
I.1.1 Nanoparticules magnétiques .....	17
I.1.2 Synthèse et stabilité .....	18
I.1.3 Distribution en taille .....	19
I.2 Propriétés magnétiques .....	20
I.2.1 Comportement magnétique d'une nanoparticule .....	20
I.2.2 Aimantation d'un liquide magnétique .....	22
I.2.3 Aimantation des nanoparticules bloquées.....	26
I.3 Effets magnéto-optiques et optiques.....	28
I.3.1 Interaction lumière matériau aimanté.....	28
I.3.2 Rotation Faraday d'une assemblée de nanoparticules .....	30
I.3.3 Comportement spectral .....	32
I.3.4 Transmittance et facteur de mérite .....	34
I.4 Contexte et objectifs de la thèse.....	36
I.4.1 Composants intégrés magnéto-optiques .....	36
I.4.2 Démarche composite .....	39
I.4.3 Objectifs.....	40
I.5 Conclusion .....	41
<b>REFERENCES :</b> .....	<b>42</b>
<b>CHAPITRE II : NANOPARTICULES DE FERRITE : Constitution et propriétés physiques...</b>	<b>46</b>
II.1 Structure cristalline .....	47
II.2 Aimantation.....	50
II.2.1 Ordre magnétique dans les ferrites spinelles.....	50
II.2.2 Anisotropie magnétique .....	52
II.2.3 Cycle d'hystérésis .....	57
II.3 Origine microscopique de l'effet Faraday .....	59



II.3.1 Transitions individuelles .....	60
II.3.2 Transitions du ferrite de cobalt .....	62
II.4 Conclusion .....	66
<b>REFERENCES:</b> .....	<b>67</b>
<b>CHAPITRE III : PROCEDE SOL-GEL ET CARACTERISATIONS.....</b>	<b>71</b>
III.1 Procédé sol-gel .....	72
III.1.1 Principe du procédé sol-gel .....	72
III.1.2 Synthèse du sol.....	73
III.1.3 Dopage du sol par des nanoparticules magnétiques .....	77
III.1.4 Nature et préparation des substrats .....	81
III.1.5 Elaboration des matériaux composites .....	81
III.2 Caractérisations.....	84
III.2.1 Caractérisation magnéto-optique : banc polarimétrique .....	85
III.2.2 Spectroscopie dichroïque magnétique circulaire de rayons X (XMCD).....	88
III.3 Conclusion .....	91
<b>REFERENCES:</b> .....	<b>92</b>
<b>CHAPITRE IV : COMPORTEMENT MAGNETIQUE ET SPECTRAL DE L'EFFET FARADAY : Résultats expérimentaux.....</b>	<b>96</b>
IV.1 Effet Faraday .....	98
IV.1.1 Rappel.....	98
IV.1.2 Protocole .....	99
IV.1.3 Comparaison entre ferrite de cobalt ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) et maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) .....	100
IV.2 Comportement magnétique .....	103
IV.2.1 Influence de la taille .....	103
IV.2.2 Influence de la température .....	108
IV.2.3 Orientation magnétique.....	110
IV.3 Comportement spectral .....	114
IV.3.1 Rotation et Facteur de mérite à 1550 nm.....	117
IV.3.2 Analyse microscopique .....	119
IV.4 Bilan –Perspectives .....	125
<b>REFERENCES:</b> .....	<b>127</b>

**CONCLUSION GÉNÉRALE - PERSPECTIVES ..... 130**

**LISTES DES FIGURES ET TABLEAUX ..... 134**

---

## **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

---

Pour répondre au mieux aux besoins des télécommunications optiques et grâce à un intense effort d'intégration, la plupart des éléments d'une chaîne de transmission optique sont désormais intégrables : laser, détecteurs, amplificateurs, multiplexeurs...[1-5]. Seuls les éléments non réciproques tels que les isolateurs, qui protègent les sources et les amplificateurs du retour inverse de la lumière demeurent sous forme discrète. En effet, les matériaux magnétiques à l'origine de la non-réciprocité de ces composants, nécessitent des températures de cristallisation de l'ordre de 800°C lorsqu'ils sont déposés sous forme de couches minces. Bien que des réalisations très intéressantes aient été démontrées, notamment avec des grenats de fer et d'yttrium et de fer substitués au cérium (Ce-YIG) [6-7], elles sont incompatibles avec les plateformes technologiques classiques sur silicium et encore moins sur verre. Ce verrou technologique d'intégration de matériaux magnéto-optiques est donc toujours d'actualité.

C'est ainsi que le laboratoire Hubert Curien a fait le choix depuis quelques années de réaliser un matériau composite, composé d'une matrice de silice dopée par des nanoparticules magnétiques de ferrite de cobalt ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ). Ce matériau composite est obtenu grâce à un procédé sol-gel basse température ( $<100^\circ\text{C}$ ) et est parfaitement compatible avec les technologies d'optique intégrée sur verre [8]. Le choix de l'utilisation du ferrite de cobalt provient à la fois de ses performances magnéto-optiques et de ses propriétés magnétiques particulières quand il est sous forme de nanoparticules : température de blocage, dépendance en taille... Une étude effectuée avec une concentration volumique de 1% de nanoparticules de ferrite de cobalt a permis d'obtenir une valeur de rotation Faraday de  $200^\circ/\text{cm}$  à 1550 nm [8]. Pour rappel, un isolateur optique nécessite une rotation de polarisation non réciproque de  $45^\circ$ .

Malgré ces propriétés intéressantes, à la fois en terme de compatibilité technologique et d'amplitude d'effets non-réciproques, les pertes, inhérentes à tous matériaux magnéto-optiques, demeurent trop élevées pour envisager une mise œuvre à grande échelle. Ainsi, une étude plus poussée de l'impact sur les effets magnéto-optiques des propriétés structurales des nanoparticules est nécessaire afin d'évaluer les leviers d'améliorations possibles.

Ainsi, dans ce travail de thèse, nous nous proposons de discuter des propriétés optiques, magnéto-optiques et magnétiques de différents types de nanoparticules obtenues par différents procédés de synthèse au laboratoire PHENIX, spécialiste reconnu dans ce domaine. Ces nanoparticules peuvent être étudiées soit en milieu liquide, dans leur liquide porteur, soit en milieu solide, prisonnières d'une matrice de silice.

Pour mener à bien ces études, nous avons utilisé de moyens de caractérisation : les propriétés magnéto-optiques ont été caractérisées en fonction du champ magnétique jusqu'à 0,8T dans une large gamme spectrale de 400 à 1600 nm grâce à un banc polarimétrique disponible au laboratoire. Sa grande sensibilité permet de mesurer des rotations de polarisation de quelques  $0,001^\circ$ , ce qui nous permet d'effectuer des analyses simplement en traversant l'épaisseur d'une couche mince. Pour compléter ce dispositif, quelques mesures annexes ont été réalisées par SQUID, à Kosice en Slovaquie, pour les propriétés magnétiques, et par la technique XMCD, de la ligne DEIMOS du synchrotron Soleil, pour obtenir des informations sur la distribution cationique des éléments dans les nanoparticules.

Nos objectifs sont d'une part l'identification du type de particules qui maximisent la rotation Faraday et la transmittance dans le but d'améliorer la qualité magnéto-optique du matériau composite pour les applications développées au laboratoire et d'autre part la compréhension des phénomènes physiques intervenant dans les propriétés magnéto-optiques.

Pour présenter ces travaux, nous avons organisé ce mémoire en quatre chapitres

Le premier chapitre est consacré aux généralités et rappels nécessaires à une bonne compréhension de ce travail. Il présente une description des propriétés des nanoparticules magnétiques, au sein des liquides magnétiques ou ferrofluides, et piégées dans une matrice de silice. On y aborde également leurs propriétés magnétiques et magnéto-optiques. Nous terminons ce chapitre en mettant en exergue l'intérêt que représente l'intégration de tels matériaux au sein d'un composant non réciproque et nos objectifs sont finalement présentés.

Le second chapitre est consacré à la description des propriétés structurales et magnétiques des nanoparticules magnétiques utilisées. Une présentation de l'origine microscopique des effets magnéto-optiques est également abordée. Ce chapitre va servir de base aux discussions sur les résultats obtenus qui seront abordées dans le dernier chapitre.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les différents procédés d'élaborations et de caractérisations. Nous décrivons le procédé sol-gel qui est à la base de l'élaboration de notre matériau composite. La problématique de compatibilité entre cette chimie et les nanoparticules est également abordée par la description de la synthèse des liquides magnétiques et des procédés de protection des nanoparticules. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée aux moyens de caractérisation. Nous avons choisi de présenter deux d'entre eux : le banc polarimétrique spectral, qui est à la base de toutes les mesures magnéto-optiques que nous avons réalisées ; et

la technique d'analyse par Dichroïsme Circulaire Magnétique de rayons X (XMCD) qui permet dans une approche différente de faire la lumière sur un certain nombre de résultats.

Finalement, le dernier chapitre est consacré à la partie expérimentale de ce travail. Nous avons tenté dans cette partie, d'analyser les paramètres qui influent sur la qualité magnéto-optique des nanoparticules, en essayant d'effectuer des corrélations avec les mesures SQUID et XMCD obtenues.

Dans le cadre de ce travail, différentes collaborations ont été mises à profit avec notamment :

- S. Neveu, du Laboratoire de Physicochimie des Electrolytes et Nano systèmes Interfaciaux (PHENIX) de l'Université Pierre et Marie Curie pour les liquides magnétiques étudiés.
- F. Choueikani, de la ligne DEIMOS de Synchrotron Soleil pour les mesures XCMD
- L'académie slovaque des sciences de Kosice, et plus particulièrement le département magnétisme des Professeurs M. Timko et P. Kopcansky pour les mesures SQUID.

## REFERENCES:

- [1]. D.F. Geraghty, D. Provenzano, M. Morrell, S. Honkanen, A. Yariv and N. Peyghambarian, «Ion-exchanged waveguide add drop filter», *Electron. Lett.* 37, N°13 (2001)
- [2]. J-E. Broquin, «Ion-exchanged integrated devices», *Proc. SPIE 4277, Integrated Optics Devices V*, 105 (2001)
- [3]. H. Takahashi, Y. Hibino, and I. Nishi, «Polarization-insensitive arrayed-waveguide grating wavelength multiplexer on silicon», *Opt Lett.* 17, N°7 (1992)
- [4]. I. P. Kaminow, V. Ramaswamy, R. V. Schmidt, and E. H. Turner, «Lithium niobate ridge waveguide modulator», *Appl. Phys. Lett.* 24, (1974)
- [5]. D. Ahn, C.-Y Hong, J. Liu, W. Giziewicz, M. Beals, L. C. Kimerling, and J. Michel «High performance, waveguide integrated Ge photodetectors», *Optics Express* 15, issue 7 (2007)
- [6]. L. Bi, J. Hu, P. Jiang, D. H. Kim, G. F. Dionne, L. C. Kimerling, et C. A. Ross, « On-chip optical isolation in monolithically integrated non-reciprocal optical resonators », *Nature Photonics*, Vol. 5, N° 12, pp : 758-762, (2011).
- [7]. M.-C. Tien, T. Mizumoto, P. Pintus, H. Kromer, et J. E. Bowers, « Silicon ring isolators with bonded nonreciprocal magneto-optic garnets », *Opt. Express*, Vol. 19, N° 12, pp : 11740-11745, (2011).
- [8]. H. Amata, F. Royer, F. Choueikani, D. Jamon, F. Parsy, J-E. Broquin, S. Neveu, et J.J. Rousseau., « Hybrid magneto-optical mode converter made with a magnetic nanoparticles-doped SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> layer coated on an ion-exchanged glass waveguide ». *Appl. Phys. Lett.*, Vol.99, N°25, p: 251108, (2011).





## **CHAPITRE I**

---

# **NANOPARTICULES MAGNETIQUES ET EFFETS MAGNETO-OPTIQUES**

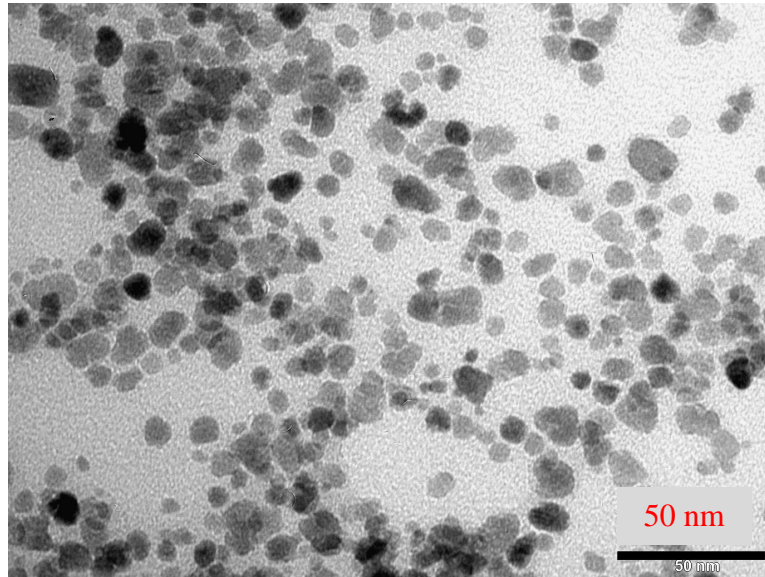
---

Ce chapitre a pour objectif d'amener à la compréhension des phénomènes physiques intervenants dans les nanoparticules magnétiques constituant la base de ce travail. Nous allons dans cette partie qui n'est pas exhaustive, faire une description brève des nanoparticules magnétiques, de leurs propriétés magnétiques ainsi que leurs effets magnéto-optiques. Finalement, une brève discussion sur les composants à base d'effets magnéto-optiques et les objectifs de ce travail clôturera ce chapitre.

## **I.1 Généralités**

### **I.1.1 Nanoparticules magnétiques**

Depuis quelques années, le monde des nanosciences dont une des branches traite des nanoparticules magnétiques occupe une très grande place dans la recherche scientifique. Associées à un liquide porteur comme par exemple l'eau, ces nanoparticules magnétiques forment des suspensions colloïdales, stables et homogènes [1]. Cette solution ainsi formée est appelée ferrofluide ou liquide magnétique. Ces nanoparticules magnétiques quasi-sphériques ont une taille nanométrique de l'ordre de 3 à 30 nm. A titre d'exemple, le cliché obtenu par Microscopie Electronique à Transmission (MET) (figure I-1) montre une image des nanoparticules magnétiques issues d'un ferrofluide séché. Ces nanoparticules magnétiques peuvent être considérées comme monodomaines donc comme de minuscules aimants permanents [2]. Lors de l'application d'un champ magnétique, celles-ci ont tendance à s'aligner le long des lignes de champ, ce qui confère aux liquides magnétiques des propriétés physiques intéressantes. Ces propriétés ont été mises à profit par le monde industriel et utilisées dans de nombreuses applications [3] : freins de camion [4], amortissement des vibrations dans les hauts parleurs [5], joints magnétiques [6] etc...



*Figure I-1 : Cliché MET de nanoparticules magnétiques synthétisées par Co-précipitation [7].*

En vue des applications optiques visées, la mise en suspension des nanoparticules magnétiques et le contrôle de la stabilité sont des enjeux fondamentaux. La partie suivante explique les différents éléments à prendre en compte pour l'obtention d'un liquide magnétique stable.

### **I.1.2 Synthèse et stabilité**

L'élaboration des liquides magnétiques nécessite la synthèse des nanoparticules magnétiques et leurs dispersions dans un milieu donné. Actuellement dans la littérature, il existe deux méthodes de synthèse permettant l'obtention de ces objets nanométriques : la première méthode qui est stérique consiste à enrober les nanoparticules par un agent tensioactif ou surfactant pour éviter les interactions entre particules. Cette méthode dite « mécanique » a été découverte par R. Rosensweig en 1965 [8]. La deuxième méthode est basée sur une approche électrostatique. Dans cette méthode, les nanoparticules portent une charge électrique identique qui élimine la formation d'agrégats. Cette méthode dite « ionique », découverte par R. Massart en 1981 [9] est basée sur la synthèse chimique de nanoparticules magnétiques présentant la particularité d'être disséminées immédiatement dans l'eau. Les liquides magnétiques étudiés ici ont été mis au point par Sophie Neveu en suivant le protocole obtenu par R. Massart, au laboratoire PHENIX (ex-PECSA) de l'Université Pierre et Marie Curie.

Pour cette voie de synthèse, des ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  en solution aqueuse sont coprécipités sous forme d'oxyde de fer avec une transition en milieu alcalin. On obtient tout d'abord de la magnétite ( $Fe_3O_4$ ) qui s'oxyde ensuite en maghémite ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) qui est beaucoup plus stable. La synthèse de ferrite de cobalt ( $CoFe_2O_4$ ) se fait par le mélange des ions  $Fe^{3+}$  et  $Co^{2+}$ . Ces synthèses seront détaillées dans le chapitre III.

Pour pouvoir réaliser cette synthèse, il est alors essentiel de s'assurer de la compatibilité entre le liquide porteur et le matériau magnétique dispersé afin d'obtenir une stabilité chimique dans le temps. Il faut aussi tenir compte de toutes les forces qui s'exercent sur les grains en suspension. Ces forces sont issues de différentes énergies :

- énergie gravitationnelle,
- énergie d'attraction magnétique,
- énergie d'attraction ou de répulsion, électrique
- énergie d'agitation thermique.

La stabilité de la suspension colloïdale d'un liquide magnétique est favorisée par l'énergie d'agitation thermique qui compense l'effet gravitationnel. Le diamètre des particules doit être alors suffisamment faible pour que l'énergie d'agitation thermique ( $k_B \cdot T$ ,  $k_B$  constante de Boltzmann et  $T$  la température) soit supérieure à l'énergie gravitationnelle, ce qui justifie des tailles des nanoparticules de l'ordre du nanomètre [10].

Différents liquides magnétiques (à base de ferrites de cobalt ou Maghémite) [1] étudiés dans ce travail peuvent être ainsi synthétisés par différentes voies : par voie de Co-précipitation [11 – 12] ou par voie polyol [13] .

### **I.1.3 Distribution en taille**

L'étude au microscope électronique à transmission (figure I-1) des grains magnétiques montre que leur forme n'est pas parfaitement sphérique et que leur taille n'est pas mono disperse [7, 9]. Pour obtenir la taille de ces nanoparticules magnétiques, la distribution de leur taille a été ajustée par la loi log-normale  $P(d)$  qui a pour expression [14 – 15] :

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

Avec  $d_0$  : le diamètre médian et  $\sigma$  : l'écart type

La caractérisation de la taille des nanoparticules se fait par comptage des particules puis par ajustement de l'histogramme obtenu par la loi log-normale (figure I-2). Dans cet exemple, cette distribution en taille indique un diamètre médian de 7,5 nm et un écart type de 0,36.

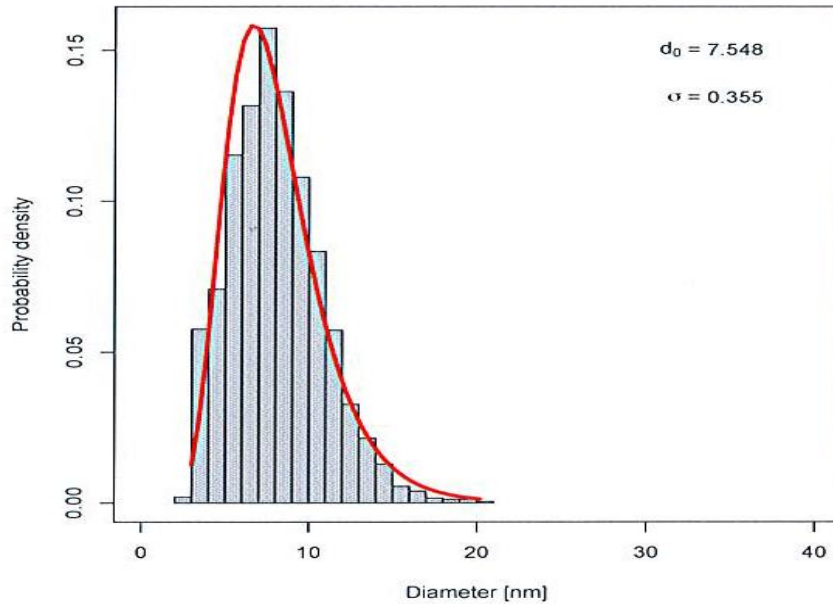


Figure I-2 : Distribution en taille de type log-normale des nanoparticules obtenues par MET ; pour une taille de 7,5 nm et d'un écart type  $\sigma = 0,36$  (S.Neveu)

## I.2 Propriétés magnétiques

Les nanoparticules magnétiques sont des structures constituées d'ions magnétiques (comme  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  : ces différents ions sont présents dans les deux matériaux auxquels nous nous intéressons dans ce travail) dont les moments magnétiques individuels sont orientés dans la même direction. Chaque particule magnétique est un monodomaine magnétique, on peut donc ainsi les représenter par un moment magnétique global  $\vec{\mu}$  orienté dans une direction unique. Son module est  $|\vec{\mu}| = m_s \cdot V$  où  $m_s$  est l'aimantation à saturation de la particule par unité de volume et  $V$  son volume. L'aimantation à saturation est de  $3,5 \cdot 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$  [16 – 17] pour le ferrite de cobalt et  $3,2 \cdot 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$  [16 – 17] pour la Maghémite.

### I.2.1 Comportement magnétique d'une nanoparticule

L'orientation du moment magnétique dans la particule n'est pas aléatoire. Il y a toujours une orientation privilégiée appelée axe de facile aimantation. Elle découle d'une anisotropie magnétique pouvant avoir plusieurs origines : magnétocristalline, de forme ou de surface [18]. Pour simplifier les choses dans cette partie, nous n'allons pas détailler ces différentes énergies qui interviennent dans ces particules. Par contre, on définit l'intensité de cette énergie d'anisotropie  $E_a$  comme étant une barrière à franchir par le moment magnétique pour changer de direction le long de l'axe. Cette énergie d'anisotropie varie en fonction du volume et de la surface de la particule :  $E_a = K_V \cdot V + K_S \cdot S$  [10] ( $K_V$  et  $K_S$  : constantes dépendantes du matériau) :

- Le premier terme  $K_V \cdot V$  est prépondérant pour le ferrite de cobalt
- Le deuxième terme  $K_S \cdot S$  est prépondérant pour la Maghémite

Cette énergie varie ainsi selon le matériau en  $D^2$  ou en  $D^3$ ,  $D$  étant le diamètre de la nanoparticule. Le comportement du moment magnétique dépend alors de cette énergie d'anisotropie et de l'énergie d'agitation thermique ( $k_B \cdot T$ ).

On distingue trois types de comportements :

- Si  $E_a \gg k_B \cdot T$ : le moment magnétique est bloqué dans la direction de facile aimantation : c'est un dipôle rigide (comme les particules ferromagnétiques dont les ferrites de cobalt) [19]
- Si  $E_a \ll k_B \cdot T$ : l'agitation thermique l'emporte et le moment magnétique n'est pas lié à son axe de facile aimantation (la particule est dite super paramagnétique)
- Si  $E_a \approx k_B \cdot T$ : le moment magnétique s'oriente selon son axe de facile aimantation mais sa direction peut fluctuer : c'est un dipôle mou (comme la Maghémite) [19]

Si on applique un champ magnétique statique externe  $\vec{H}$ , l'énergie du moment magnétique ou énergie Zeeman s'écrit :  $E_z = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}$

Cette énergie décrit l'influence d'un champ magnétique externe appliqué sur l'aimantation.

Ainsi en tenant compte de l'anisotropie magnétique, l'énergie d'une particule magnétique s'écrit (avec les données de la figure I-3) :

$$U = -\mu \cdot H \cdot \cos\theta + E_a \quad (I.2)$$

En divisant cette relation (I.2) par le terme de l'énergie d'agitation thermique ( $k \cdot T$ ), on aura :

$$\frac{U}{k_B.T} = -\frac{\mu.H.\cos\theta}{k_B.T} - \frac{E_a}{k_B.T} \quad (I.3)$$

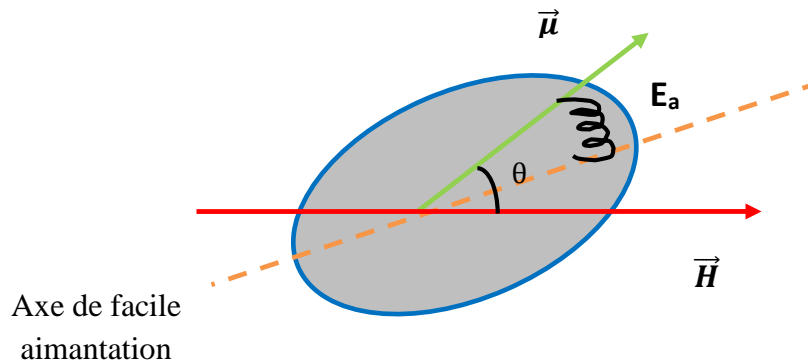


Figure I-3 : Orientation d'un moment magnétique d'une particule magnétique dans un champ magnétique externe.

Cette relation (I.3) met en évidence une compétition entre l'énergie magnétique qui tend à aligner le moment magnétique selon le champ externe et le couplage dû à l'anisotropie qui tend à ramener le moment magnétique dans l'axe de facile aimantation.

Cette compétition sera responsable des différents comportements qui seront observés selon la nature des systèmes magnétiques étudiés. Les propriétés magnétiques d'une assemblée de particules magnétiques seront donc déterminées par ces grandeurs : l'énergie d'anisotropie  $E_a$ , l'énergie magnétique externe  $E_z$  et l'énergie d'agitation thermique  $k_B.T$ .

## I.2.2 Aimantation d'un liquide magnétique

Décrivons à présent l'effet de l'application d'un champ magnétique externe sur une assemblée de nanoparticules.

Hors champ magnétique appliqué, et du fait de l'agitation thermique qui désoriente les particules, les moments magnétiques des particules sont orientés de façon aléatoire dans le liquide (figure I-4.a) : l'aimantation globale est nulle. Lorsqu'on applique un champ magnétique externe, les moments magnétiques tendent à s'aligner selon la direction du champ (figure I-4.b). L'aimantation augmente avec la valeur du champ externe appliqué jusqu'à

atteindre une saturation. Si le champ magnétique est coupé, l'alignement des moments magnétiques est détruit (figure I-4.c) par  $k_B.T$ . Les moments magnétiques retournent à des directions aléatoires comme l'état de départ. L'aimantation globale des particules s'annule de nouveau et la courbe d'aimantation ne présente pas de cycle d'hystérésis.

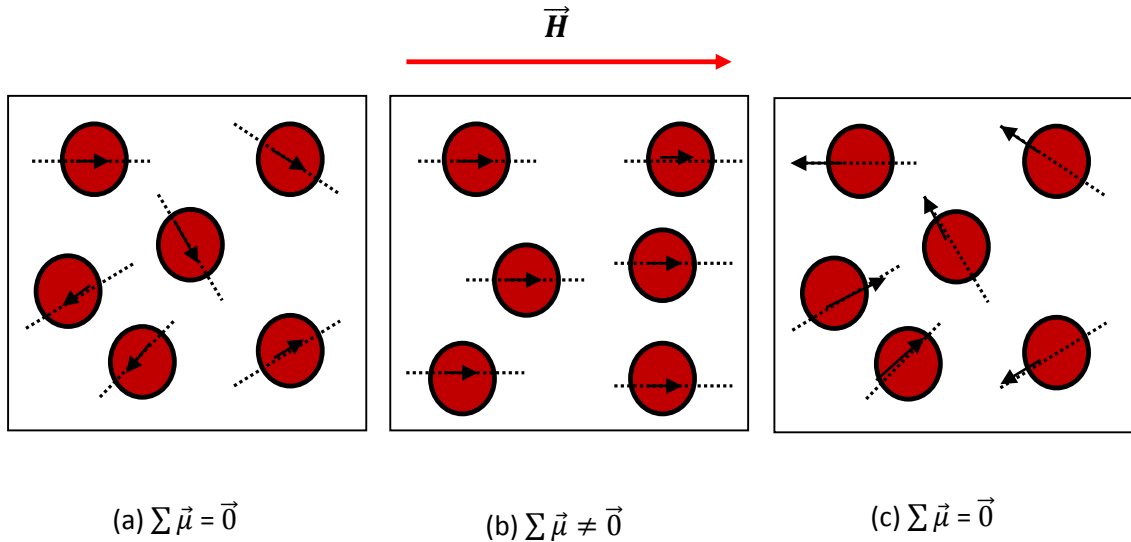


Figure I-4 : a) Ensemble de particules orientées aléatoirement. (b) Aimantation d'un ensemble de particules soumis à un champ  $\vec{H}$  via la rotation des moments magnétiques des particules. (c) Particules magnétiques dispersées dans un liquide reprenant des directions aléatoires.

Le comportement de l'aimantation lorsqu'on applique un champ magnétique externe est de type paramagnétique et est décrit par la loi de Langevin [20] :

$$M = m_s \cdot \phi \cdot \left[ \coth \left( \frac{\mu_0 \cdot \mu \cdot H}{k_B \cdot T} \right) - \frac{k_B \cdot T}{\mu_0 \cdot \mu \cdot H} \right] = m_s \cdot \phi \cdot L(\xi) \quad (I.4)$$

Où L est la fonction de Langevin et  $\xi = \frac{\mu_0 \cdot \mu \cdot H}{k_B \cdot T}$  le paramètre de Langevin qui décrit la compétition entre l'alignement selon le champ externe appliqué et la désorientation due à l'agitation thermique.  $\phi$  est la concentration volumique en nanoparticules.

Le comportement de l'aimantation est représenté sur la figure I-5 pour un liquide magnétique monodisperse.



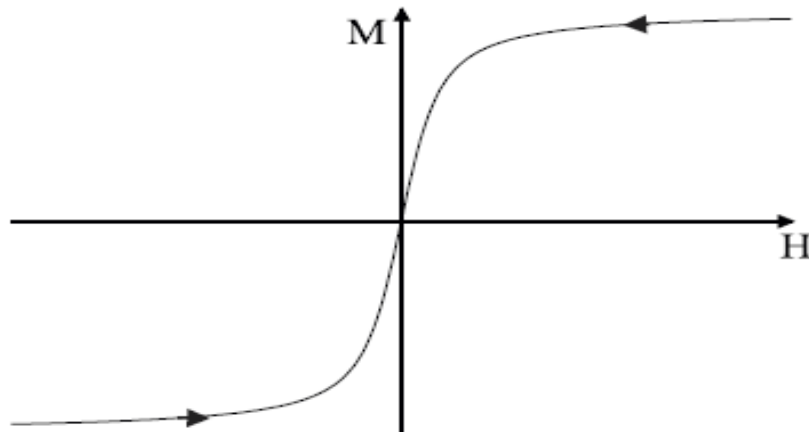


Figure I-5 : Comportement de l'aimantation d'un liquide magnétique

À partir du comportement de la figure I-5, il est possible d'extraire plusieurs informations sur le magnétisme de l'échantillon. D'une façon générale, deux paramètres caractérisent les qualités magnétiques d'un liquide magnétique :

- En premier lieu son aimantation à saturation  $M_S$  qui caractérise la réponse aux champs forts permet de connaître l'aimantation du matériau. Ainsi, pour un champ magnétique très grand, l'argument de la fonction de Langevin tend vers l'infini et la fonction de Langevin tend alors vers l'unité. L'aimantation résultante donne l'aimantation à saturation  $M_S$  du liquide magnétique :

$$M(H \rightarrow \infty) = M_S = m_s \cdot \phi \quad (I.5)$$

Pour de faibles champs magnétiques, l'argument de la fonction de Langevin tend vers zéro, on a alors  $L(\xi) \approx \xi/3$ .

L'aimantation se met sous la forme :

$$M(D, H) = m_s \cdot \phi \cdot \frac{\mu_0 \cdot \mu \cdot H}{3 \cdot k_B \cdot T} = m_s \cdot \phi \cdot \frac{\mu_0 \cdot m_s \cdot V \cdot H}{3 \cdot k_B \cdot T} = \left( \frac{m_s^2 \cdot \mu_0 \cdot \pi}{18 \cdot k_B \cdot T} \right) \cdot D^3 \cdot H \quad (I.6)$$

- Et en second, sa susceptibilité initiale  $\chi$ , i.e. la pente à l'origine de la courbe d'aimantation.

D'une manière générale, l'aimantation d'un liquide magnétique suit une évolution linéaire à faible champ ( $M(H) \propto H$ ), pour atteindre une saturation à fort champ ( $M(H) = m_s \cdot \phi$ ). D'après l'équation (I.6), la pente initiale est proportionnelle à la taille des particules et évolue comme  $D^3$ . Le niveau de saturation est quant à lui déterminé par la concentration volumique en nanoparticules.

Le comportement de l'aimantation permet non seulement de déterminer les propriétés magnétiques des échantillons mais renseigne également sur la distribution en taille de la suspension.

L'aimantation  $M(D, H)$  d'une assemblée de particules peut donc se calculer par la distribution en taille  $P(D)$  de type log-normale du diamètre des particules magnétiques :

$$M(D, H) = m_s \cdot \phi(D) \cdot L\left(m_s \cdot \frac{\mu_0 \cdot \pi \cdot D^3}{6 \cdot k_B \cdot T} \cdot H\right) \quad (\text{I.7})$$

L'aimantation résultante du liquide magnétique soumis à l'influence d'un champ magnétique est alors donnée par l'intégrale suivante :

$$M(H) = \int_0^\infty M(D, H) \cdot dD \quad (\text{I.8})$$

Soit à faible champ :

$$M(H) = \left(\frac{m_s^2 \cdot \mu_0 \cdot \pi}{18 \cdot k_B \cdot T} \int_0^\infty \phi(D) \cdot D^3 \cdot P(D) \cdot dD\right) \cdot H \quad (\text{I.9})$$

Où :

$$\phi(D) = \phi \frac{D^3 \cdot P(D)}{\int_0^\infty d^3 \cdot P(D) \cdot dD} \quad (\text{I.10})$$

La connaissance de l'aimantation en fonction du champ permet en conséquence d'estimer le diamètre des particules ainsi que la polydispersité du ferrofluide étudié à la fin de la synthèse. On retrouve les éléments précédents sur la figure I-6 où les comportements d'aimantation de trois échantillons de particules magnétiques de taille différente sont tracés. On peut voir que les niveaux de saturation sont identiques car la concentration en nanoparticules est identique ; par contre, les pentes initiales sont distinctes et d'autant plus grandes que la taille est grande.

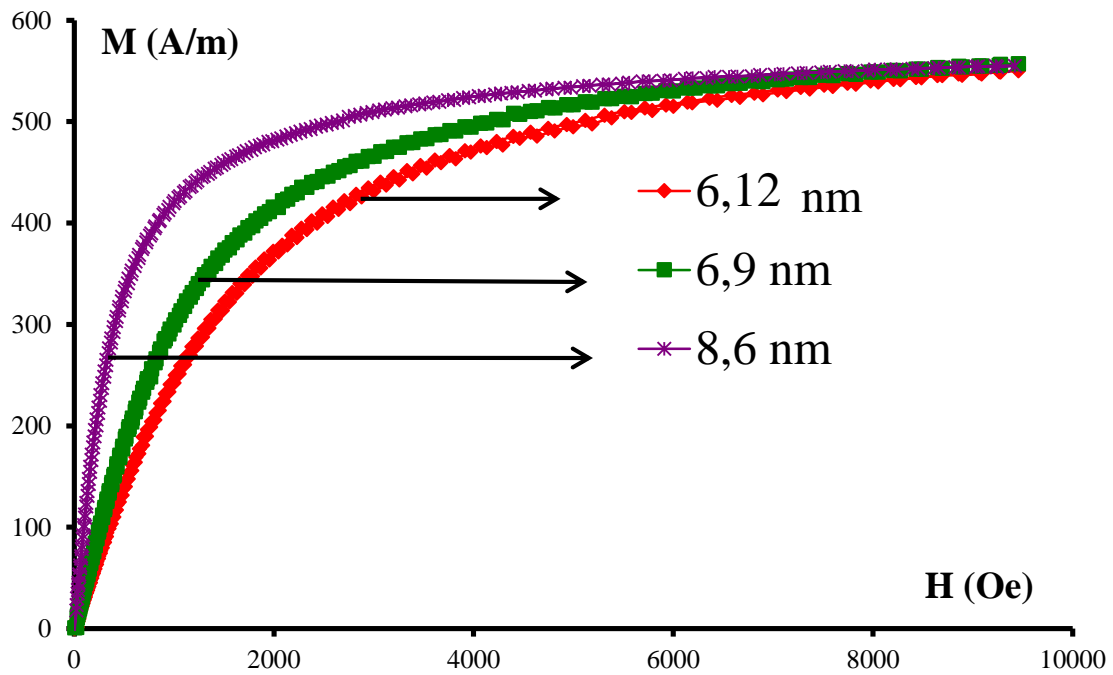


Figure I-6 : Comportements d'aimantation de trois échantillons de particules de taille différente [21].

Il se dégage aussi de ces courbes le constat suivant : il est nécessaire de fournir un fort champ externe pour orienter les particules de petite taille. Dans le cas où, les particules magnétiques sont bloquées dans une matrice solide, le comportement est différent. Le comportement de ces particules magnétiques bloquées sera l'objet du point suivant.

### I.2.3 Aimantation des nanoparticules bloquées

Etudions maintenant le cas des particules bloquées, par exemple piégées de façon aléatoire dans une matrice sol-gel de silice.

Hors champ magnétique externe, les moments magnétiques des particules s'orientent selon leur axe de facile aimantation qui sont orientés aléatoirement et l'aimantation globale est nulle (figure I-7.a). Par contre, lorsqu'on applique un champ magnétique externe  $\vec{H}$ , la particule et l'axe ne bougent pas, mais les moments tendent à s'orienter selon le champ (figure I-7.b). Si le champ est coupé, la particule et son axe ne bougent pas mais les moments restent orientés selon la position d'équilibre faisant l'angle le plus faible avec la direction du champ (figure I-7c : le

petit carré). Il y a rémanence ( $M_R$  : aimantation rémanente) (figure I-8) et l'aimantation globale est non nulle (figure I-7.c). La variation de l'aimantation est représentée sur la figure I-8.

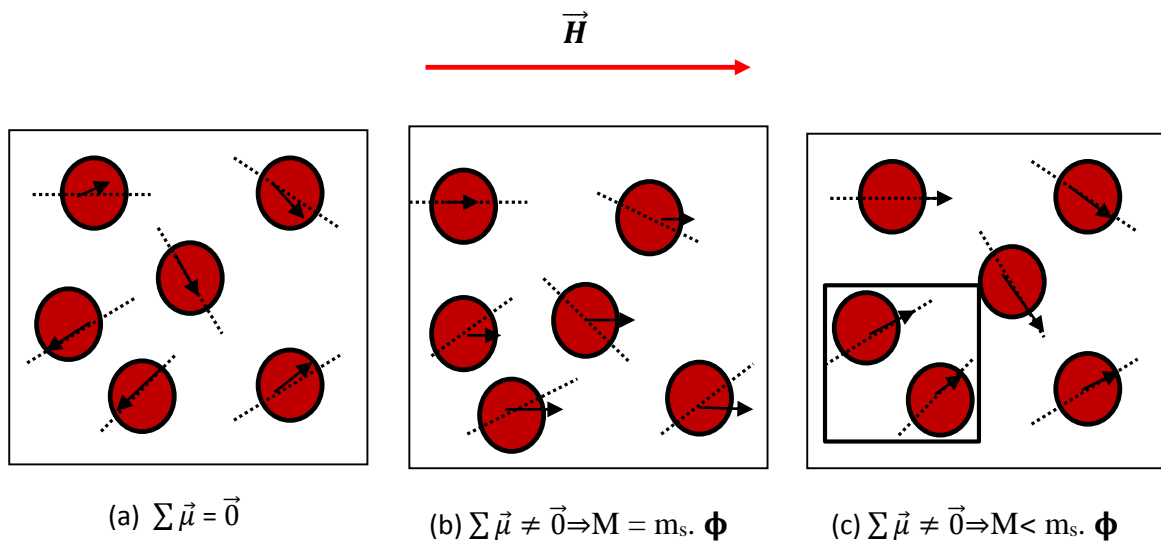


Figure I-7 : a) Ensemble de particules bloquées dans une matrice (b) Rotation des moments magnétiques des particules soumis à un champ appliqué  $\vec{H}$ . (c) Particules bloquées et moments bloqués.

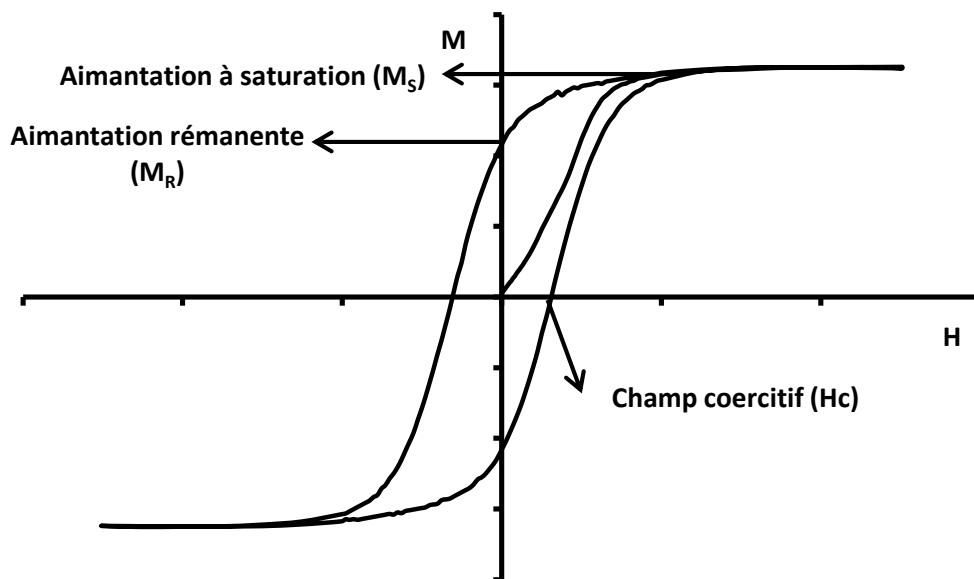


Figure I-8: Mesure SQUID sur un ensemble de particules magnétiques de ferrite de cobalt dans l'état bloqué. Température 90K.

Pour basculer les moments magnétiques des particules magnétiques, il est primordial d'appliquer une énergie magnétique au moins égale à l'énergie d'anisotropie ; et cela crée une source coercitive ( $H_C$  : champ coercitif) (figure I-8).

### I.3 Effets magnéto-optiques et optiques

Après avoir décrit les phénomènes physiques sur des particules magnétiques, nous décrirons dans cette partie les effets magnéto-optiques et optiques de ces mêmes particules. Le phénomène de rotation de la polarisation de la lumière dans un milieu placé dans un champ magnétique externe a été découvert par Michael Faraday en 1845 [22]. Cet effet de rotation de la polarisation apparaît lors de la transmission de la lumière à travers un milieu placé dans un champ magnétique externe parallèle à la direction de propagation.

#### I.3.1 Interaction lumière matériau aimanté

Soit une onde lumineuse polarisée linéairement. Lors de l'interaction avec un matériau soumis à un champ magnétique, elle subit une rotation de polarisation proportionnelle à la composante du champ magnétique parallèle à la direction de propagation de la lumière.

L'origine physique de cette interaction magnéto-optique vient du mouvement d'un électron au sein d'un atome d'un matériau sous l'action combinée d'un champ magnétique statique  $\vec{H}$  et d'une onde lumineuse (onde électromagnétique) qui s'y propage.

Cette théorie des effets magnéto-optiques se base sur la résolution de l'équation de Maxwell, dans un matériau soumis à un champ magnétique orienté selon Oz :  $\vec{H} = H \cdot \vec{u}_z$  dont la permittivité du milieu est décrite par le tenseur  $\varepsilon$  :

$$\varepsilon = \begin{vmatrix} \varepsilon_{xx} & -i\varepsilon_{xy} & 0 \\ i\varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{xx} \end{vmatrix} \quad (\text{I.11})$$

Pour une onde lumineuse longitudinale ( $\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot \exp(j(\omega \cdot t - k \cdot z))$ ), la résolution montre que seuls deux types d'onde peuvent se propager sans altération :

Les vibrations circulaires droites (vcd) caractérisées par un indice de propagation :

$$v_d = \sqrt{\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{xy}} \quad (\text{I.12})$$

Les vibrations circulaires gauches (vcg) caractérisées par un indice de propagation :

$$v_g = \sqrt{\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{xy}} \quad (\text{I.13})$$

Ces polarisations circulaires droite et gauche constituent les états propres de propagation. L'application d'un champ magnétique au matériau a ainsi créé une symétrie circulaire qui ne permet que la propagation d'onde électromagnétique ayant une polarisation circulaire. La projection sur les états propres de propagation d'une onde polarisée linéairement correspond ainsi à deux états de polarisation circulaire droite et gauche (figure I-9) :

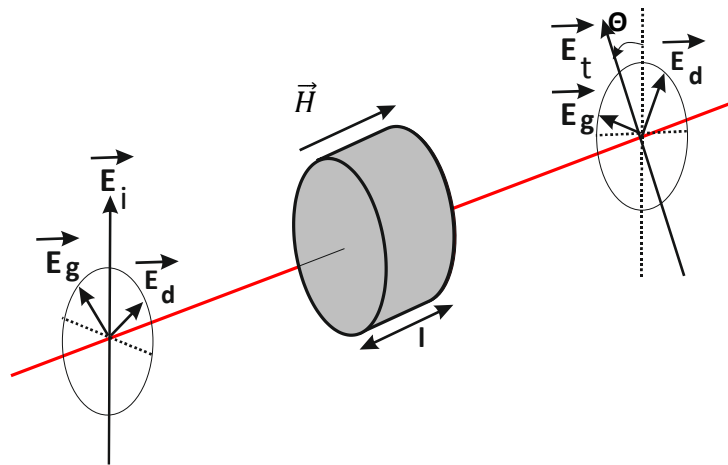


Figure I-9: Évolution de l'état de polarisation d'une onde rectiligne au cours de la traversée d'un matériau soumis à un champ magnétique  $\vec{H}$ .  $\vec{E}_d$  et  $\vec{E}_g$  sont les composantes de vibrations droites et gauches.  $\vec{E}_i$  l'onde lumineuse incidente et  $\vec{E}_t$  l'onde transmise.

Cette figure montre une rotation du plan de polarisation d'une onde lumineuse incidente, polarisée linéairement, après avoir traversé le matériau sur une longueur  $l$  selon la direction de l'aimantation sous l'influence d'un champ magnétique. La rotation Faraday est due à la

différence de phase accumulée sur cette distance par les vibrations circulaires droite et gauche [23]. D'où son expression :

$$\theta = \frac{\Phi}{2} = \frac{l \cdot \pi \cdot R_e (n_g - n_d)}{\lambda} = \frac{\pi \cdot l}{\lambda} \cdot R_e (\sqrt{\epsilon_{xx} + \epsilon_{xy}} - \sqrt{\epsilon_{xx} - \epsilon_{xy}}) \approx \frac{\pi \cdot l \cdot R_e (\epsilon_{xy})}{\lambda \cdot \sqrt{\epsilon_{xx}}} \quad (\text{I.14})$$

Cette rotation Faraday est donc proportionnelle au terme hors diagonal  $\epsilon_{xy}$ . Dans le cas simple d'un électron élastiquement lié, elle est proportionnelle au champ magnétique appliqué [24].

Il est souvent plus utile de noter cette rotation en terme de rotation spécifique par unité de longueur  $l$  :  $\theta_F (^\circ/cm) = \frac{180}{\pi \cdot l} \cdot \theta$

L'intérêt qu'apporte la rotation Faraday est sa non réciprocity : l'inverse du sens de propagation ne change pas le sens de la rotation Faraday. Il faut comprendre ici, qu'une onde polarisée rectilignement faisant un aller-retour dans le matériau subit une rotation de polarisation de  $2 \cdot \theta$  et donc ne retrouve pas son état initial.

### I.3.2 Rotation Faraday d'une assemblée de nanoparticules

Il a été défini ci-dessus que : lorsqu'une onde lumineuse polarisée rectilignement traverse un matériau soumis à un champ magnétique parallèle à la direction de propagation, alors elle subit une rotation Faraday produite sur une distance  $l$  qui est la différence de phase accumulée  $\Phi$  sur cette distance par les vibrations circulaires droite et gauche ; et sa relation est (I.14).

Dans le cas d'un liquide magnétique constitué de nanoparticules de type ferromagnétique la rotation Faraday a pour expression [21] :

$$\theta \approx \frac{\pi \cdot l \cdot \phi \cdot \epsilon_{xy} \cdot L(\xi)}{\lambda \cdot \sqrt{\epsilon_0}} \quad (\text{I.15})$$

Où  $\epsilon_0$  est la permittivité du liquide porteur (eau) et  $\lambda$  la longueur d'onde

Appliquée à une distribution en diamètre suivant la loi log-normale, l'expression de la rotation Faraday se déduit ainsi :

$$\theta(H) = \frac{\pi \cdot l \cdot \epsilon_{xy}}{\lambda \cdot \sqrt{\epsilon_0}} \int_0^\infty \phi(D) \cdot L\left(\frac{\mu \cdot H}{k_B \cdot T}\right) \cdot dD \quad (\text{I.16})$$

Elle est donc proportionnelle à la concentration volumique  $\phi$  des nanoparticules, au terme hors diagonal  $\epsilon_{xy}$  (c'est-à-dire proportionnel à l'aimantation  $M$ ) du tenseur permittivité représentant

l'activité magnéto-optique du matériau constituant les nanoparticules et à la fonction de Langevin de l'énergie d'interaction magnétique sans dimension. D'une manière pratique, on utilise plus souvent la rotation Faraday spécifique  $\theta_F$  ( $^\circ/cm$ ). Elle s'écrit :

$$\theta_F(^\circ/cm) = \frac{180}{\lambda \cdot \sqrt{\epsilon_0}} \cdot \text{Re}(\epsilon_{xy})$$

Notons qu'en dehors de la longueur de l'échantillon traversé par le faisceau ( $l$ ) et de la concentration volumique ( $\Phi$ ) en nanoparticules du matériau, la rotation Faraday dépend aussi à la fois des propriétés magnétiques du matériau considéré et de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) de la lumière incidente. Elle s'écrit sous la forme :

$$\theta_F(\lambda, H, T) = l \cdot \Phi \cdot C(\lambda) \cdot M(H, T) \quad (I.17)$$

$T$  est la température,  $H$  le champ magnétique appliqué et  $C(\lambda)$  représente le comportement spectral lié aux transitions dipolaires.

La figure I-10 montre le comportement de la rotation Faraday en fonction du champ appliqué de deux échantillons de ferrofluide à base de ferrite de cobalt de taille différente avec une concentration volumique identique ( $\phi = 0,1\%$ ) à la longueur d'onde de  $\lambda = 820$  nm. Le comportement a été obtenu après avoir retranché l'effet paramagnétique du liquide porteur.

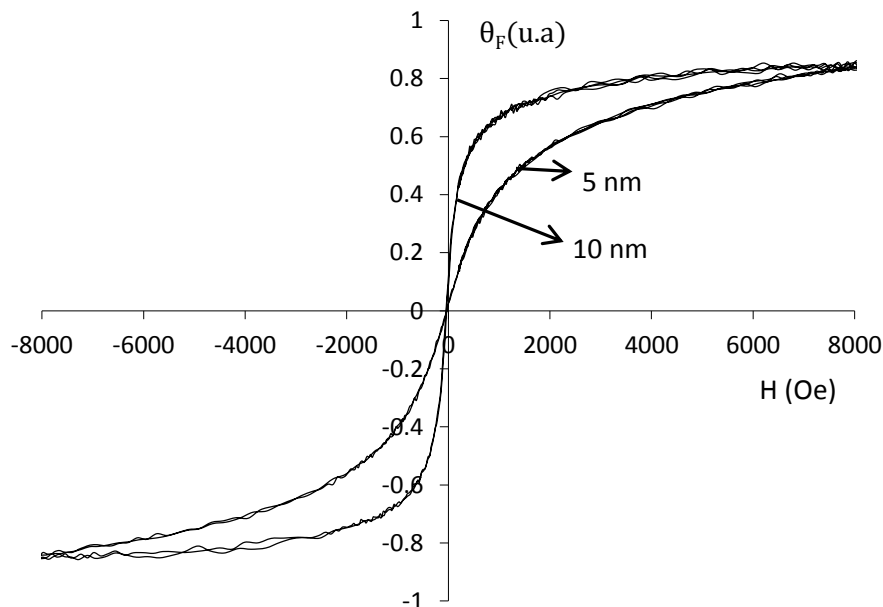


Figure I-10 : Rotation Faraday de deux échantillons de ferrofluide à base de ferrite de cobalt en fonction du champ magnétique appliqué, à la longueur d'onde de 820 nm.



Il ressort de ces deux comportements en fonction du champ appliqué, des observations suivantes :

- Le comportement obtenu est parfaitement réversible avec les absences d'hystérésis et de rotation rémanente. Un changement de sens du champ provoque un changement de signe de la rotation.
- Un comportement linéaire à faible champ où la pente de la courbe augmente avec la taille.

On peut ainsi dire que les comportements peuvent être décrits comme la fonction de Langevin. Ces observations qui se dégagent de ces comportements sont conformes aux relations (I.5) et (I.6).

### I.3.3 Comportement spectral

Le comportement spectral de la rotation Faraday en fonction de la longueur d'onde nous renseigne sur les propriétés physiques de ces liquides magnétiques. La figure I-11, présente le comportement de la rotation Faraday dans la gamme spectrale 400-1600 nm d'un échantillon de ferrofluide à base de ferrite de cobalt :

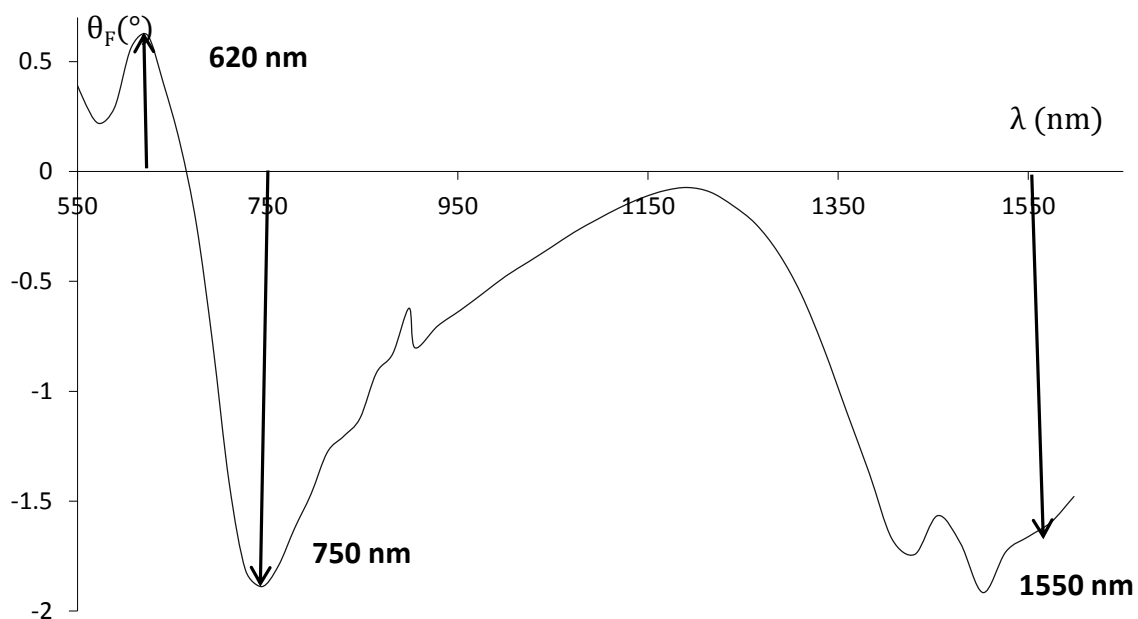
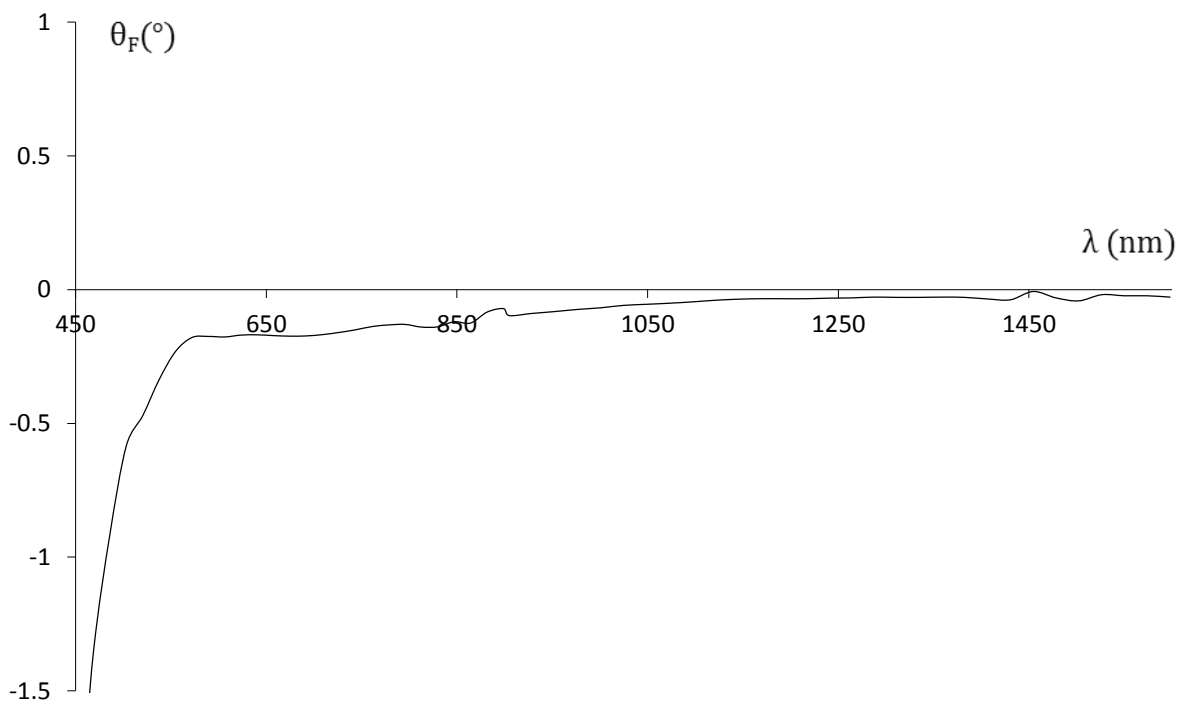


Figure I-11 : Rotation Faraday spécifique d'un échantillon de ferrite de cobalt de taille 10 nm et de concentration volumique  $\phi = 0,1\%$  en fonction de la longueur d'onde. Epaisseur de la cellule de mesure :  $e = 1\text{mm}$

La mesure de la rotation Faraday sur ce liquide magnétique à la concentration volumique ( $\phi = 0,1\%$ ) a été effectuée en utilisant le banc polarimétrique à modulateur photo élastique dont dispose le laboratoire. Le comportement montre des résonances à trois niveaux principaux : 620 nm, 750 nm et 1550 nm (gamme Télécom) [25]. On peut s'apercevoir que la rotation Faraday peut changer de signe selon la longueur d'onde.

Une différence entre le comportement de la rotation Faraday de nanoparticules de ferrite de Cobalt et le comportement obtenue pour des nanoparticules de Maghémite peut être constatée (figure I-11 et I-12) :



*Figure I-12 : Rotation Faraday d'un échantillon de Maghémite de taille 10 nm, de concentration volumique  $\phi = 0,1\%$  en fonction de la longueur d'onde. Epaisseur de la cellule de mesure :  $e = 1\text{mm}$*

Dans cette gamme spectrale (450-1550 nm), on peut constater que la rotation diminue lorsque la longueur d'onde augmente.

### I.3.4 Transmittance et facteur de mérite

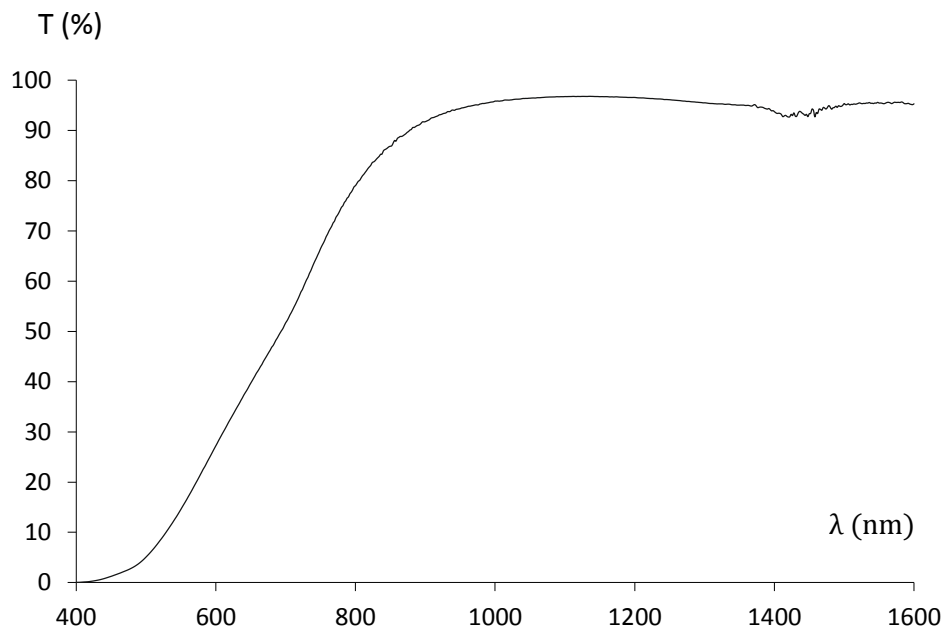
Si une intensité  $I_0$  de lumière traverse une épaisseur d'un échantillon homogène, l'intensité transmise  $I$  s'écrit :

$$I = I_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot e) \quad (\text{I.18})$$

avec  $e$  : la longueur du trajet ou l'épaisseur du matériau ;  $\alpha$  : coefficient d'absorption du matériau. La transmittance suit alors la loi de Beer-Lambert donnée par l'expression :

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha \cdot e) \quad (\text{I.19})$$

La figure I-13 montre une représentation de cette transmittance :



*Figure I-13 : Transmittance d'un liquide magnétique de ferrite de cobalt synthétisé par coprécipitation de concentration 0,1 % et de taille 5 nm. Le saut autour de 1450 nm est dû à la bande d'absorption de l'eau qui donne une valeur très faible de référence.*

La courbe présente une bonne transparence dans la gamme Télécom (1550 nm).

La qualité du matériau se mesure aussi par le rapport de la rotation Faraday spécifique (rotation Faraday absolue sur l'épaisseur de la cellule) et l'absorption. Ce rapport est appelé Facteur de mérite et il est exprimé par :

$$F = \frac{\theta_F \left( \frac{\circ}{cm} \right)}{\alpha \left( \frac{1}{cm} \right)} \quad (I.20)$$

La rotation Faraday étant proportionnelle à la concentration volumique ainsi qu'à l'absorption  $\alpha$  [26], le facteur de mérite est ainsi indépendant de ces deux paramètres.

L'évolution du facteur de mérite en fonction de la longueur d'onde pour un ferrofluide de ferrite de cobalt de 20 nm est illustrée sur la figure I-14. L'évolution de ce facteur présente de larges pics proches de 1000 nm et 1550 nm. Le fort effet observé à 1550 nm, longueur d'onde Télécom qui nous intéresse, peut s'expliquer par une bonne transparence et une forte rotation Faraday obtenue dans cette gamme. Ce paramètre permettra de rendre compte plus précisément de la qualité d'un matériau magnéto-optique.

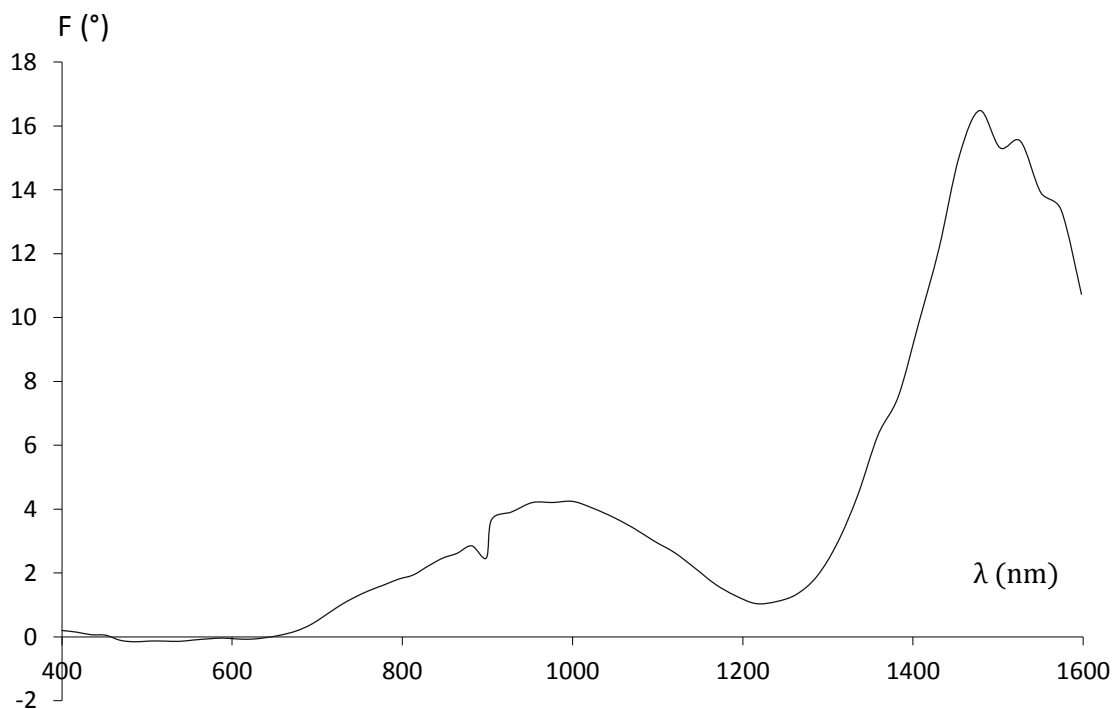


Figure I-14 : Facteur de mérite  $F$  (°) de ferrite de cobalt de 20 nm (S451ACD) en fonction de la longueur d'onde.

La réalisation de composants magnéto-optiques à base de nanoparticules magnétiques nécessite alors de tenir compte de la taille des particules pour en optimiser la fonctionnalité. C'est ainsi

qu'au sein du laboratoire Hubert Curien, le choix s'est porté sur des nanoparticules magnétiques de ferrite de cobalt dans une solution acide pour la réalisation des couches minces depuis plusieurs années. Comme il a été montré précédemment, le ferrite de cobalt permet l'obtention d'une rotation Faraday élevée à la longueur d'onde visée dans ce travail. Ces nanoparticules de ferrite de Cobalt seront dans une matrice sol-gel solide qui aura un rôle mécanique. Cette matrice, constituée de précurseurs de silice et comportant les nanoparticules doit être portée à une température de 90°C [7] afin d'accélérer la polymérisation de la matrice. Ce traitement thermique basse température est un avantage important vis à vis de procédés d'élaboration de certains matériaux ayant des propriétés magnéto-optique intéressantes mais nécessitant des traitements thermiques à des températures plus élevées. Par exemple l'élaboration du grenat de fer et d'yttrium (YIG), nécessite un traitement de 800°C pour sa cristallisation [27], traitement incompatible avec certains procédés industriels.

## **I.4 Contexte et objectifs de la thèse**

### **I.4.1 Composants intégrés magnéto-optiques**

Ces dernières années, de nombreuses voies de recherches théoriques et expérimentales de l'application des effets magnéto-optiques ont été développées pour la réalisation des composants non réciproques intégrés. Les travaux réalisés présentant les meilleurs résultats ont été obtenus en déposant une couche de grenat d'yttrium et de fer substitué au cérium (Ce-YIG) sur un résonateur en anneau de silicium (ring) [28]. Mais l'élaboration de ce matériau, nécessite un traitement thermique autour de 800°C ; température trop élevée qui sera un frein lors de l'intégration. Pour cette raison, de nouvelles voies de recherche avec d'autres matériaux présentant des propriétés magnéto-optiques intéressantes sont indispensables pour la résolution des problèmes liés à l'intégration.

Le composant type dont le fonctionnement repose sur un tel effet magnéto-optique est l'isolateur optique [29]. Ce composant permet la propagation de la lumière dans le sens direct, mais bloque la lumière dans le sens retour. Ainsi ce composant permet la protection des composants environnants, de réflexions parasites.

La figure I-15 montre le fonctionnement d'un tel composant au sein d'un dispositif d'amplification optique très utile dans les télécommunications. Les signaux (signal faible et Laser pompe) parcourent un coupleur puis l'amplificateur à fibre dopée erbium (EDFA) [30] :

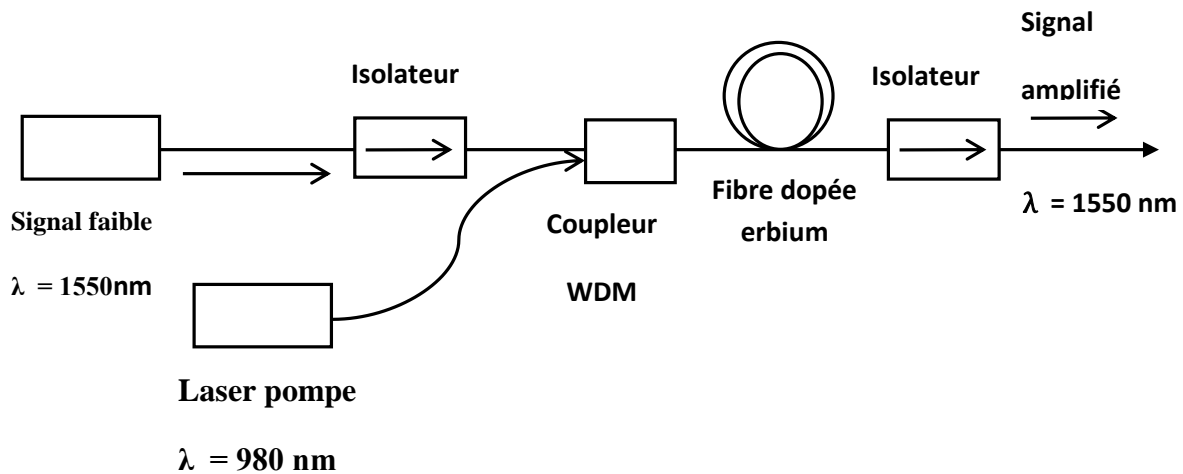


Figure I-15: Principe de fonctionnement des amplificateurs à fibre EDFA

Deux isolateurs sont placés à la sortie et à l'entrée de cet amplificateur (figure I-15), pour autoriser un seul sens de propagation assurant ainsi la stabilité de l'amplificateur. Actuellement, une telle version intégrée de ce composant est vivement attendue.

Malgré des difficultés rencontrées lors d'intégration des matériaux magnéto-optiques classiques (traitement autour de  $800^\circ\text{C}$ ), ces matériaux restent et demeurent essentiels dans le développement de ces composants du fait de leur bonne transparence dans la gamme Télécom ( $1550 \text{ nm}$ ). Des isolateurs optiques intégrés ont été proposés (figure I-16) avec comme matériau utilisé le GdGa : YIG, déposé par épitaxie en phase liquide [21, 31] :

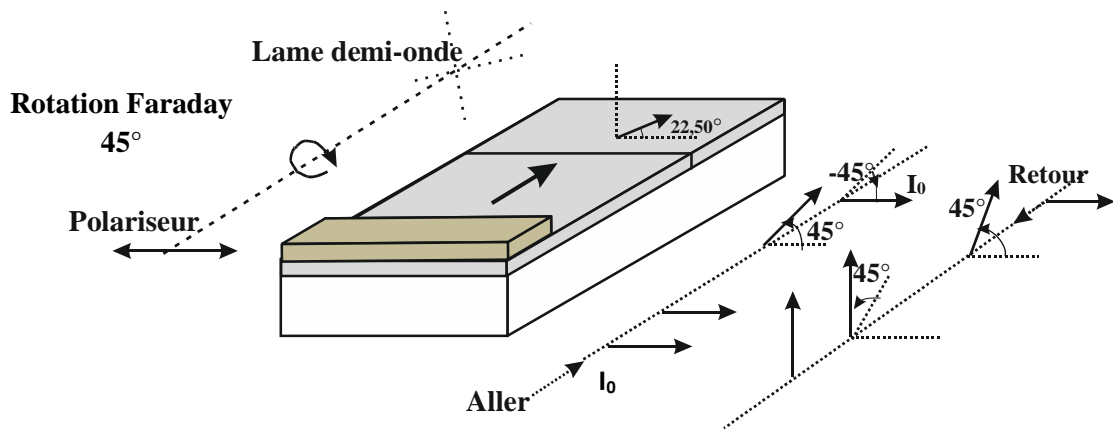


Figure I-16 : Vue représentative d'un isolateur optique intégré basé sur la rotation Faraday non réciproque.

Il est composé d'un composant magnéto-optique fournissant une rotation Faraday de  $45^\circ$ , d'un polariseur et d'une lame demi-onde dont l'axe est incliné de  $22,5^\circ$ .

La lame demi-onde ayant un effet miroir, est inclinée de  $45^\circ$  par rapport au polariseur. Cette lame laisse passer la lumière polarisée qui a subi une rotation de  $45^\circ$  par le rotateur Faraday. Par contre dans le sens retour, la rotation de  $45^\circ$  se fait dans le sens opposé et la direction de polarisation de la lumière se trouve inclinée de  $90^\circ$  par rapport au polariseur qui bloquera ainsi le signal retour. Ainsi l'isolateur optique intégré est un composant non réciproque basé sur la rotation Faraday.

Vu l'ampleur sur le marché des besoins en télécommunications optiques, il est absolument nécessaire de pouvoir réaliser ce type de composant par l'intégration des matériaux disposants de ces propriétés magnéto-optiques.

C'est ainsi que le laboratoire Hubert Curien s'était lancé dans la réalisation d'un composite obtenu par le dopage d'une matrice de silice par des particules magnétiques acides pour la réalisation des couches minces magnéto-optiques sur verre.

## I.4.2 Démarche composite

Cette démarche consiste à réaliser un matériau composite magnéto-optique par le procédé sol-gel qui est une méthode de dépôts de couches minces techniquement simple et avec un traitement thermique « doux » vis à vis des contraintes énumérées précédemment. L'approche se fait en quatre étapes : la première étape consiste à réaliser la matrice sol-gel à base de précurseurs de silice, par suite de réactions chimiques à température ambiante. Pour la seconde étape, on effectue le dopage par des nanoparticules magnétiques. La troisième étape est le dépôt de la couche mince sur un substrat par la méthode dite de trempage et tirage (dip-coating). L'ultime étape est le traitement thermique dans un four à une température de 90°C suivi d'un traitement UV, de manière à obtenir après la gélification, un composite à base de silice. La matrice obtenue possède un faible indice de réfraction d'environ 1,5. Lorsque la matrice est dopée avec les nanoparticules, l'indice du composite est compris entre 1,5 et 1,55.

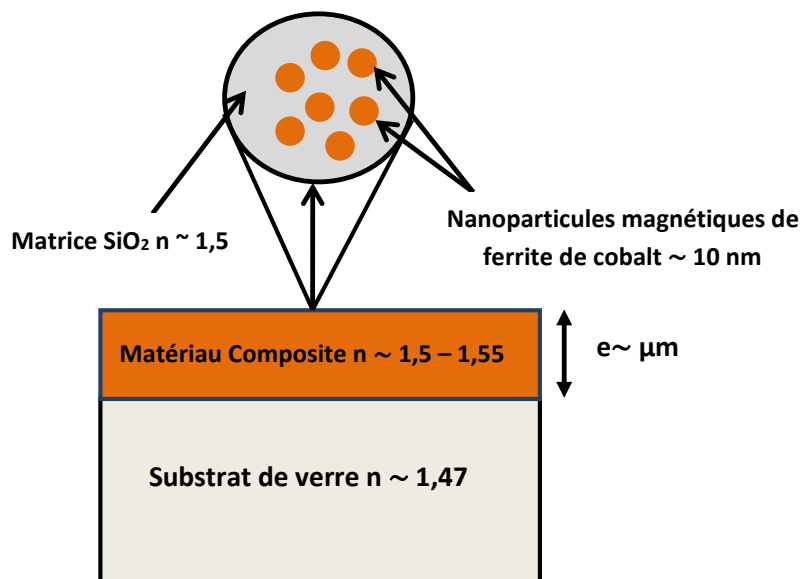


Figure I-17 : Schéma d'un matériau composite de liquides magnétiques dans une matrice de silice sur du substrat de verre.

De par les différents travaux réalisés dans la littérature [7, 21, 26, 32], cette thèse propose l'étude de nouvelles nanoparticules magnétiques. Ces particules ont été réalisées à l'aide de traitements chimiques différents. L'objectif sera d'optimiser le facteur de mérite de composants en fonction de la taille de ces particules magnétiques et de leur méthode de fabrication. Les



liquides magnétiques concernés par cette étude sont : le ferrite de cobalt ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) et la Maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Le nombre de liquides utilisés (différentes concentrations et tailles des nanoparticules) est respectivement 15 et 5 pour le ferrite de cobalt et la Maghémite. Ainsi après optimisation du facteur de mérite, le liquide de dopage retenu nous permettra de réaliser un matériau composite et d'étudier ses propriétés.

### **I.4.3 Objectifs**

Notre travail s'inscrit dans le cadre des travaux déjà réalisés au sein du laboratoire Hubert Curien dans le projet « magnéto-optique » qui s'est spécialisé dans la caractérisation magnéto-optique par banc polarimétrique de liquides magnétiques et de particules magnétiques bloquées dans une matrice de silice pour diverses applications. D'autre part, le groupe "PHENIX (ex PECSA)" de l'Université Pierre et Marie Curie de Paris, avec lequel il y a eu une grande interaction durant les quatre années de thèse, est reconnu pour ses activités dans le domaine des liquides magnétiques à base de nanoparticules et a fourni les différents liquides magnétiques cités précédemment et qui seront utilisés dans ce mémoire. Ce travail consiste à étudier la rotation Faraday et la transmittance des nanoparticules magnétiques en fonction de la taille et du type de particules : soit dans un liquide porteur (eau), soit dans une matrice sol-gel (matériau composite). Ainsi nous devons identifier la taille des nanoparticules magnétiques permettant l'obtention de la rotation rémanente ( $\theta_{FR}$ ) maximale et du facteur de mérite optimal.

## **I.5 Conclusion**

Dans ce chapitre fixant les bases de ce travail, nous avons défini les nanoparticules magnétiques et leurs propriétés magnétiques particulières pour la compréhension de ce travail. Nous avons mis en évidence l'intérêt de ces nanoparticules pour la réalisation des matériaux composites présentant des effets magnéto-optiques. Différentes recherches réalisées sur ce type de matériaux utilisant ces particules ont été décrites. Le travail va porter sur des particules magnétiques dispersées dans un liquide porteur et dans une matrice de silice.

La possibilité de comprendre les phénomènes physiques liés à ces effets magnéto-optiques en fonction du type de particules, de la taille de ces particules, de leur concentration et de l'environnement chimique a motivé l'idée de ce travail. Afin de quantifier ces phénomènes, la rotation Faraday et la transmittance des échantillons élaborés seront étudiées. Car ces nanoparticules présentent des propriétés physiques encore mal connues et débattues actuellement.

Mais pour une bonne compréhension des phénomènes physiques qui interviennent, une investigation sur la structure électronique de ces liquides magnétiques est indispensable. Le chapitre suivant a pour objectif d'apporter des compléments sur les propriétés physiques et les énergies qui interviennent dans le comportement de ces particules.

## REFERENCES :

- [1] J.C. Bacri, R. Perzynski, and D. Salin, « Les liquides magnétiques », *La Recherche*, 18, (192), pp : 1150-1159, (1987).
- [2] R. Massart, J.C. Bacri, R. Perzynski, « Les liquides magnétiques ou ferrofluides », *Tech. Ing, Traité Génie électrique, Doc. D 2 180 -1*, (1995)
- [3] « Ferrofluids: physical properties and applications », Ferrofluids Corporation, Nashua, NH, (1986)
- [4] M. Nakatsuka, H. Yokoyama, J. Shimoizaka, T. Funaki, « Damper Application of magnetic fluid for a vibration isolating table », *J.Magn.Magn.Mater.*, Vol.65, pp : 359-362, (1987)
- [5] R. E. Rosensweig, « Magnetic Fluids », *Scientific American*, Vol.247, pp : 136-145, (1982)
- [6] M. Mizumoto, H. Inoue, « Development of a magnetic liquid seal for clean Robots », *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol.65, N° 2-3, pp : 385-388, (1987).
- [7] F. Choueikani « Étude des potentialités de couches minces sol-gel dopées par des nanoparticules magnétiques pour la réalisation de composants magnéto-optiques intégrés ».Thèse de doctorat, Université Jean Monnet, St-Etienne, (2008).
- [8] R. E. Rosensweig, « Fluidmagnetic buoyancy », *AIAA J.*, Vol.4, pp : 1751-1758, (1965)
- [9] R. Massart, « Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media », *IEEE Trans. Magn.*, Vol.17, N°2, pp : 1247-1248, (1981)
- [10] E. Trémolet de Lacheisserie, « Magnétisme - Matériaux et applications », Editeur, Presses universitaires de Grenoble, Chapitre 22, pp : 333-347, (1999).
- [11] S. Neveu, A. Bee, M. Robineau, D. Talbot, « Size-Selective Chemical Synthesis of Tartrate Stabilized Cobalt Ferrite Ionic Magnetic Fluid », *J. Coll. Int. Sc.*, Vol.255, N°2, pp : 293-298 (2002)
- [12] F. Tourinho, R. Franck, R. Massart, « Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites », *J. Mat. Sci.*, Vol.25, N°7, pp : 3249-3254, (1990)

- [13] P. Hugounenq, M. Levy, D. Alloyeau, L. Lartigue, E. Dubois, V. Cabuil, C. Ricolleau, S. Roux, C. Wilhelm, F. Gazeau, R. Bazzi, « Iron Oxide Monocrystalline Nanoflowers for Highly Efficient Magnetic Hyperthermia », *J. Phys. Chem. C*, Vol.116, pp : 15702-15712,(2012)
- [14] J.C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, J. Servais « Magnetic transient birefringence of ferrofluids: particle size determination», *J.Phys*, Vol.48, pp : 1385-1391, (1987).
- [15] R. A. Buhrman and C. G. Granqvist, « Log-normal size distributions from magnetization measurements on small superconducting al particles». *J. Appl. Phys.*, Vol.47, N°5, pp : 2220-2222, (1976)
- [16] E. Hasmonay, E. Dubois, S. Neveu, J.C. Bacri, R. Perzynski, « Alternating magneto-birefringence of ionic ferrofluids in crossed fields» *Europ.Phys. J. B*, Vol.21, pp : 19-29, (2001).
- [17] J. P. Jolivet, E. Tronc, et C. Chaneac, «Synthesis of iron oxide- and metal-based nanomaterials», *Eur. Phys. J. Appl. Phys*, Vol. 10, N°3, pp : 167-172, (2000).
- [18] L.Néel, « Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d'orientation », *J de Phys. Radium*, Vol.15, N°4, pp : 225-239, (1954).
- [19] J. Lenglet « Génération de second harmonique et diffusion Rayleigh force dans les colloïdes magnétiques», Thèse de doctorat, Université Paris 7, (1996)
- [20] R.W. Chantrell, J. Popplewell, S.W. Charles, «Measurements of particle size distribution parameters in ferrofluids», *IEEE Trans. Magn. Mag.* Vol.14, pp : 975-977 (1978).
- [21] F. Royer «Étude et application des effets magnéto-optiques dans des couches minces sol-gel dopées a` l'aide de nanoparticules magnétiques», Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique, Grenoble, (2004).
- [22] R. Kekesi « Étude expérimentale de cristaux magnéto-photoniques 3D réalisés sous forme d'opales inversés par une matrice de silice dopée en nanoparticules magnétiques ». Thèse de doctorat, Université Jean Monnet, St-Etienne, (2011).
- [23] H.W. Davies et J.P. Llewellyn « Magneto optic effects in ferrofluids » *J. Phys. D. Appl. Phys.*, Vol.13, pp : 2327-2336, (1980).

- [24] G. Grynberg, A. Aspect, et C. Fabre, « Introduction aux lasers et à l'optique quantique », Ellipses, Paris, (1997).
- [25] F. Donatini, D. Jamon, J. Monin, et S. Neveu « Experimental investigation of longitudinal magneto-optic effects in four ferrite ferrofluids in visible-near infrared spectrum », *IEEE Trans. Magn.*, Vol.35, N°5, pp : 4311-4317, (1999).
- [26] F. Donatini, « Étude de l'anisotropie optique circulaire magnéto-induite des ferrofluides dans le domaine spectral visible-proche infrarouge. Applications » Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique, Grenoble, (1996).
- [27] K. Ishii, Y. Hoshi, M. Naoe, et S. Yamanaka, « Ferrites », *SPIE Proceedings*. SPIE, Bellingham, WA, (1980).
- [28] L. Bi, J. Hu, P. Jiang, D. H. Kim, G. F. Dionne, L. C. Kimerling, et C. A. Ross, « On-chip optical isolation in monolithically integrated non-reciprocal optical resonators », *Nature Photonics*, Vol. 5, N°. 12, pp : 758-762, Nov. (2011).
- [29] M.-C. Tien, T. Mizumoto, P. Pintus, H. Kromer, et J. E. Bowers, « Silicon ring isolators with bonded nonreciprocal magneto-optic garnets », *Opt. Express*, Vol. 19, N°.12, pp : 11740-11745, Juin (2011).
- [30] S. V. Kartalopoulos, «Introduction to DWDM Technology», I.E.E.E. Press, New York, (2000).
- [31] H. Amata « Faisabilité d'un isolateur optique intégré sur verre ».Thèse de doctorat, Université Jean Monnet, St-Etienne, (2012).
- [32] D. Jamon « Étude et application des anisotropies optiques de gels de silice dopés par des nanoparticules magnétiques ». Thèse de doctorat, Université Jean Monnet, St-Etienne, (2000).



## **CHAPITRE II**

---

### **NANOPARTICULES DE FERRITE :** **Constitution et propriétés physiques**

---

Tout au long du chapitre précédent, nous avons décrit les propriétés magnétiques et magnéto-optiques de nanoparticules magnétiques du point de vue macroscopique à l'échelle d'une nanoparticule puis d'une assemblée de nanoparticules. Cela nous a permis au final de définir les enjeux et objectifs de la thèse notamment en termes d'effet Faraday et facteur de mérite associé. Cependant, pour mieux appréhender ces propriétés et surtout analyser les résultats qui seront présentés au chapitre 4, il est nécessaire de s'intéresser à l'origine microscopique de ces propriétés. Ainsi, nous allons, dans ce chapitre, décrire la constitution atomique des matériaux constituant les nanoparticules de notre étude, à savoir principalement le ferrite de cobalt, et voir l'impact de la distribution des cations métalliques de fer et cobalt sur les propriétés d'intérêt : l'aimantation, l'anisotropie magnétique et les transitions dipolaires à l'origine de l'effet Faraday dans ces nanoparticules.

## **II.1 Structure cristalline**

Les différents ferrofluides étudiés dans ce travail ont tous été synthétisés au laboratoire PHENIX de l'UPMC. Cette équipe possède une expérience de plusieurs dizaines d'années dans la synthèse et la dispersion de nanoparticules magnétiques, notamment les ferrites. Sur la figure II-1 sont reportées différentes images prises au microscope électronique à transmission de différents types de nanoparticules. Les matériaux constitutifs de ces nanoparticules sont ici de la maghémite, du ferrite de cobalt ou du grenat d'yttrium et de fer. Dans chaque cas, on a affaire à une distribution de particules dont les formes sont plutôt aléatoires même si le traitement hydrothermal donne des facettes plus marquées. Ces particules présentent des tailles de l'ordre de la dizaine de nm, et on peut noter, dans chaque cas, la présence de tailles différentes au sein d'une même assemblée ce qui est le signe de la polydispersité de ces distributions. Nous allons désormais nous intéresser à la structure cristalline des matériaux constitutifs, et plus particulièrement les ferrites dont le ferrite de cobalt.



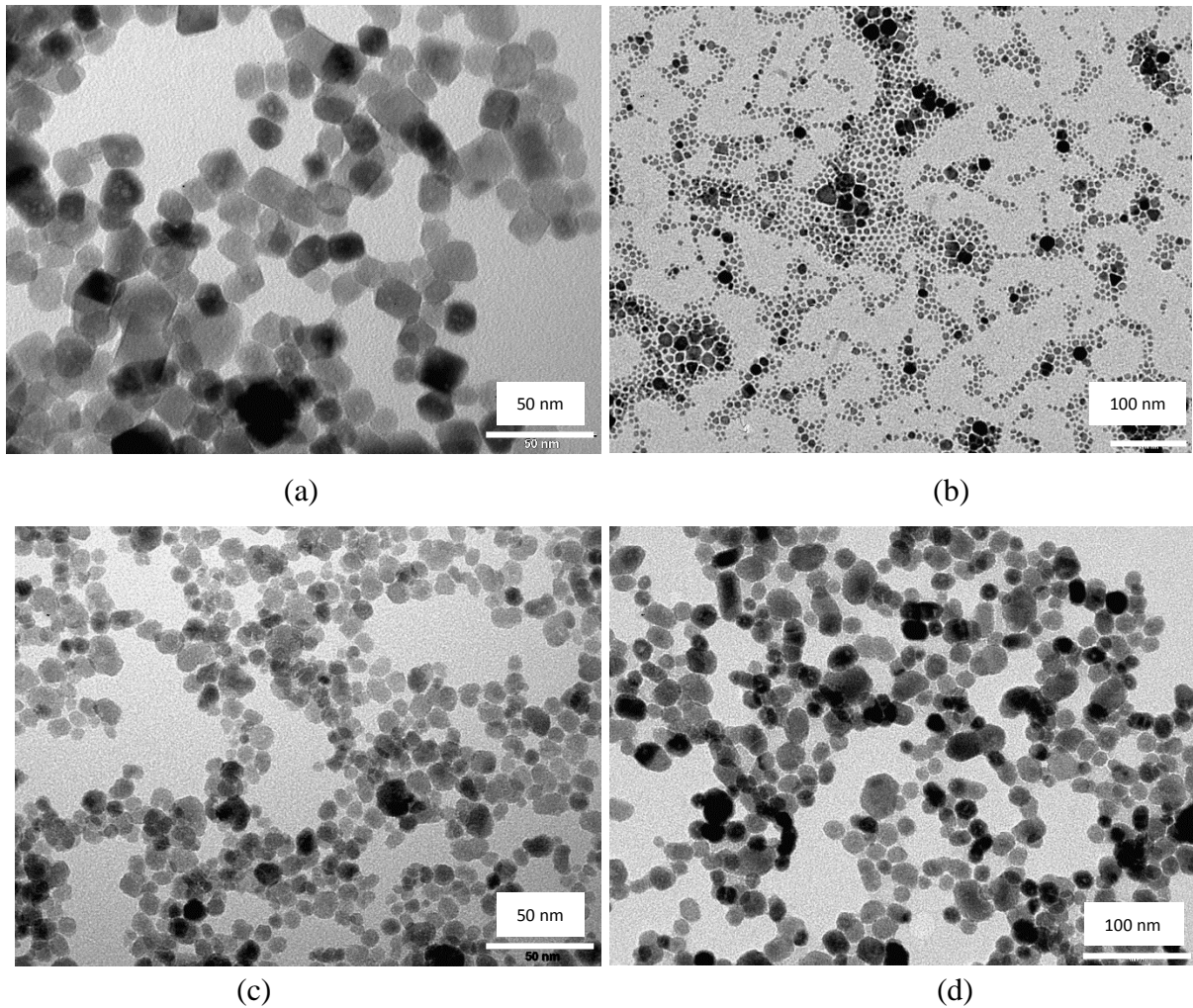


Figure II-1 : Clichés MET de nanoparticules synthétisées par co-précipitation : (a) maghémite (synthèse hydrothermale) ; (b) grenat d'yttrium et de fer ; (c) ferrite de cobalt (d) ferrite de cobalt (synthèse hydrothermale)

Les ferrites d'étude sont des oxydes de fer de formule générale  $MFe_2O_4$  où M est un cation divalent. Comme l'ont démontré indépendamment W.H. Bragg et S. Nishikawa en 1915 [1 – 2], ces ferrites cristallisent sous la forme « spinelle ». Cet arrangement est celui emprunté par le spinelle  $MgAl_2O_4$ , pierre fine utilisée en joaillerie. Comme reportée sur la figure II-2, la maille élémentaire de cette structure spinelle contient de 32 anions  $O^{2-}$  répartis sur un arrangement cubique face centré (cfc) qui définit 64 sites tétraédriques (site noté A) et 32 sites octaédriques (site noté B) [3]. 8 cations divalent  $Mg^{2+}$  occupent des sites tétraédriques, et 16 cations trivalent  $Al^{3+}$  occupent des sites octaédriques. Le groupe de symétrie associée est  $Fd\bar{3}m$  [4].

Suivant la répartition des ions divalents et trivalents sur ces types de sites, il existe deux types de spinelles : spinelle direct et spinelle inverse. Si le cation divalent occupe le site tétraédrique : on dit que le spinelle est direct ; et si le cation divalent occupe le site octaédrique, le spinelle est dit inverse [5]. Dans le cas où le cation divalent est reparti à la fois sur les deux types de sites, on parle de spinelle intermédiaire :  $(\text{Fe}^{3+}_x \text{M}^{2+}_{1-x})_A[\text{Fe}^{3+}_{2-x} \text{M}^{2+}_x]_B\text{O}_4$ ,  $x$  étant le taux d'inversion.

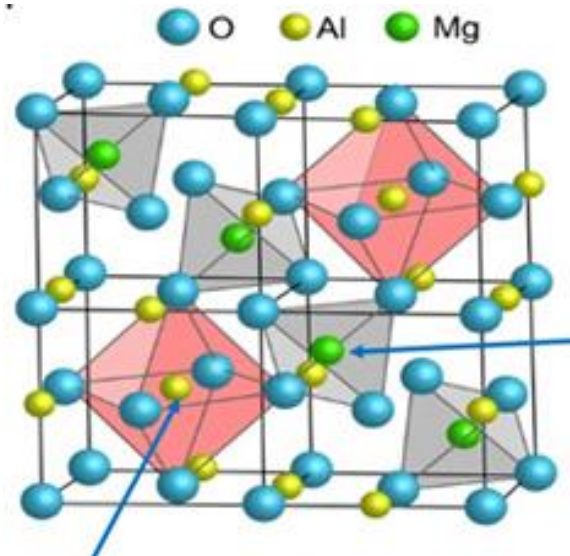


Figure II-2 : Représentation de la distribution ionique dans la structure spinelle. Les anions  $\text{O}^{2-}$  constituent un réseau cubique à faces centrées. Les cations divalent  $\text{Mg}^{2+}$  occupent des sites tétraédriques, et les cations trivalents  $\text{Al}^{3+}$  occupent des sites octaédriques. [6]

La magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , dont la formule détaillée s'écrit :  $(\text{Fe}^{3+})_A[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]_B\text{O}_4$ , est une spinelle inverse constituée d'ions fer à la fois bi et trivalents. La maghémite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$   $(\text{Fe}^{3+})_A[\text{Fe}^{3+}_{5/3} \text{ }_{1/3} \square]_B\text{O}_4^{2-}$  est une spinelle inverse lacunaire où  $\square$  représente une lacune [7].

Pour le ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , qui nous intéresse plus particulièrement, il s'agit d'une structure spinelle inverse  $(\text{Fe}^{3+})_A[\text{Fe}^{3+}\text{Co}^{2+}]_B\text{O}_4^{2-}$  avec 8 cations divalents de cobalt  $\text{Co}^{2+}$  en site octaédrique et 16 cations trivalents  $\text{Fe}^{3+}$  répartis également entre les sites tétra et octaédriques. Dans la réalité, le ferrite de cobalt est une spinelle intermédiaire avec des valeurs de taux d'inversion qui varie dans la littérature de 0,75 à 0,95.

La répartition des différents cations dans la structure cristalline a une importance fondamentale sur les propriétés du matériau, que ce soit pour l'aimantation résultante ou les interactions magnéto-optiques. C'est le sujet des deux parties suivantes.

## II.2 Aimantation

### II.2.1 Ordre magnétique dans les ferrites spinelles

Les ferrites de structure spinelle sont des matériaux magnétiques ferrimagnétiques en dessous d'une certaine température, appelée température de curie ( $T_C$ ). Elles sont constituées d'un réseau d'ions magnétiques porteurs de moment magnétique. Le moment magnétique résultant est la somme de deux contributions :

- Une contribution orbitale, associée au mouvement de l'électron sur son orbite.
- Une contribution du spin, associée au moment cinétique intrinsèque de spin de l'électron.

En l'absence d'un champ magnétique externe (i.e.  $H = 0$ ), l'ordre magnétique des cations présents dans ces ferrites de structure spinelle est orienté par les interactions d'échange entre les sites A, les sites B et entre les sites A et B.

La magnétite ( $Fe_3O_4$ ) dont la distribution ionique s'écrit :  $(Fe^{3+})_A[Fe^{3+}Fe^{2+}]_B O_4$  est l'exemple type où il existe différents types d'échanges : l'interaction de double échange entre les ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  des sites octaédriques (qualifiée de ferromagnétique i.e. moments magnétiques parallèles), et l'interaction antiferromagnétique par super échange entre les ions  $Fe^{3+}$  des sites tétraédriques et octaédriques (moments magnétiques de sens opposé). On peut voir la configuration sur la figure II-3.

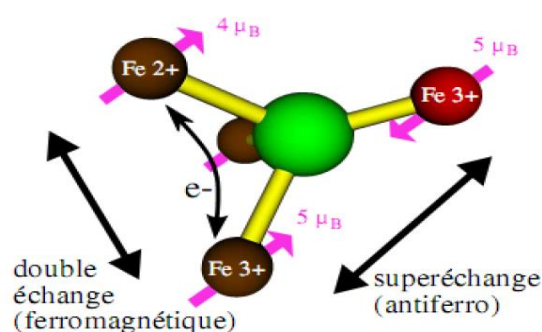


Figure II-3 : Schéma représentant les couplages de double échange et de super échange dans le cas de la magnétite. [8]

Pour le ferrite de cobalt qui présente une structure spinelle inverse comme la magnétite, tous les ions  $\text{Co}^{2+}$  sont placés en sites octaédriques. L'ordre magnétique ici découle de l'interaction de super échange entre l'anion d'oxygène et les cations des sites tétraédriques et des sites octaédriques. Ce couplage de type antiferromagnétique entre d'un côté les cations  $\text{Fe}^{3+}$  des sites tétraédriques, et de l'autre les cations  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  des sites octaédriques est élevé : de l'ordre de  $-3,3 \cdot 10^{-24}$  J. A l'inverse de la magnétique le couplage ferromagnétique de double échange entre les cations des sites octaédriques est faible de l'ordre de  $5,38 \cdot 10^{-23}$  J [9]. Ainsi le ferrite de cobalt est un composé ferrimagnétique.

Les cations  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  possèdent respectivement un moment de spin de  $5 \mu_B$  (magnéton de Bohr) et  $3 \mu_B$  [10]. Les moments dans les sites tétraédriques et les sites octaédriques sont opposés (Figure II-4) :

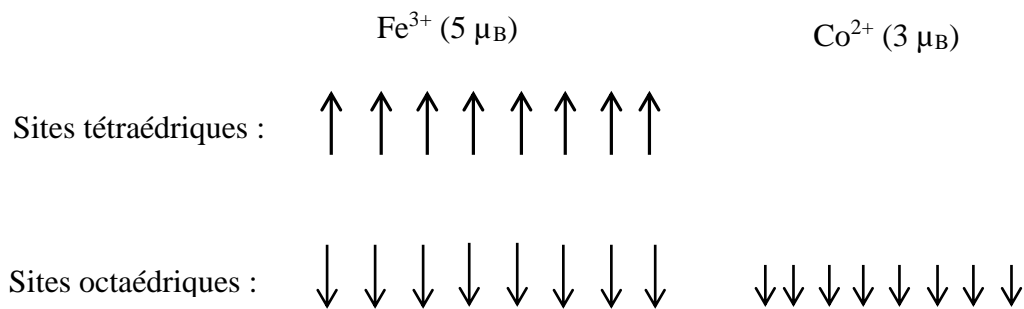


Figure II-4 : Moments de spin dans le ferrite de cobalt ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ).

On remarque que les moments magnétiques des ions  $\text{Fe}^{3+}$  s'annulent, et il ne reste que les moments magnétiques des ions  $\text{Co}^{2+}$  de  $3 \mu_B$ . Le moment magnétique résultant dans le ferrite de cobalt est ainsi identique au moment magnétique des cations  $\text{Co}^{2+}$   $3 \mu_B$  (valeur théorique) [11] et est égal à  $24 \mu_B$  par maille. Cette valeur théorique de  $3 \mu_B$  est inférieure à la valeur expérimentale  $3,7 \mu_B$  obtenue par Smit et al.[12]. Cela peut s'expliquer par le fait que cette valeur de  $3 \mu_B$  correspond au cas d'une inversion parfaite ( $x=1$ ) où les ions cobalts sont en sites octaédriques. Dans le cas plus général, où ils sont présents sur les deux types de sites ( $(\text{Fe}^{3+}_x \text{Co}^{2+}_{1-x})_A [\text{Fe}^{3+}_{2-x} \text{Co}^{2+}_x]_B \text{O}_4$ ), l'aimantation résultante devient  $(7-4 \cdot x) \mu_B$ . Dès que  $x$  est inférieur à 1, cette valeur devient supérieur à  $3 \mu_B$ . Cette aimantation résultante à l'échelle de la maille donne naissance à une aimantation à saturation du matériau de  $4,25 \cdot 10^5$  A/m [12]

La capacité d'orientation dans l'espace, par un champ magnétique externe par exemple, des moments de spin et donc de l'aimantation résultante n'est généralement pas la même selon les directions employées car la structure présente une anisotropie magnétique.

## II.2.2 Anisotropie magnétique

L'anisotropie magnétique signifie que l'aimantation d'un matériau, d'une couche mince ou d'une particule magnétique n'est pas libre en rotation, mais est liée à des directions dans lesquelles elle est plus facile à orienter que d'autres. Pour les nanoparticules magnétiques, il existe différentes anisotropies magnétiques. Les plus courantes sont l'anisotropie magnéto-cristalline et l'anisotropie de forme. Il existe également une anisotropie de surface.

### II.2.2.1 Anisotropie magnétocristalline :

L'anisotropie magnétocristalline est liée à la structure cristallographique du matériau. Elle provient de l'existence de directions cristallographiques appelées : « axes de facile aimantation » ou « axes de difficile aimantation ». Cette anisotropie peut être de type cubique (fer monocristallin) ou uniaxiale (cobalt monocristallin) selon la symétrie du cristal. La densité volumique d'énergie d'anisotropie magnétocristalline exprime l'intensité du lien entre le moment résultant et les directions privilégiées : elle est minimale pour les directions dites « faciles » et maximale dans le cas contraire. Elle s'exprime sous différentes formes :

- Dans un système uniaxial, elle s'écrit :

$$E_a^{uni} = K_1 \cdot \sin^2\theta + K_2 \cdot \sin^4\theta \quad (\text{II.2})$$

avec  $K_1$  et  $K_2$  les constantes d'anisotropies au premier et second ordre qui dépendent de la température et  $\theta$  l'angle entre l'aimantation et l'axe de facile aimantation qui est unique.

Dans le cas du cobalt monocristallin qui cristallise sous forme hexagonal compact, l'axe de facile aimantation est l'axe d'anisotropie uniaxiale et l'axe difficile est dans le plan de base. (Figure II-5 à droite).

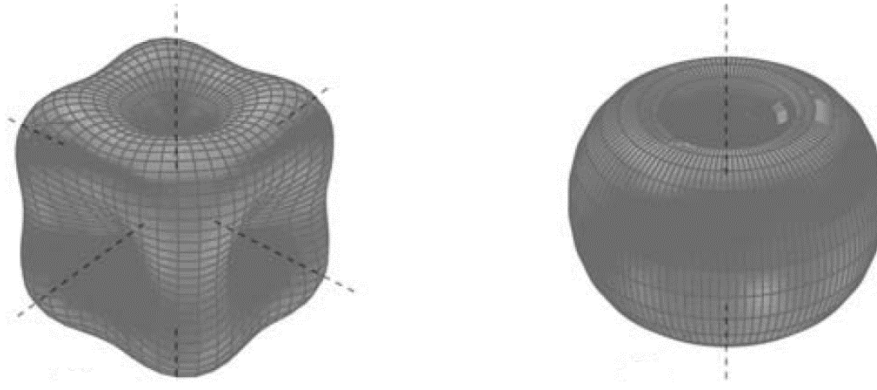


Figure II-5 : Directions de facile aimantation dans le cas d'une anisotropie cubique à gauche, et uniaxe à droite [13].

- Dans un système cubique, cette densité d'énergie s'exprime par :

$$E_a^{cub} = K_1. (\alpha_1^2. \alpha_2^2 + \alpha_2^2. \alpha_3^2 + \alpha_3^2. \alpha_1^2) + K_2. (\alpha_1^2. \alpha_2^2. \alpha_3^2) \quad (II.3)$$

Les  $K_i$  sont les constantes d'anisotropie qui dépendent de la température,  $\alpha_1\alpha_2\alpha_3$  sont les cosinus des angles entre la direction de l'aimantation et les axes de la maille cristalline. Le nombre et l'orientation des directions de facile/difficile aimantation dépendent principalement du signe de  $K_1$ . Si  $K_1 > 0$ , comme pour le ferrite de cobalt qui possède une constante  $K_1$  égale à  $2.10^5 \text{ J.m}^{-3}$  à température ambiante [13], il y a trois axes de facile aimantation dans les directions principales  $\langle 100 \rangle$  de la maille cubique comme illustré sur la figure II-5, ainsi que 4 directions de difficile aimantation dans les diagonales du cube  $\langle 111 \rangle$  [14]. Dans le cas contraire, comme pour la magnétiite qui possède une constante  $K_1$  égale à  $- 1.10^4 \text{ J.m}^{-3}$  [13], les axes de facile aimantation sont au nombre de quatre selon les directions  $\langle 111 \rangle$  [14].

A partir de la connaissance de ces constantes d'anisotropie magnétocristalline, on peut déterminer la valeur de la barrière d'énergie à franchir pour passer d'un axe de facile aimantation à l'autre. Ainsi pour un élément de cristal de volume  $V$ , et en réduisant l'analyse aux constantes de premier ordre cette énergie de barrière est égale à  $K_1V$  dans le cas d'une anisotropie uniaxe et  $K_1V/4$  pour une anisotropie cubique [15].

L'existence d'une anisotropie magnéto-cristalline dans un cristal magnétique repose sur trois conditions : une anisotropie spatiale des interactions de champ cristallin, un moment

magnétique orbital non nul, et un couplage spin-orbite non nul [13]. Si l'une des trois conditions n'est pas remplie, l'anisotropie magnéto-cristalline devient nulle. C'est le cas de la maghémite dont les ions  $Fe^{3+}$  présentent un moment orbital nul que ce soit pour les sites octaédriques ou tétraédriques [13]. C'est la situation opposée pour le ferrite de cobalt qui réunit les trois conditions pour l'ions  $Co^{2+}$  en site octaédrique et présente l'anisotropie magnéto-cristalline la plus forte des ferrites spinelles. Il est important de noter que le moment magnétique orbital de l'ion  $Co^{2+}$  en configuration tétraédrique étant nul [13], il ne contribue pas à l'anisotropie du matériau [16]. On comprend donc que la valeur du taux d'inversion x Tetra/Octa influence l'anisotropie du matériau.

Dans le cas plus particulier du ferrite de cobalt sous forme de nanoparticules, ce taux d'inversion dépend du budget thermique utilisé lors de la synthèse, avec un taux d'inversion plus faible pour les synthèses à basse température [17]. D'autre part, d'après les travaux réalisés par N. Moumen et al. [18], l'anisotropie de nanoparticules de ferrite de cobalt obtenues par voie de coprécipitation et de diamètre 5 nm de diamètre est cubique avec une légère contribution uniaxiale, alors que les particules de 2 et 3 nm présentaient une anisotropie purement uniaxiale. Ainsi, pour des nanoparticules de taille moyenne de 5 nm et plus telles que celles que nous allons étudier dans ce travail, l'anisotropie devrait être de symétrie cubique. Dans ce cas, la densité d'énergie d'anisotropie s'écrit de la forme de l'équation II.3.

### II.2.2.2 Anisotropie de forme

Cette anisotropie, liée à la géométrie de l'échantillon, résulte de l'interaction dipolaire entre les moments magnétiques sur l'ensemble de l'échantillon. Elle se traduit par l'existence d'un champ induit, appelé champ dipolaire ou champ démagnétisant  $\vec{H}_d$  créé par l'aimantation du système considéré, orienté en sens inverse de l'aimantation. Il s'écrit :

$$\vec{H}_d = -\vec{N}\vec{M} \quad (II.4)$$

Où N est le facteur champ démagnétisant et M l'aimantation du système. L'énergie associée pour une particule ellipsoïdale de volume V est donnée par l'équation [19] :

$$E_a^{forme} = \frac{1}{2} \cdot \mu_o \cdot V \cdot (N_x \cdot M_x^2 + N_y \cdot M_y^2 + N_z \cdot M_z^2) \quad (II.5)$$

avec  $N_x, N_y, N_z$  et  $M_x, M_y, M_z$  les composantes du facteur démagnétisant et de l'aimantation, et avec  $N_x + N_y + N_z = 1$ .  $\mu_o$  est la perméabilité du vide ( $\mu_o = 4 \pi \cdot 10^{-7} \text{Kg. m. A}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$ ).

Suivant l'amplitude des différents types d'anisotropie, l'une des contributions est souvent majoritaire dans le système final. Pour le ferrite de cobalt, c'est la contribution magnétocristalline.

### II.2.2.3 Energie magnétique d'une nanoparticule

On considère une particule magnétique de taille nanométrique, monodomaine et d'anisotropie uniaxiale. Son énergie d'anisotropie  $E_a$  s'exprime alors :

$$E_a = K_1 \cdot V \cdot \sin^2 \theta \quad (\text{II.6})$$

$K_1$  est la constante d'anisotropie uniaxiale par unité de volume,  $V$ , le volume de la nanoparticule et  $\theta$  l'angle (degré) que fait le moment magnétique avec l'axe de facile aimantation.

Lorsqu'on applique un champ magnétique externe ( $H$ ) dans la direction parallèle à cet axe, la somme de l'énergie magnétique et de l'énergie d'anisotropie, qui constitue l'énergie libre de la particule, s'exprime par [20]:

$$E(\theta) = K \cdot V \cdot \sin^2 \theta - M_S \cdot H \cdot V \cdot \cos \theta \quad (\text{II.7})$$

Où  $M_S$  est l'aimantation à saturation du matériau. Cette énergie présente un seul minimum ( $\theta = 0$ ) pour  $H > \frac{2K}{M_S}$  et il existe un seul état stable. Pour donner du sens à cette notion d'anisotropie et en mesurer l'intensité au sein de la nanoparticule, il est intéressant d'introduire la notion de champ d'anisotropie  $H_a$  définit comme le champ nécessaire pour aimanter à saturation le matériau suivant la direction de difficile aimantation. On l'obtient en écrivant :

$$E_a = \frac{1}{2} \cdot \mu_o \cdot \mu \cdot H_a \quad (\text{II.8})$$

L'amplitude de ce champ varie selon le type de matériau comme illustré sur la figure II-6 qui confirme que le ferrite de cobalt présente une anisotropie bien plus élevée que la maghémite avec un champ d'anisotropie supérieur à  $2 \cdot 10^3$  kA/m (25000 Oe), alors qu'il reste inférieur à  $2 \cdot 10^2$  kA/m (2500 Oe) pour la Maghémite.



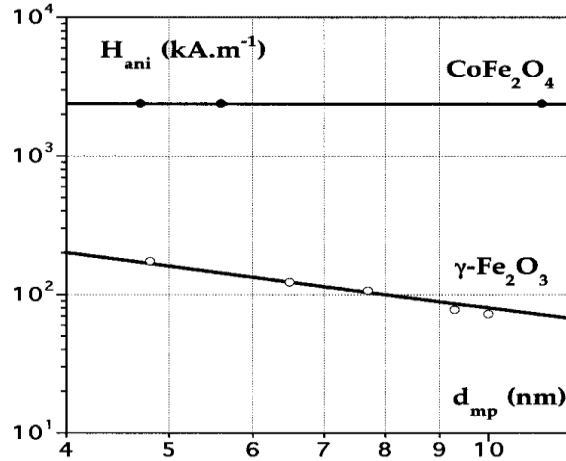


Figure II-6 : Champ d'anisotropie  $H_a$  pour le ferrite de cobalt et la maghémite en fonction du diamètre. [21]

Le temps caractéristique de relaxation du moment magnétique d'une nanoparticule pour franchir la barrière de l'énergie d'anisotropie  $E_a$  a été établi par Louis Néel en 1949 et a pour expression :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (\text{II.9})$$

avec  $\tau$  : temps de relaxation (s) ;  $\tau_0$  : temps de relaxation pour une barrière d'énergie nulle, de l'ordre de  $10^{-9}$  s. Le terme  $\exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)$  représente la probabilité de franchir la barrière d'énergie  $E_a$ . Pour effectuer une mesure, un temps d'acquisition  $\tau_m$  est associé. La température de blocage est de ce fait caractéristique de la compétition entre l'énergie d'anisotropie des nanoparticules et l'énergie d'activation thermique qui favorise les fluctuations du moment. Cette température s'exprime par :

$$T_B = \frac{E_a}{k_B \ln \frac{\tau_m}{\tau_0}} \quad (\text{II.10})$$

Ainsi, en l'absence de champ magnétique on peut distinguer deux situations :

- A haute température ( $T > T_B$ ) ( $T_B$  : température de blocage), l'énergie d'agitation thermique devient prépondérante devant les énergies d'interaction et les énergies d'anisotropie. Par conséquent, les nanoparticules seront dans l'état

superparamagnétique et le moment est libre de se mouvoir indépendamment de son axe de facile aimantation. L'aimantation d'une assemblée de ce type de nanoparticules est de la forme d'une fonction de Langevin (cf. Chapitre I, Figure I-5).

- Au-dessous de cette température  $T_B$ , la nanoparticule se trouve dans l'état bloqué avec le moment orienté selon l'axe de facile aimantation.

Dans la mesure où l'énergie d'anisotropie dépend de la taille des nanoparticules, cette situation limite de blocage dépend de cette taille. Dans le cas des nanoparticules de ferrite de cobalt utilisées dans le cadre de notre travail, l'énergie d'anisotropie est d'origine volumique. Pour un temps de mesure de  $\tau_m = 60$  s, à température ambiante ( $T = 300^\circ$  K), avec  $k_B = 1,3807 \cdot 10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup>,  $K_V = 5 \cdot 10^5$  J.m<sup>-3</sup>,  $V = \frac{\pi}{6} D^3$  (m<sup>3</sup>). On obtient le diamètre de blocage suivant à partir de

la relation (II.10) : 
$$D_B = \left( \frac{6 \times 300 \times 1,38 \cdot 10^{-23} \ln\left(\frac{60}{10^{-9}}\right)}{5 \cdot 10^5 \times \pi} \right)^{1/3} = 7,3 \text{ nm} .$$

On peut donc considérer cette valeur numérique comme une indication du comportement des nanoparticules pendant l'expérience. Le moment magnétique est bloqué si le diamètre est supérieur à 7,3 nm, et il est libre de se mouvoir si le diamètre est inférieur.

### II.2.3 Cycle d'hystérésis

Le cycle d'hystérésis est l'une des propriétés essentielles des substances magnétiques. Il est déterminé de manière expérimentale en mesurant la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique externe appliqué ( $M = f(H)$ ). Ce cycle est caractérisé par :

- Une aimantation à saturation  $M_S$  : valeur maximale atteinte par l'aimantation
- Un champ coercitif  $H_C$  : champ nécessaire pour annuler l'aimantation du matériau (Figure II-7).
- Une aimantation rémanente  $M_R$  : l'aimantation conservée par le matériau à champ nul après saturation. (Figure II-7)

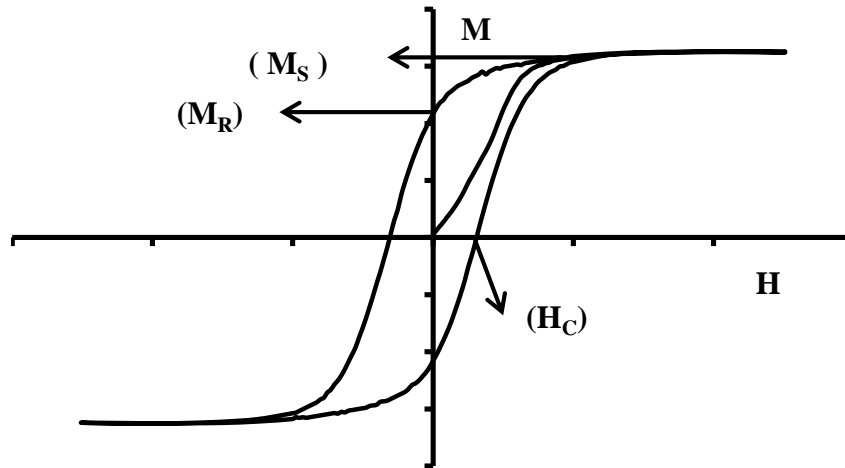


Figure II-7 : Cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué ( $H$ ) où  $M_S$  est l'aimantation à saturation,  $M_R$  est l'aimantation rémanente et  $H_C$  est le champ coercitif.

Pour une assemblée de nanoparticules magnétiques, la valeur de l'aimantation rémanente dépend de plusieurs paramètres :

- Du type d'anisotropie : dans le cas d'une orientation aléatoire des axes d'anisotropie, l'aimantation rémanente est égale à  $0,5.M_S$  pour une anisotropie uniaxiale, et est égal à  $0,83.M_S$  pour une anisotropie cubique [22 – 23].
- D'une direction privilégiée de l'orientation des axes d'anisotropie : l'aimantation rémanente varie de 0 à 1 lorsque l'angle entre l'axe d'anisotropie des particules et le champ magnétique varie de  $90^\circ$  à  $0^\circ$ . (Figure II-8)

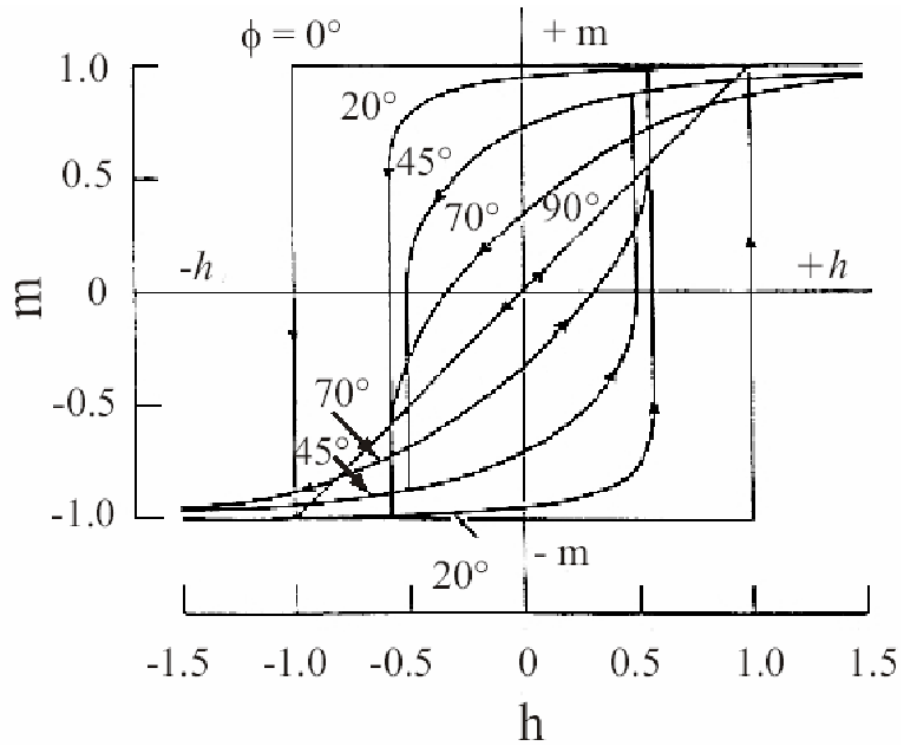


Figure II-8 : Cycle d'hystérésis d'une particule sphérique monodomaine pour différents angles entre l'axe d'anisotropie et le champ magnétique externe d'après le modèle de Stoner-Wohlfarth [24].

Après avoir montré comment la structure cristalline joue un rôle sur les propriétés magnétiques des ferrites spinelles, nous allons présenter dans la partie suivante l'impact de cette structure sur l'effet Faraday.

### II.3 Origine microscopique de l'effet Faraday

Comme indiqué dans le premier chapitre de ce travail, la rotation Faraday d'un matériau magnétique est définie par la relation :

$$\theta_F = \frac{\pi \cdot l \cdot \text{Re}(\epsilon_{xy})}{\lambda \cdot \sqrt{\epsilon_{xx}}} \quad (\text{II.11})$$

Où,  $l$  est la longueur de matériau traversé,  $\lambda$  la longueur d'onde lumineuse utilisée,  $\epsilon_{xx}$  le terme diagonal de la permittivité du matériau considéré, et  $\epsilon_{xy}$  le terme hors-diagonal de la même permittivité. Dans cette étude, les matériaux en question sont des milieux composites constitués d'une matrice hôte d'eau ou de silice contenant des nanoparticules magnétiques avec une

concentration volumique de quelques %. Ainsi, le terme diagonal peut être assimilé à celui de la matrice hôte. Pour le terme hors diagonal  $\varepsilon_{xy}$ , il est proportionnel à la concentration volumique  $\Phi$  en nanoparticules et au terme hors diagonal propre des nanoparticules  $\varepsilon_{xy}^p$ . Ce terme, qui est à l'origine de la nature antisymétrique du tenseur permittivité, est lié à l'aimantation du matériau qui lève la dégénérescence entre les transitions énergétiques associées aux ondes polarisées circulairement gauche ou droite. Il peut être écrit sous la forme [25] :

$$\varepsilon_{xp}^p = \sum_{e,u} \tilde{\varepsilon}_{xy,e(u)} = \frac{2\pi N e^2}{m} \cdot \sum_{e,u} \left[ \frac{f_{-e(u)} - f_{+e(u)}}{\omega^2 - \omega_{e(u)}^2 - \Gamma_{e(u)}^2 - 2i\omega\Gamma_{e(u)}} \right] \times \frac{\omega - i\Gamma_{e(u)}}{\omega_{e(u)}} \quad (\text{II.12})$$

Avec  $e$  et  $m$  la charge et masse électronique.  $\omega_{e(u)}$  est la pulsation associée à la transition et  $\Gamma_{e(u)}$  est la demi-largeur à mi-hauteur de sa réponse spectrale. Enfin  $f_{\pm e(u)}$  les forces d'oscillateur associées aux transitions des ondes circulaires droite et gauche ; et l'état excité  $e(u)$  où  $u$  indique l'orbital de dégénérescence. A la lecture de l'expression ci-dessus, on peut aisément remarquer l'influence de la pulsation (longueur d'onde) sur la valeur de ce terme hors-diagonal. Cela montre donc que la rotation Faraday dépend fortement de la longueur d'onde.

### II.3.1 Transitions individuelles

Selon si la levée de dégénérescence droite/gauche a lieu sur un état fondamental ou un état excité, les transitions dipolaires donnant naissance à l'effet Faraday sont séparées en deux types : paramagnétique ou diamagnétique. La figure II-9 illustre ces deux différentes situations pour des transitions entre des états S et P.

Pour une transition de type paramagnétique la permittivité hors diagonal s'écrit :

$$\varepsilon_{xp}^p(\text{para}) = -2 \cdot \Gamma_0(\varepsilon''_{xy})_{\max} \frac{\omega \cdot (\omega^2 - \omega_0^2 + \Gamma_0^2) - i\Gamma_0 \cdot (\omega^2 + \omega_0^2 - \Gamma_0^2)}{[\omega^2 - \omega_0^2 - \Gamma_0^2]^2 + 4\Gamma_0^2 \cdot \omega^2} \quad (\text{II.13})$$

L'allure spectrale de la rotation Faraday associée à ce type de transition présente deux maxima de signes opposés de part et d'autre de la longueur d'onde de résonance pour laquelle la

rotation est nulle ( $\lambda_0 = 681 \text{ nm}$  pour l'exemple de la figure II.9 à gauche). L'ellipticité, quant à elle, présente un seul maximum centré à la longueur d'onde de résonance.

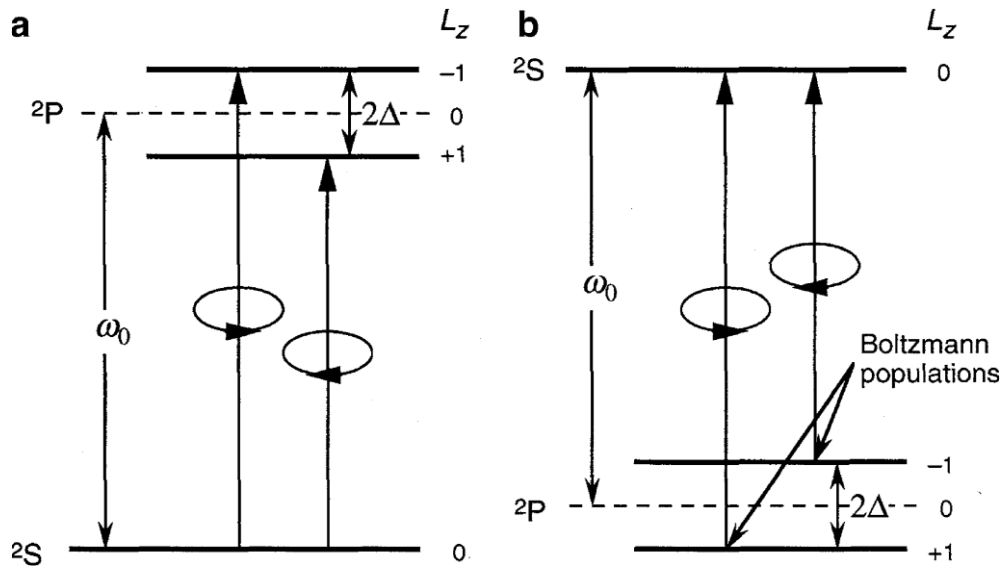


Figure II-9 : (a) Transition diamagnétique pour les états d'excitation  $2S \leftrightarrow 2P$ . (b) Transition paramagnétique pour les états d'excitation  $2S \leftrightarrow 2P$ .  $\omega_0$  est la pulsation centrale [5].

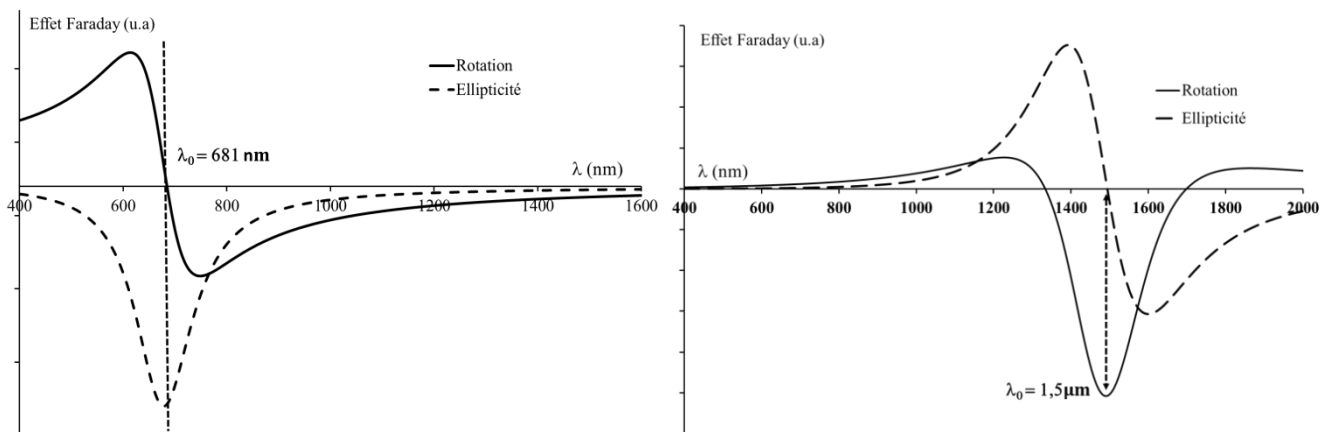


Figure II-10 : Illustration de l'allure spectrale de l'effet Faraday due à une transition de type paramagnétique centrée à 681 nm à gauche, et diamagnétique centrée à 1500 nm à droite.

Pour une transition de type diamagnétique la permittivité hors diagonal s'écrit :

$$\varepsilon_{xy}^p(dia) = -\Gamma_0^2 (\varepsilon'_{xy})_{max} \frac{(\omega - \omega_0)^2 - \Gamma_0^2 + 2i\Gamma_0(\omega - \omega_0)}{[(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma_0^2]^2} \quad (\text{II.14})$$

L'allure spectrale de l'effet Faraday est inversée par rapport à la situation précédente avec un seul maximum centré à la résonance pour la rotation Faraday ( $\lambda_0 = 1,5 \mu\text{m}$  pour l'exemple de la figure II-10 à droite) et deux maxima de signes opposés pour l'ellipticité.

### II.3.2 Transitions du ferrite de cobalt

Dans le cas du ferrite de cobalt, et pour la gamme spectrale d'analyse (400-1600 nm), 5 transitions dipolaires semblent intervenir dans le comportement de la rotation Faraday. Elles sont décrites de façon assez explicite dans les travaux de Fontijn *et al* [3,25], qui s'appuient sur des travaux plus anciens [26]. Ces transitions sont :

- $\varepsilon'_{xy1}$  : transition diamagnétique de caractéristiques :  $\omega_0 = 0,83 \text{ eV}$  ( $\approx 1500 \text{ nm}$ ),  $\Gamma_0 = 0,10$  et  $(\varepsilon'_{xy})_{max} = -0,056$ . Cette transition est attribuée à l'ion  $\text{Co}^{2+}$  en site tétraédrique.
- $\varepsilon''_{xy2}$  : transition paramagnétique de caractéristiques :  $\omega_0 = 1,82 \text{ eV}$  ( $\approx 681 \text{ nm}$ ) ;  $\Gamma_0 = 0,18$  ;  $(\varepsilon''_{xy})_{max} = -0,076$ . Cette transition est attribuée à l'ion  $\text{Co}^{2+}$  en site tétraédrique.

Ces deux transitions sont clairement identifiées dans la décomposition d'énergie par effet de champ cristallin de l'ion  $\text{Co}^{2+}$  en configuration tétraédrique (figure II-11).

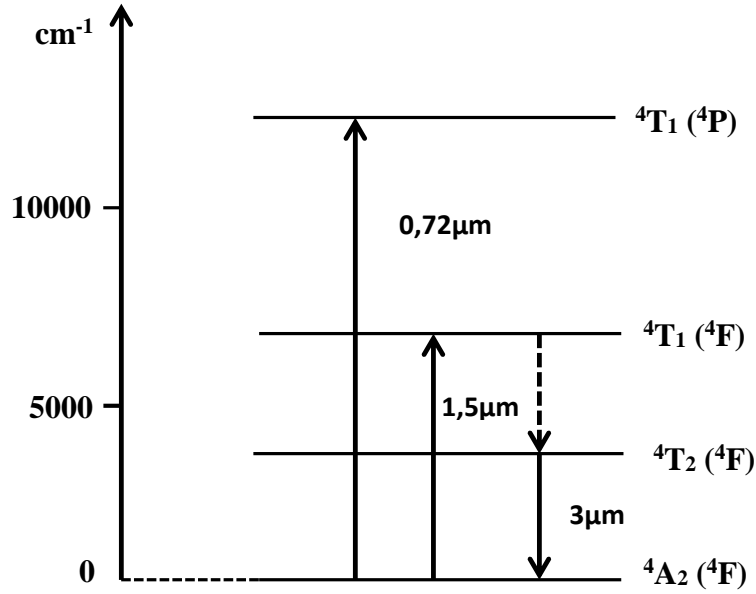


Figure II-11 : Spectre énergétique de l'ion  $\text{Co}^{2+}$  en coordination tétraédrique [27].

- $\varepsilon''_{xy3}$  : transition paramagnétique de caractéristiques :  $\omega_0 = 2,21 \text{ eV}$  ( $\approx 561 \text{ nm}$ ) ;  $\Gamma_0 = 0,25$  ;  $(\varepsilon''_{xy})_{\text{max}} = -0,054$ . Cette transition est attribuée à un transfert de charge entre l'ion  $\text{Co}^{2+}$  et l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  tous deux en site octaédrique.
- $\varepsilon'_{xy4}$  : transition diamagnétique de caractéristiques :  $\omega_0 = 2,60 \text{ eV}$  ( $\approx 477 \text{ nm}$ ) ;  $\Gamma_0 =$  non précisé ;  $(\varepsilon'_{xy})_{\text{max}} = -0,001$ . Cette transition est attribuée à un transfert de charge entre l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  en site tétraédrique et l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  en site octaédrique.
- $\varepsilon'_{xy5}$  : transition diamagnétique de caractéristiques :  $\omega_0 = 3,55 \text{ eV}$  ( $\approx 350 \text{ nm}$ ) ;  $\Gamma_0 = 0,29$  ;  $(\varepsilon'_{xy})_{\text{max}} = 0,013$ . Cette transition est attribuée à un transfert de charge entre l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  en site octaédrique et l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  en site tétraédrique.

Pour obtenir le comportement spectral de la rotation Faraday dans la gamme spectrale d'étude, il suffit alors de faire la somme des différentes contributions :

$$\varepsilon_{xy}^p(\lambda) = \varepsilon'_{xy1} + \varepsilon''_{xy2} + \varepsilon''_{xy3} + \varepsilon'_{xy4} + \varepsilon'_{xy5} \quad (\text{II.15})$$

On peut ensuite appliquer cette somme dans l'équation II.12 pour obtenir le comportement spectral tel que celui représentée sur la figure II-12 sur laquelle est reportée simultanément l'effet produit par chaque transition ainsi que l'allure globale issue de la somme.



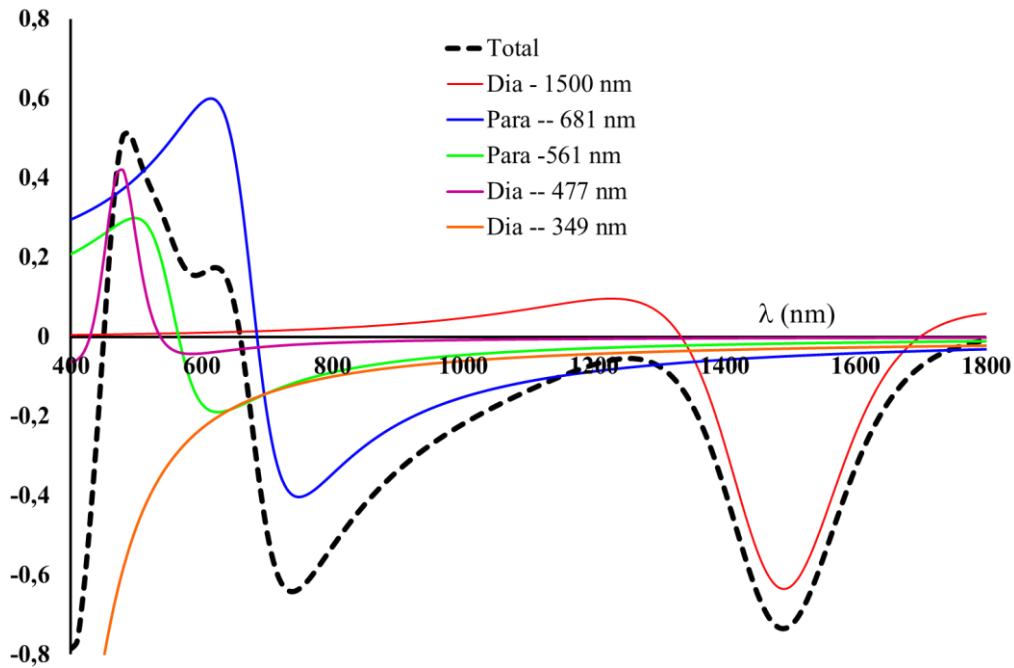


Figure II-12 : Illustration de l'allure spectrale de la rotation Faraday due aux cinq transitions.

Dans cette allure spectrale globale, on note un maximum négatif autour de 1500 nm qui est clairement dû à la transition diamagnétique centrée à cette longueur d'onde. Elle est la seule à avoir une influence non négligeable dans cette zone. Le deuxième pic négatif centré lui autour de 750 nm résulte de la combinaison de deux transitions paramagnétiques (681 et 561 nm).

Afin de valider cette modélisation du comportement spectral de la rotation Faraday, on reporte sur la figure II-13 l'effet Faraday (rotation et ellipticité) calculé à partir de la modélisation précédente avec une mesure spectrale de cet effet effectué sur une suspension de nanoparticules de ferrite de cobalt. La bonne adéquation entre les deux courbes illustre la pertinence de la décomposition proposée en 5 transitions dipolaires. Cette décomposition sera exploitée au chapitre 4 pour expliquer les différences d'effet Faraday mesurés dans les différents échantillons.

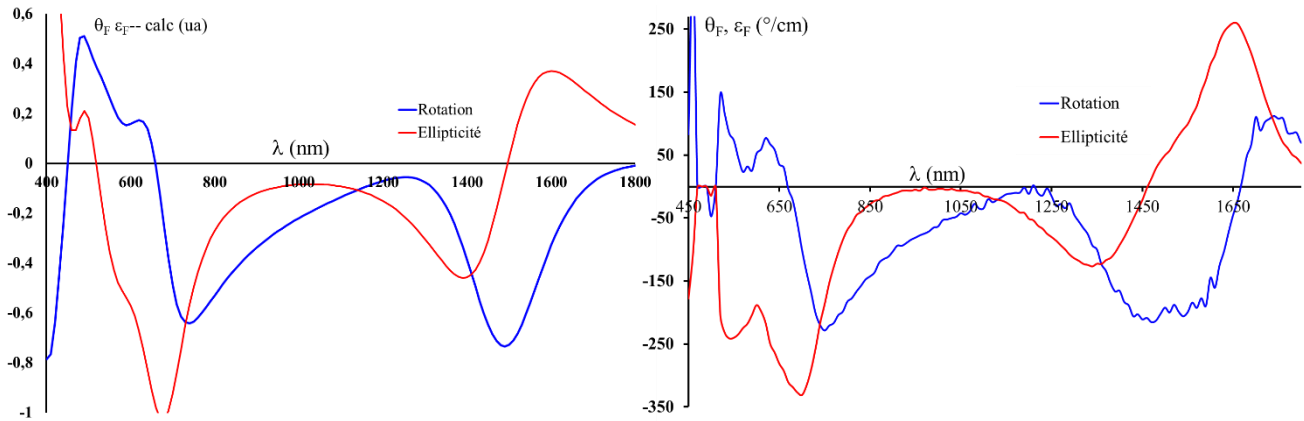


Figure II-13 : Comportement spectral de l'effet Faraday (rotation et ellipticité). Gauche : calcul à partir des transitions décrites dans le texte. Droite : mesure effectuée sur une dispersion de nanoparticules de ferrite de Cobalt concentrée à 1%.

Cette analyse de l'origine microscopique de l'effet Faraday dans les matériaux magnéto-optiques et notamment dans le ferrite de cobalt, montre l'influence de la distribution cationique ( $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Co}^{2+}$ ) sur l'amplitude et l'allure spectral de l'effet Faraday. En effet, chaque transition élémentaire étant liée à un ion dans un environnement particulier, son amplitude va varier en fonction de la concentration de cet ion dans la structure cristalline. Il devient alors évident que, par exemple, le spectre Faraday du ferrite de cobalt dépend du rapport de concentration entre les ions  $\text{Co}^{2+}$  en environnement tétraédrique et octaédrique.

Enfin, à la lecture des différents éléments développés dans ce chapitre, nous pouvons écrire la rotation Faraday sous la forme :

$$\theta_F(\lambda, H, T) = l \cdot \Phi \cdot C(\lambda) \cdot M(H, T) \quad (\text{II.16})$$

$l$  est la longueur de matériau traversé,  $\phi$  est la concentration en nanoparticules,  $C(\lambda)$  représente le comportement spectral lié aux transitions dipolaires, et  $M(H, T)$  est l'aimantation régnant au sein du matériau qui donne le comportement magnétique de cet effet. Ainsi, le comportement spectral peut être étudié à saturation du matériau, et le comportement magnétique étudié pour une seule longueur d'onde.

## II.4 Conclusion

Pour cette seconde partie du travail, nous nous sommes essentiellement concentrés sur la physique des nanoparticules magnétiques au niveau microscopique afin de décrire l'impact de la distribution des ions magnétiques dans la structure cristalline sur les propriétés magnétiques et magnéto-optiques. On retiendra que l'anisotropie magnétique du ferrite de cobalt a une origine magnéto-cristalline de type cubique, et qu'elle est liée à la présence d'ions  $\text{Co}^{2+}$  en environnement octaédrique. L'ion  $\text{Co}^{2+}$  en environnement tétraédrique ne génère aucune anisotropie magnétique par contre sa présence dans la structure conditionne l'obtention d'effet Faraday à 1500 nm et dans une moindre mesure autour de 750 nm. La répartition de cet ion entre les deux types de site étant liée, d'après notre étude, au type de synthèse employée pour obtenir les nanoparticules, il en découle que les propriétés magnéto-optiques doivent en être fortement dépendantes. Cela constitue le cœur de cette étude et sera le sujet du chapitre 4. Dans l'immédiat nous allons présenter les moyens expérimentaux utilisés pour réaliser l'étude.

## REFERENCES:

- [1] W.H. Bragg, «The structure of magnetite and the spinel's», Nature, Vol. 95, N°2386, p: 561-561, (1915)
- [2] S. Nishikawa, «Structure of some crystals of spinel group», Proc Tokyo Math. Phy.Soc (8), pp : 199-209, (1915)
- [3] W.F.J. Fontijn, P.J. Van de Zaag, L.F. Feiner, R. Metselaar, M.A.C. Devilliers «A consistent interpretation of the magneto-optical spectra of spinel type ferrites invited », J. Applied. Phys., Vol.85, N°8, pp: 5100-5105, (1999)
- [4] Y.Gossuin, P.Gillis, A.Hocq, Q.L.Vuong, A. Roch, « Magnetic resonance relaxation properties of superparamagnetic particles», Advanced Review, Vol. 1, pp : 299-310, (2009)
- [5] G.F. Dionne, « Magnetic oxides », Ed. Springer, (2009)
- [6] <http://www.car-engineer.com/>
- [7] E. Tronc, J.P. Jolivet, R. Massart, « Defect spinel structure in iron oxide colloids» Material Research Bulletin, Vol.17, pp : 1365-1369, (1982)
- [8] Z. Nehme, « Interaction Dipolaire et Couplage d'Echange Bias dans les Nanoparticules (NPs) d'Architectures Complexes », Rapport de Stage de Master 2, Université du Maine, (2013)
- [9] S. J. Kim, S. W. Lee, S. Y. An, C. S. Kim, « Mossbauer studies of superexchange interactions and atomic migration in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  », J.M.M.M, Vol. 215-216, pp : 210-212, (2000)
- [10] S. W. Lee, S. Y. An, S. J. Kim, C. S. Kim, « Superexchange Interactions of  $\text{In}^{3+}$  - Substituted  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  », Journal of the Korean Physical Society, Vol.48, N°1, pp : 75-80, January (2006)
- [11] E. du Trémolet de Lacheisserie. « Magnétisme I-fondements », *EDP Sciences* (2000).
- [12] J. Smit, H. P. J. Wijn, « Ferrites: physical properties of ferromagnetic oxides in relation to their technical applications », Wiley, New York, (1959)

- [13] R.C. O'Handley, «Modern Magnetic Materials: principles and applications», John Wiley and Sons, (2000).
- [14] M. Walker, P. I. Mayo, K. O'grady, S. W. Charles, R. W. Chantrell, « The Magnetic-properties of Single-Domain particles with cubic anisotropy.1. Hysteresis loops ». Journal of Physics- Condensed Matter Vol.5, N°17, pp : 2779-2792, (1993)
- [15] J. L. Dormann, « Le phénomène de superparamagnétisme », Revue Phys. Appl., Vol. 16, pp : 275–301, (1981).
- [16] H. Y. Zhang, B. X. Gu, H. R. Zhai, M. Lu, Y. Z. Miao, and S. Y. Zhang, «Anisotropy and Faraday effect in Co spinel ferrite films», J. Appl. Phys., Vol. 75, pp : 7099–7102, (1994).
- [17] S. Gyergyek, D. Makovec, A. Kodre, I Arcon, M. Jagodic, M. Drofenik, « Influence of synthesis method on structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles », J. Nanopart. Res., Vol.12, pp : 1263–1273, (2010)
- [18] N. Moumen, P. Bonville, and M. P. Pileni, « Control of the Size of Cobalt Ferrite Magnetic Fluids : Mossbauer Spectroscopy », J. Phys. Chem., Vol. 100, pp : 14 410– 14 416, (1996).
- [19] J.A Osborn, « Demagnetizing factors of the general ellipsoid », Phys. Rev, Vol.67, N°11-12, pp : 351-357, (1945)
- [20] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth. «A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys », Phil. Trans. Roy. Soc., London, A Math. Phys. Eng. Sci. Vol.240, pp: 599-642, (1948).
- [21] E. Hasmonay, E. Dubois, S. Neveu, J.-C. Bacri, and R. Perzynski, «Alternating magneto-birefringence of ionic ferrofluids in crossed fields», Eur. Phys. J. B 21, 19(29), (2001)
- [22] M. Walker, P. I. Mayo, K. O'grady, S. W. Charles, R. W. Chantrell, « The Magnetic-properties of Single-Domain particles with cubic anisotropy.1. Hysteresis loops ». Journal of Physics- Condensed Matter Vol.5, N°17, pp : 2779-2792, (1993)
- [23] T. Ibusuki, S. Kojima, O. Kitakami, Y. Shimada, « Magnetic Anisotropy and Behaviors of Fe Nanoparticles », IEEE Transactions on Magnetics, Vol.37, N°4, July (2001)

[24] S. Bedanta, W. Kleemann « Supermagnetism », J. Phys. D : Appl. Phys. Vol 42, N°1, 013001, (2009)

[25] W.F.J. Fontijn, P.J. Van de Zaag, M.A.C. Devilliers, V.A.M. Brabers, R. Metselaar, « Optical and magneto-optical polar Kerr spectra of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Mg}_2^+$  or  $\text{Al}_3^+$ -substituted  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  », Phys. Rev. B., Vol.56, N°9, pp : 5432-5442, (1997)

[26] J.W.D. Martens, W.L. Peeters, H.M. Van Noort, M. Ernan « Optical, Magneto-optical and Mossbauer Spectroscopy on  $\text{Co}^{3+}$  substituted cobalt ferrite  $\text{Co}^{2+}\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x^{3+}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 2$ ), J. Phys. Chim. Solids, Vol.46, N°4, pp : 411-416, (1985)

[27] D. Curie, « Champ cristallin et luminescence : Application de la théorie des groupes à la luminescence cristalline », Monographies de Chimie Physique, Ed. Gautier-Villars, Paris, (1968).



## **CHAPITRE III**

---

### **PROCEDE SOL-GEL ET CARACTERISATIONS**

---



L'objectif de ce chapitre est de présenter les procédés d'élaboration et de caractérisation utilisés pendant cette thèse. On abordera tout d'abord le procédé sol-gel mis en œuvre pour l'élaboration des couches minces. La synthèse de nanoparticules, et l'étape de la protection nécessaire à leur incorporation lors du dopage du sol seront ensuite présentées.

Dans une deuxième partie, nous détaillerons les différentes techniques de caractérisations que nous avons utilisées : un banc polarimétrique spectroscopique pour la mesure des propriétés magnéto-optiques et l'analyse XMCD (Dichroïsme Circulaire Magnétique de rayons X) pour les propriétés structurales.

### **III.1 Procédé sol-gel**

Découvert vers le 19<sup>ème</sup> siècle par J.J. Ebelmen [1], mais étudié abondamment au 20<sup>ème</sup> siècle, le procédé sol-gel (solution-gélification) est une méthode de préparation d'oxydes métalliques. C'est une voie de synthèse qui utilise des alcoxydes métalliques en milieu organique, elle est une méthode couramment employée pour élaborer des couches minces [2 – 3 – 4].

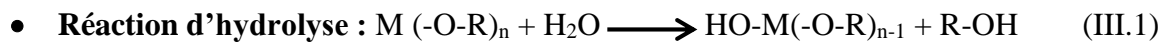
Par rapport aux autres méthodes de préparation des oxydes, le procédé sol-gel présente plusieurs intérêts : il permet d'obtenir des matériaux homogènes et de grande pureté à basse température, il est simple et rapide. Nous avons choisi d'utiliser un procédé sol-gel organique-inorganique car il présente plusieurs avantages dans notre contexte d'étude. En effet, les couches minces déposées par cette voie sont relativement épaisses (quelques  $\mu\text{m}$ ) en un seul dépôt, elles sont micro structurables car la matrice est photo polymérisable et enfin elles présentent de faibles contraintes résiduelles [5].

#### **III.1.1 Principe du procédé sol-gel**

Le principe de base du procédé sol-gel se réalise en deux étapes : une solution à base de précurseurs métalliques, préparée en phase liquide (sol) se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à basse température (gel).

Les précurseurs à l'origine des réactions initiées dans le procédé Sol-Gel sont des alcoxydes de formule  $\text{M}(\text{OR})_n$ , où M désigne un atome métallique de valence n et R un groupement alkyle ( $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ). Ces précurseurs sont caractérisés par leur réactivité instantanée dans l'eau, l'alcool

et les acides. Les réactions responsables de la formation des liaisons métal-oxygène dans le sol se font par deux réactions successives :

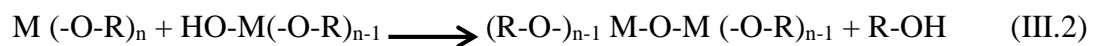


C'est la première étape d'activation nécessaire pour conduire au remplacement des groupements alcoxydes (OR) par un groupement (OH) qui s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Pendant ce processus, on crée la fonctionnalité du précurseur vis-à-vis de la polycondensation.

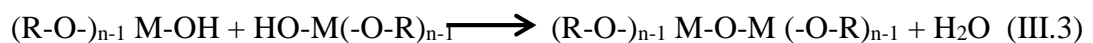
- **Réaction de polycondensation :**

Les groupements –OH produits au cours de l'hydrolyse permettent la formation de liaisons M-O-M par condensation. Ces réactions correspondent à la :

- Désalcoolation :



- Déshydratation :



En conclusion, à partir d'un alcoxyde métallique (M(OR)<sub>n</sub>) et d'eau qui constituent le sol de départ, on obtient un matériau polymérisé en une chaîne ((R-O-)<sub>n-1</sub> M-O-M (-O-R)<sub>n-1</sub>), de l'eau et d'alcool. La solution obtenue sera alors déposée sur un substrat par la technique du dip-coating. L'eau et l'alcool seront éliminés par différents traitements thermiques. Les différentes étapes conduisant au matériau composite sont explicitées dans les paragraphes suivants.

### III.1.2 Synthèse du sol

Pendant notre étude, des couches minces organique-inorganique composées d'un mélange de précurseurs de silicium et zirconium ont été réalisées.

Le premier est le méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MAPTMS). C'est un alcoxyde de silicium porteur à la fois d'un groupe polymérisable méthacrylique et d'un groupe hydrolysable. Le groupe polymérisable peut réagir dans un processus de polymérisation photo

induit. Le groupe hydrolysable peut subir une hydrolyse pour former un groupement de type silanol (Si – OH).

Le deuxième contient un alcoxyde (n-propoxyde de zirconium) mélangé à un agent chélatant, l'acide méthacrylique (MAA). Ce dernier a pour fonction de complexer l'alcoxyde, afin de diminuer sa réactivité et ainsi éviter sa précipitation.

Le troisième est un photoinitiateur : il a pour rôle d'initier la polymérisation de la matrice sous rayonnement ultra-violet.

Enfin, d'autres réactifs seront utilisés afin de contrôler les diverses réactions.

Les divers constituants entrant dans la composition du sol sont répertoriés dans le tableau III-1.

Nature des réactifs	Nom commun	Pureté/Concentration
Alcoxyde	Méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MAPTMS)	98%
Alcoxyde	n-tetrapropoxyde de zirconium (Zr (n – OPr) <sub>4</sub> ) (IsoZr)	70%
Complexant	Acide méthacrylique (MAA)	99,5%
Catalyseur acide	Acide chlorhydrique (HCl)	10 <sup>-2</sup> mol.L <sup>-1</sup>
Photoinitiateur	2, 2 – diméthoxy– 1, 2 – diphényléthan– 2 – one	100%

*Tableau III-1 : Caractéristiques des divers constituants entrant dans la composition du sol hybride.*

#### Hydrolyse partielle du MAPTMS :

La première étape consiste à activer le groupe hydrolysable du MAPTMS. Il s'agit d'ajouter au goutte-à-goutte de l'acide chlorhydrique faiblement concentré (0,01M) de manière à apporter de l'eau pour l'hydrolyse avec une catalyse acide. Pratiquement, l'apparition de bulles met en évidence l'immiscibilité de ces deux produits. Il est par conséquent nécessaire, pour assurer une bonne homogénéité de la solution, de maintenir ce mélange sous agitation pendant une heure. La solution obtenue est alors transparente.

#### Complexation du précurseur de Zirconium :

Le précurseur de Zirconium (IsoZr) est très réactif en milieux aqueux. Ainsi, avant de l'insérer dans le Sol, il est nécessaire de diminuer sa réactivité en le complexant avec un agent chélatant, l'acide méthacrylique (MAA). Ainsi, on réalise un mélange au goutte-à-goutte sous agitation de l'IsoZr et d'acide méthacrylique. L'utilisation de l'acide méthacrylique va par ailleurs contribuer à l'édification du réseau organique, par sa fonction méthacrylate polymérisable. Cette réaction s'effectue pendant une heure.

#### Hydrolyse- polycondensation :

La troisième étape est le mélange des deux précédentes solutions sous agitation pendant une heure. Ensuite, l'ajout d'eau déminéralisée de manière stœchiométrique est effectué pour réaliser l'étape d'hydrolyse.

La polycondensation peut commencer, au cours de laquelle se construisent les liaisons M-O-M à l'origine du réseau minéral.

#### Photoinitiateur :

La dernière étape de préparation du sol est l'insertion du photoinitiateur dans le mélange de l'alcoxyde de silicium pré-hydrolysé et l'alcoxyde de zirconium complexé. Il a pour rôle de déclencher la polymérisation de la matrice sous rayonnement ultra-violet.

Après cette étape le Sol, protégé des radiations lumineuses, peut être utilisé comme tel ou dopé par des nanoparticules magnétiques. Avant dépôt, nous filtrons à 0,2 µm le sol pour éliminer les éventuels agrégats.

Les étapes d'élaboration du sol sont illustrées sur la figure III-1 et détaillées ci-dessous :

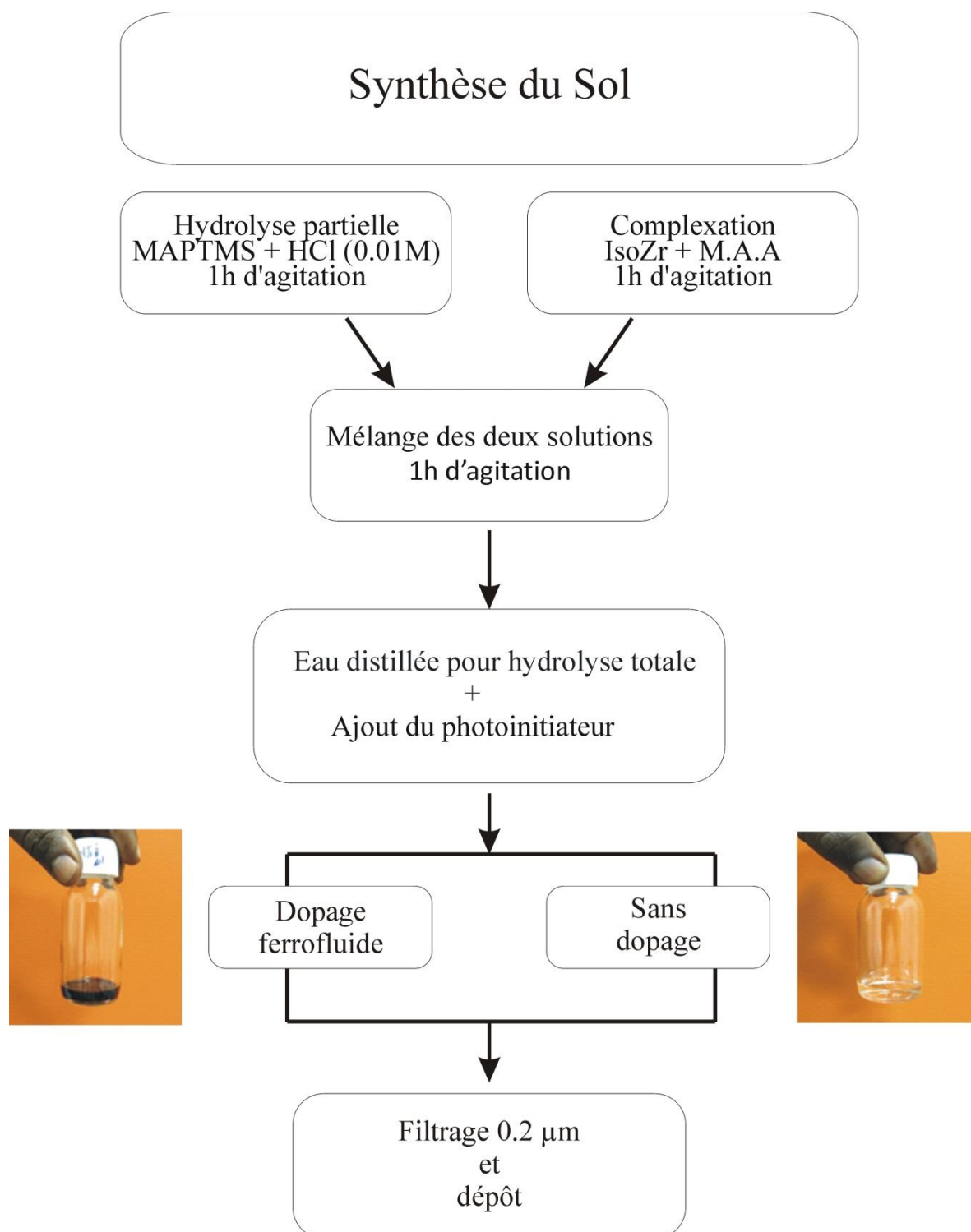


Figure III-1: Etapes d'élaboration du sol par la méthode sol-gel.

### **III.1.3 Dopage du sol par des nanoparticules magnétiques**

Les ferrofluides, suspension colloïdale de nanoparticules dans un liquide porteur, peuvent être incorporés dans le Sol dont la synthèse a été décrite aux paragraphes précédents. Cependant, il faut d'une part que le liquide porteur soit compatible avec les réactions se produisant lors de la polymérisation et d'autre part, que les nanoparticules magnétiques ne soient pas déstabilisées par leur introduction dans le liquide porteur ainsi formé.

Avant de détailler cette étape de dopage nous allons commencer par décrire brièvement la synthèse des nanoparticules ainsi que les différents procédés de protections.

#### **III.1.3.1 Elaboration des liquides magnétiques**

Les liquides magnétiques, comme décrit dans le chapitre I, sont des suspensions colloïdales, stables et homogènes de nanoparticules de taille nanométrique. C'est dans ce cadre que différents matériaux ont été synthétisés sous cette forme : ferrite de Manganèse [6], Magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [7], Maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [8], ferrite de Cobalt ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) [9].

Toutes les liquides magnétiques étudiés dans ce travail ont été synthétisés par Sophie Neveu, au laboratoire PHENIX (ex PECSA) de l'Université Pierre et Marie Curie. Nous avons étudié deux types de nanoparticules : le ferrite de cobalt et la maghémite.

#### **III.1.3.2 Synthèse et traitement des nanoparticules magnétiques**

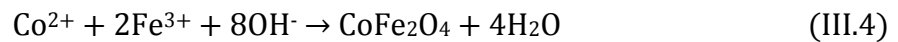
Les nanoparticules magnétiques synthétisées au laboratoire PHENIX, sont dans leur grande majorité obtenues par coprécipitation [10 – 11]. Une autre voie a été testée sur quelques échantillons, la voie polyol. C'est une voie de synthèse qui se fait dans un solvant organique à haute température [12].

### III.1.3.2.1 Synthèse des nanoparticules magnétiques

- Nanoparticules de ferrite de cobalt

Les nanoparticules de ferrite de cobalt sont issues de la coprécipitation d'hydroxyde de fer(III)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  et d'hydroxyde de cobalt(II)  $\text{Co}(\text{OH})_2$  en proportion stœchiométrique

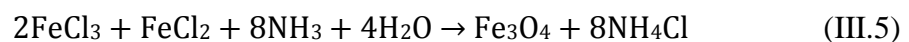
$$\frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 0,5 \text{ [10]} :$$



Après un chauffage à 100°C pendant deux heures, les nanoparticules obtenues sont transférées en milieu acide. Elles sont ensuite traitées par une solution de nitrate ferrique  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  à ébullition afin de les protéger par une couche d'hydroxyde de fer amorphe qui permet d'obtenir des particules de ferrite de cobalt stables en milieu acide. En effet, cette étape permet le mélange du ferrofluide avec notre solution sol-gel ayant un pH de l'ordre de 1,2. Finalement, après différents lavages à l'acétone et à l'éther, les nanoparticules sont dispersées dans l'eau distillée pour obtenir le liquide magnétique.

- Nanoparticules de maghémite

La principale étape consiste d'abord à synthétiser la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  à partir de chlorures de fer (II) et (III) dans une solution d'ammoniaque molaire [13]:



Les particules obtenues sont alors anioniques. On ajoute de l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ), pour oxyder partiellement les particules et inverser leur charge de surface. Chargées désormais positivement, ces particules sont ensuite totalement oxydées en maghémite  $\gamma$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  par ajout d'une solution de nitrate de fer (III). On obtient ainsi une suspension stable en milieu acide [14].

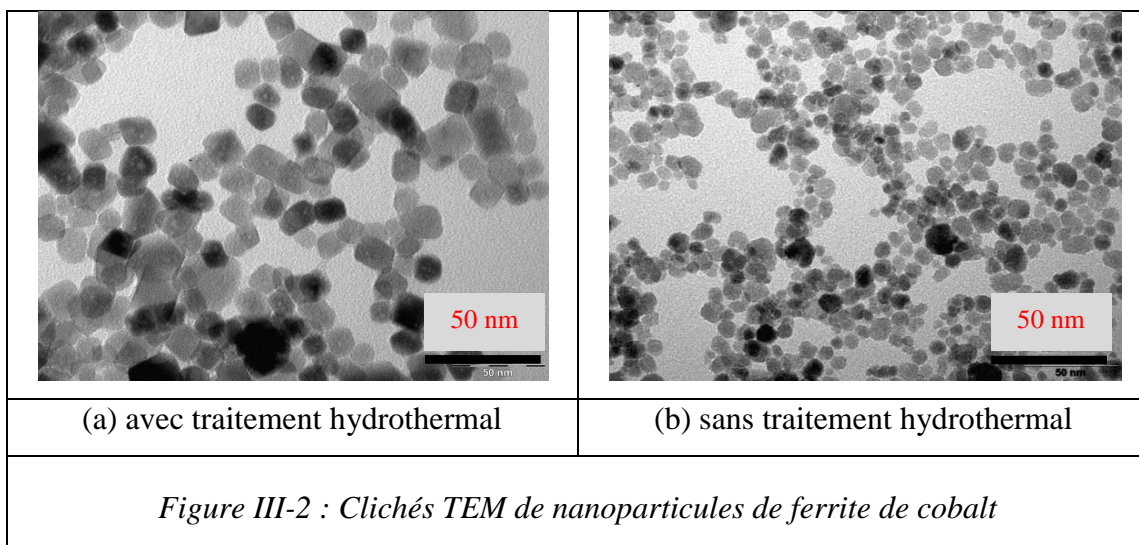
### III.1.3.2.2 Traitement des nanoparticules

Pour stabiliser les nanoparticules magnétiques, plusieurs traitements peuvent être appliqués à l'issu de la synthèse des nanoparticules.

- Traitement citrate : il permet la stabilisation des nanoparticules par répulsion électrostatique. En effet, l'adsorption d'ions citrates à la surface des nanoparticules leur

confère une charge négative. Cependant, ces suspensions du fait de leur pH élevé, ne peuvent être utilisées pour le dopage du sol. Par contre, elles peuvent être étudiées en tant que liquides magnétiques.

- Traitement en bombe hydrothermal : il permet, par un traitement à haute température (200°C) et pression, de modifier la structure cristalline, la taille ou la morphologie des nanoparticules, via des phénomènes de dissolution-cristallisation. En général, les nanoparticules ainsi traitées sont d'un aspect plus facetté que les nanoparticules classiques, comme illustré sur la figure III-2.



- Traitement acide, il consiste à traiter la surface des nanoparticules par un acide ferreux pour la rendre inactive, les particules sont ensuite dispersées en milieu acide. Ce traitement permet ainsi d'obtenir des nanoparticules compatibles avec le procédé sol-gel.

### III.1.3.2.3 Description des échantillons de liquides magnétiques

Les échantillons de liquides magnétiques utilisés au cours de ce travail ont tous été mis au point au laboratoire PHENIX par S. Neveu et son équipe. Leurs caractéristiques sont rassemblées dans le tableau III-2.



Liquides magnétiques	Nom	Synthèse	Traitement	Taille des nanoparticules (≈nm)	Φ(%) Concentration volumique	$\frac{[Co]}{[Fe]}$
<b>Maghémite</b>	S446A	Co-précipitation	Acide	10	4,5	
	S446		Citraté	10	4,5	
	VGI4		Acide	5	1,94	
	VGI4Ci		Citraté	5	3,93	
	S469A		Acide	20	0,61	
<b>Ferrite de cobalt</b>	S465-1	Co-précipitation	Citraté	5	0,312	0,49
	S465-2		Acide	5	3,2	
	S384	Polyol	Voie polyol	5	0,12	0,64
	VGI5	Co-précipitation	Acide	5	1,91	0,21
	VGI5Ci		Citraté	5	1,65	0,38
	S470-1		Acide	10	1,6	0,33
	S470-2		Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	10	2	0,48
	S350CSS		Citraté	10	1,3	0,48
	S451ACD	Hydrothermale	Acide	20	0,1	0,38
	S451B		Citraté	20	0,1	0,72
	S462D (ferrite de cobalt et de Zinc)	Co-précipitation	Citraté	5	1,58	
	S489A	Hydrothermale	Acide	15	1,7	0,39
	S487	Co-précipitation	Acide	20		
	S437A		Acide	10	12	
	S468		Citraté	20	0,238	0,08

Tableau III-2 : Caractéristiques des différents liquides magnétiques utilisés.

Nous indiquons dans ce tableau le rapport stœchiométrique  $\frac{[Co]}{[Fe]}$  obtenu par dosage des ions Cobalt et Fer, qui peut avoir un impact sur les résultats obtenus.

### **III.1.4 Nature et préparation des substrats**

#### **III.1.4.1 Nature du substrat**

La nature et l'état de surface du substrat conditionnent la qualité du dépôt. Le substrat utilisé doit présenter des caractéristiques spécifiques :

- Il ne doit pas souiller le film (par diffusion d'ions),
- Il doit permettre une bonne adhérence du film, car il conditionne la qualité du dépôt
- Il doit présenter un état de surface propre et non rayé.

Ces principes, nous amènent à faire un choix sur des substrats transparents de verre.

#### **III.1.4.2 Protocole de nettoyage du substrat**

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 d'acétone, puis nettoyage à l'aide d'éthanol pendant quelques minutes dans un bain à ultrasons.
- 2- Séchage à l'abri de la poussière.
- 3- Nettoyage par essuyage avec du papier optique imbibé d'éthanol, pour éliminer les poussières résiduelles et préparer le dépôt de la couche.

Le substrat est alors prêt à être utilisé pour déposer le film mince.

### **III.1.5 Elaboration des matériaux composites**

Les avantages et l'intérêt des dépôts de couches minces déposées par la technique sol-gel sont détaillés dans plusieurs ouvrages [15 – 16]. Pour le dépôt de couches minces sur un substrat par voie sol-gel, plusieurs techniques peuvent être utilisées mais c'est la méthode de trempage/retrait ou « dip-coating » que nous avons utilisée dans le cadre de ce travail. Elle permet le dépôt de films très homogènes sur les substrats. De plus, cette technique est parfaitement maîtrisée au laboratoire depuis plusieurs années [17].

### III.1.5.1 Principe de la méthode « Dip-coating » : trempage-retrait

La physique du procédé de “dip-coating” a été largement étudiée par Brinker et Scherer [18]. La technique consiste à immerger le substrat fixé à une pince, dans un récipient en Téflon contenant la solution (figure III-3). Une fois le substrat immergé (trempage), quelques secondes sont nécessaires pour stabiliser la surface du sol. Cette précaution est prise pour éviter la formation de stries lors du tirage. Après cette attente, le substrat est retiré à une vitesse constante (tirage). La montée et la descente du substrat sont réalisées par l’intermédiaire d’un moteur à courant continu afin d’obtenir une vitesse constante. La vitesse peut être contrôlée via un potentiomètre. Le liquide s’écoule alors uniformément sur le substrat : l’évaporation des solvants permet le rapprochement des espèces chimiques qui peuvent alors fortement interagir et former un réseau minéral, laissant ainsi apparaître un film uniforme.

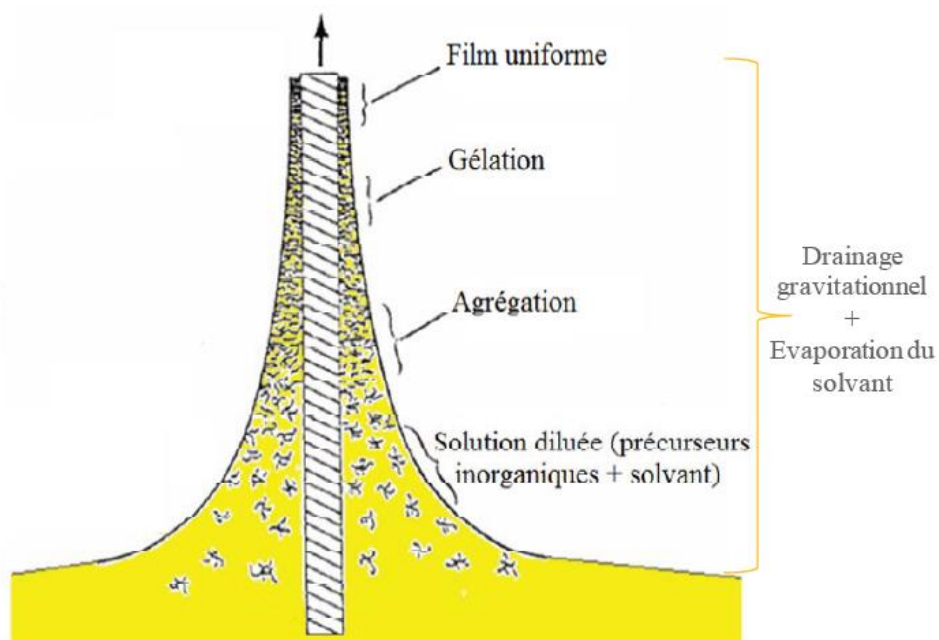


Figure III-3: Réalisation de couches minces par Trempage-retrait (BRINKER 1994) [18]

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.

L’étape suivante est le traitement dans un four à une température de 90°C pendant une heure suivi d’un traitement sous UV afin de polymériser le film.

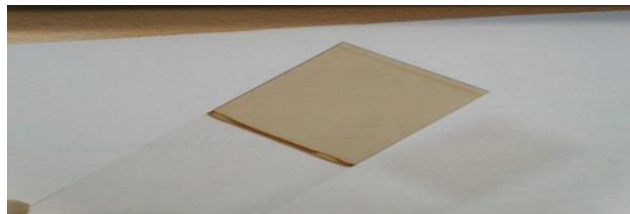
### III.1.5.2 Traitement Post Dépôt :

La dernière étape du procédé d'élaboration sol-gel est le traitement post dépôt. Elle est faite en deux étapes : un traitement dans un four à une température de 90 °C et un traitement UV. Ces deux dernières étapes sont utilisées, pour l'élimination des solvants et la densification du matériau par polymérisation.

Pour le traitement UV, deux lampes sont utilisées :

La première de faible puissance ( $1\text{mW.cm}^{-1}$ ) permet de travailler à deux longueurs d'onde différentes : la première longueur d'onde 365 nm permet aux rayons UV de pénétrer profondément dans la couche et la deuxième longueur d'onde 254 nm permet de finaliser la surface de la couche [16]. La seconde lampe est une lampe blanche Xénon de grande puissance ( $>1\text{W.cm}^{-1}$ ).

La figure III-4 montre une couche mince de ferrite de cobalt déposée sur du pyrex à la vitesse de tirage de 4cm/min puis séchée pendant 1h à la température de 90°C. Un traitement UV final à 365 nm puis 254 nm est effectué.



*Figure III-4: Couche mince obtenue par voie sol-gel et dopée par des nanoparticules de ferrite de cobalt*

Dans le cas où nous souhaitons réaliser des traitements thermiques sous champ magnétique, une adaptation de notre technique est nécessaire. L'objectif est d'obtenir l'orientation des nanoparticules au sein de la matrice sol-gel, afin de créer une anisotropie permanente. Le matériau est déposé sous forme de gouttes de sol dopé sur des substrats. Puis un traitement thermique sous électroaimant et un traitement UV sous électroaimant sont réalisés. A l'aide d'un électroaimant développé au laboratoire deux orientations sont possibles : parallèle au plan du substrat ou perpendiculaire. Le principe est donné figure III-5. Le substrat avec le matériau

dopé est chauffé pendant une heure dans l'électroaimant, puis, toujours dans l'électroaimant un traitement UV forte puissance d'une vingtaine de minutes est réalisé.

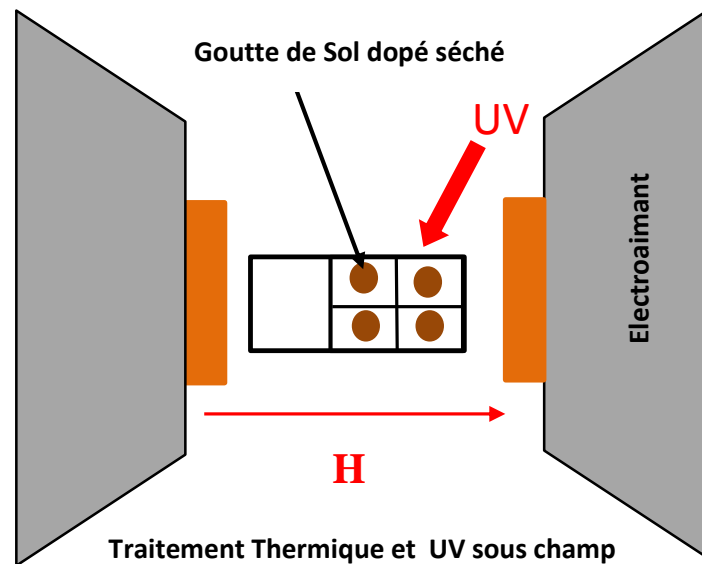


Figure III-5 : Le dispositif du traitement sous champ magnétique et UV

Nous venons d'aborder dans cette première partie la synthèse sol-gel et l'élaboration de nanoparticules magnétiques. Ces procédés conduisent à la réalisation de couches minces dopées. Nous serons donc à même de caractériser les propriétés magnéto-optiques des nanoparticules soit en milieu solide (couche mince) soit en milieu liquide (ferrofluide). Dans la partie suivante, nous allons nous intéresser aux méthodes de caractérisation magnéto-optiques et structurales.

### III.2 Caractérisations

Au cours de ce travail de thèse nous avons utilisé principalement deux techniques de caractérisation que nous allons détailler ci-dessous. La première est dédiée à la détermination des propriétés magnéto-optiques de nos échantillons qu'ils soient à l'état de liquides magnétiques, sous forme de couche minces ou de « gouttes » séchées. Il s'agit d'un banc polarimétrique spectral (400-1600 nm), fonctionnant en transmission, qui permet de mesurer la modification de l'état de polarisation induit par les effets magnéto-optiques. La seconde,

appelée Spectroscopie dichroïque magnétique circulaire de rayon X (XMCD), a été utilisée dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire DEIMOS de la ligne synchrotron SOLEIL et le laboratoire PHENIX de l'Université Pierre et Marie Curie. Cette technique permet de sonder la localisation et la distribution cationique des ions cobalt ou fer dans les sites tétraédriques ou octaédriques de la structure spinelle des nanoparticules de ferrite de cobalt.

### **III.2.1 Caractérisation magnéto-optique : banc polarimétrique**

La caractérisation magnéto-optique, c'est-à-dire la mesure de la rotation Faraday, des liquides magnétiques et des couches minces dopées est réalisée grâce à un banc polarimétrique disponible au laboratoire. Il permet de déterminer l'état de polarisation de la lumière après traversée de l'échantillon. Cette polarisation est définie par la connaissance de son inclinaison  $\theta$  par rapport au référentiel du laboratoire et de son ellipticité  $\varepsilon$ .

Le banc expérimental de mesure est illustré figure III-6. Le montage polarimétrique est constitué d'une source lumineuse, composée d'une lampe à arc xénon de 450W associée à un monochromateur, d'un polariseur, d'un modulateur photoélastique (PEM), et d'un analyseur placé à  $45^\circ$  par rapport aux axes du modulateur. L'échantillon est placé au niveau de l'entrefer d'un électroaimant qui permet d'obtenir un champ magnétique, longitudinal à la direction de propagation de la lumière, de l'ordre de 0,8 T. La lumière est détectée par une photodiode, silicium ou germanium selon la longueur d'onde, qui est associée à un filtre par détection

synchrone

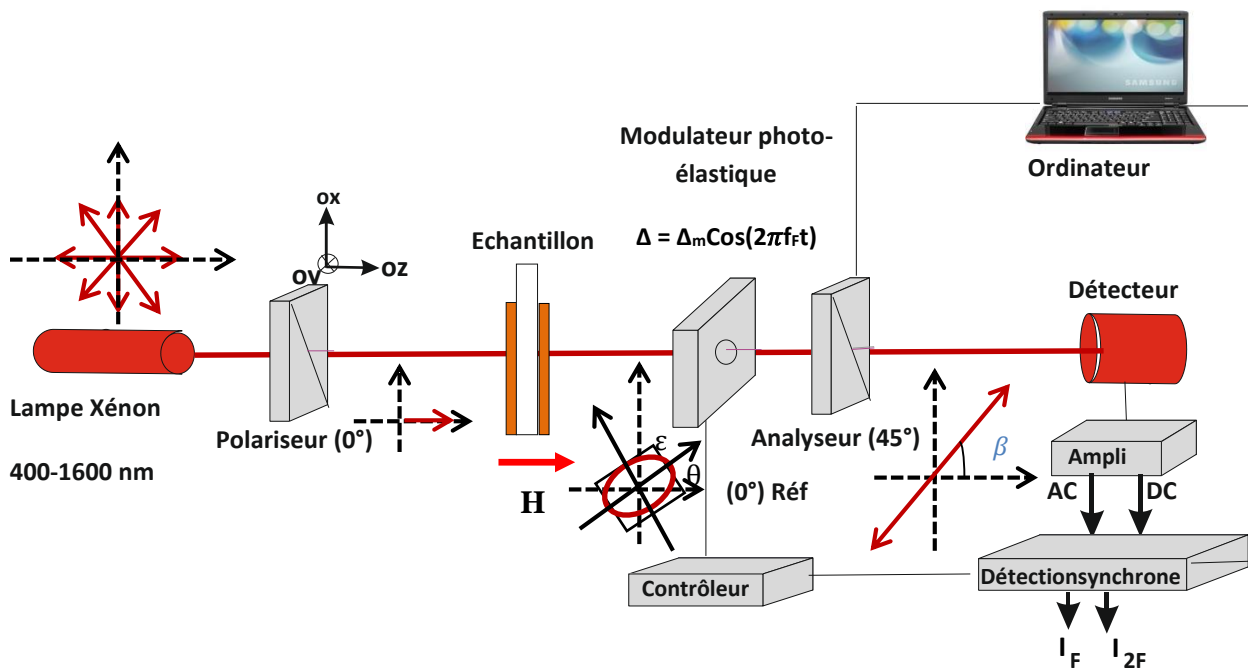


Figure III-6: Montage polarimétrique

Le PEM est l'élément le plus important car il permet d'obtenir une très grande sensibilité sur le changement d'état de polarisation (quelques  $0,001^\circ$ ). Il est constitué d'un barreau de silice qui est excité à sa résonance mécanique, à une fréquence  $F_p$  d'environ 50 kHz, à l'aide d'éléments piézoélectriques. Les contraintes mécaniques générées à l'intérieur du barreau engendrent entre les deux axes du PEM (respectivement parallèle et perpendiculaire à la direction d'excitation piézoélectrique) un déphasage  $\Delta(t, \lambda)$ , d'amplitude ajustable  $\Delta_m$  dépendant de la longueur d'onde  $\lambda$ , et dont la variation dans le temps  $t$  est sinusoïdal.

$$\Delta(t, \lambda) = \delta_0(\lambda) + \Delta_m(\lambda) \cdot \sin(2\pi F_p t) \quad (\text{III.6})$$

$\delta_0(\lambda)$  représente le déphasage, statique et très faible, introduit par les contraintes résiduelles du barreau de silice.

En utilisant le formalisme de Jones [19], qui associe à chaque élément optique une matrice  $2 \times 2$ , on peut déterminer l'intensité lumineuse détectée :

$$I(t, \lambda) = \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sin 2\varepsilon \sin \Delta(t, \lambda) - \frac{1}{2} \sin 2\theta \cos 2\varepsilon \cos \Delta(t, \lambda) \right] I_{\text{lampe}}(\lambda) \quad (\text{III.7})$$

En utilisant les fonctions de Bessel [20], on peut écrire :

$$\cos(\Delta(t)) = \cos \delta_0 [J_0(\Delta_m) - 2J_2(\Delta_m) \sin(2\pi(2F_p)t)] - \sin \delta_0 2J_1(\Delta_m) \sin(2\pi F_p t) + \dots \text{(III.8)}$$

$$\sin(\Delta(t)) = \sin \delta_0 [J_0(\Delta_m) - 2J_2(\Delta_m) \sin(2\pi(2F_p)t)] + \cos \delta_0 2J_1(\Delta_m) \sin(2\pi F_p t) + \dots \text{(III.9)}$$

où  $J_i(x)$  est la fonction de Bessel de première espèce et en omettant la dépendance spectrale des paramètres pour alléger l'écriture.

La détection synchrone va permettre d'extraire du signal issu du détecteur les deux premiers harmoniques, respectivement  $V_F$  et  $V_{2F}$ , de la fréquence de modulation. En les normalisant par rapport au signal continu pour s'affranchir des variations d'intensité et en introduisant les paramètres de gains électroniques  $T_F$  et  $T_{2F}$  on peut écrire :

$$\frac{V_F}{V_{DC}} = \frac{T_F(\lambda)[2J_1(\Delta_m)(\sin 2\varepsilon \cos \delta_0 + \sin 2\theta \cos 2\varepsilon \sin \delta_0)]}{1 + J_0(\Delta_m)(\sin 2\varepsilon \sin \delta_0 - \sin 2\theta \cos 2\varepsilon \cos \delta_0)} \text{(III. 10)}$$

$$\frac{V_{2F}}{V_{DC}} = \frac{T_{2F}(\lambda)[-2J_2(\Delta_m)(\sin 2\varepsilon \sin \delta_0 - \sin 2\theta \cos 2\varepsilon \cos \delta_0)]}{1 + J_0(\Delta_m)(\sin 2\varepsilon \sin \delta_0 - \sin 2\theta \cos 2\varepsilon \cos \delta_0)} \text{(III. 11)}$$

Soit

$$\sin 2\theta = - \frac{\left(\frac{V_{2F_p}/V_{DC}}{2T_{2F}J_2(\Delta_m)}\right) \cos \delta_0 + \left(\frac{V_{F_p}/V_{DC}}{2T_F J_1(\Delta_m)}\right) \sin \delta_0}{\left(1 - J_0(\Delta_m) \left(\frac{V_{2F_p}/V_{DC}}{2T_{2F}J_2(\Delta_m)}\right)\right) \cos 2\varepsilon} \text{(III. 12)}$$

$$\sin 2\varepsilon = \frac{\left(\frac{V_{F_p}/V_{DC}}{2T_F J_1(\Delta_m)}\right) \cos \delta_0 + \left(\frac{V_{2F_p}/V_{DC}}{2T_{2F}J_2(\Delta_m)}\right) \sin \delta_0}{1 - J_0(\Delta_m) \left(\frac{V_{2F_p}/V_{DC}}{2T_{2F}J_2(\Delta_m)}\right)} \text{(III. 13)}$$



Les paramètres  $T_F$ ,  $T_{2F}$ ,  $\Delta_m$  et  $\delta_0$  sont préalablement déterminés par un calibrage spectral [21].

La mesure de la rotation Faraday consiste à relever, en fonction du champ magnétique et à une longueur d'onde donnée, les angles  $\theta$  et  $\varepsilon$ .

Pour générer le champ magnétique, nous utilisons un électroaimant dont les pièces polaires sont percées afin de laisser passer le faisceau lumineux. Sa source d'alimentation est constituée d'un GBF, délivrant une tension sinusoïdale à très basse fréquence (quelques mHz), de manière à pouvoir considérer le champ magnétique constant pendant le temps d'acquisition de la détection synchrone (quelques ms). Il est évidemment suivi d'un amplificateur de courant. La figure III-7, illustre un exemple de mesure de la rotation Faraday sur une couche mince.

Ce dispositif de caractérisation permet donc de mesurer la rotation Faraday spectrale dans la gamme 400-1600 nm. La mesure, par ailleurs, de la transmittance des échantillons à l'aide d'un spectrophotomètre (Perkin Elmer lambda 900) permet de déduire le facteur de mérite.

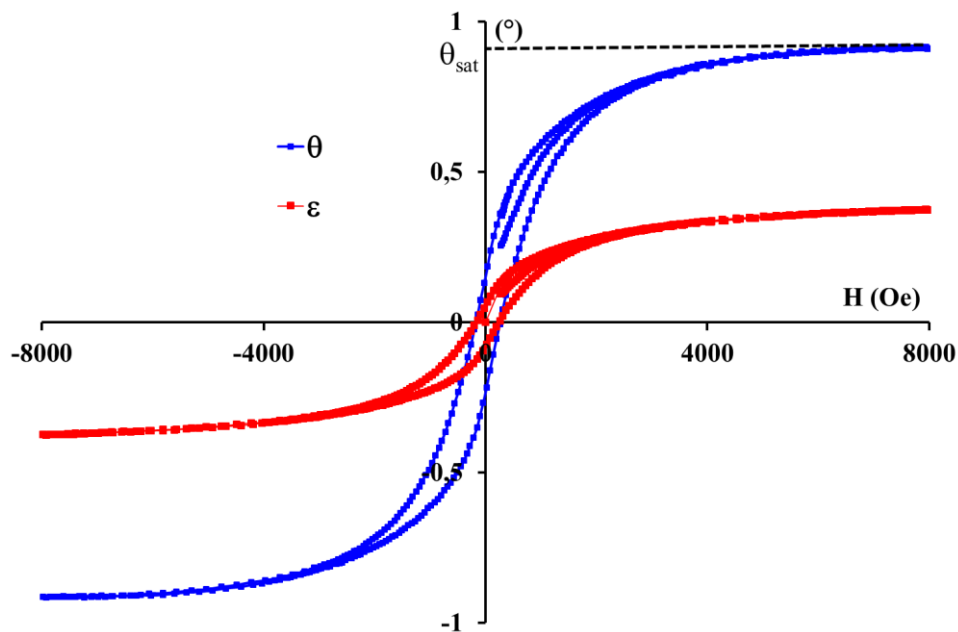


Figure III-7 : Exemple de mesure de la rotation et de l'ellipticité Faraday sur une couche mince dopée par des nanoparticules magnétiques. Mesure effectuée à la longueur d'onde de 820 nm.

### III.2.2 Spectroscopie dichroïque magnétique circulaire de rayons X (XMCD)

Le principe de mesures XMCD [22 – 24] est schématisé dans la figure III-8. Il s'agit d'envoyer un faisceau de rayons X, d'énergie adaptée aux espèces sondés, de polarisation circulaire droite, puis gauche sur un échantillon soumis à un champ magnétique longitudinal à la direction de

propagation La détection de l'intensité des rayons X n'est pas directe, mais plutôt effectuée au travers des photoélectrons créés par leur absorption (mode TEY : total electron yield). Le champ magnétique crée une anisotropie au sein de l'échantillon ce qui fait que la section efficace d'absorption est différente pour les deux polarisations droite et gauche (ceci est lié à des transitions autorisées et interdites entre les niveaux 2p et 3d). Ainsi le spectre d'absorption XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) est différent pour les deux polarisations (voir les courbes bleu et vert de la figure III-9). La différence des XAS entre les polarisations circulaires droite et gauche est la signature XMCD (courbe rouge de la figure III-9). En pratique, on normalise cette différence d'absorption par la moyenne des spectres XAS, qui correspond au spectre hors champ magnétique. Ce spectre ainsi normalisé nous permet de nous renseigner sur les propriétés électroniques et magnétiques des nanoparticules. Un des avantages de la technique XMCD est la sélectivité chimique (Fe, Co...) et orbitale (Seuils  $L_2$  et  $L_3$ ). Dans notre cas d'étude, nous sommes essentiellement intéressés par l'état de valence des éléments, la symétrie et le taux d'occupation des sites octaédrique et tétraédrique.

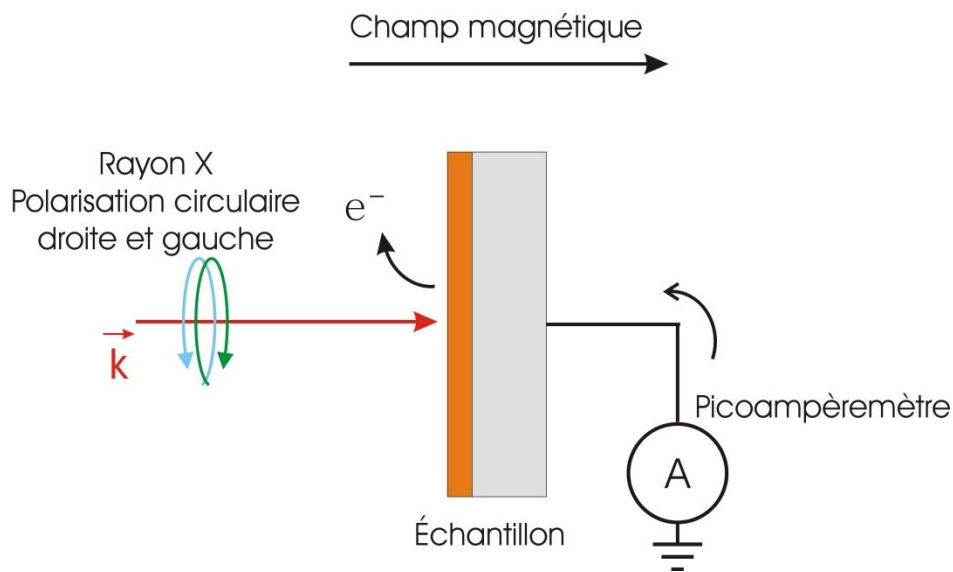


Figure III-8 : schéma de principe de détection TEY

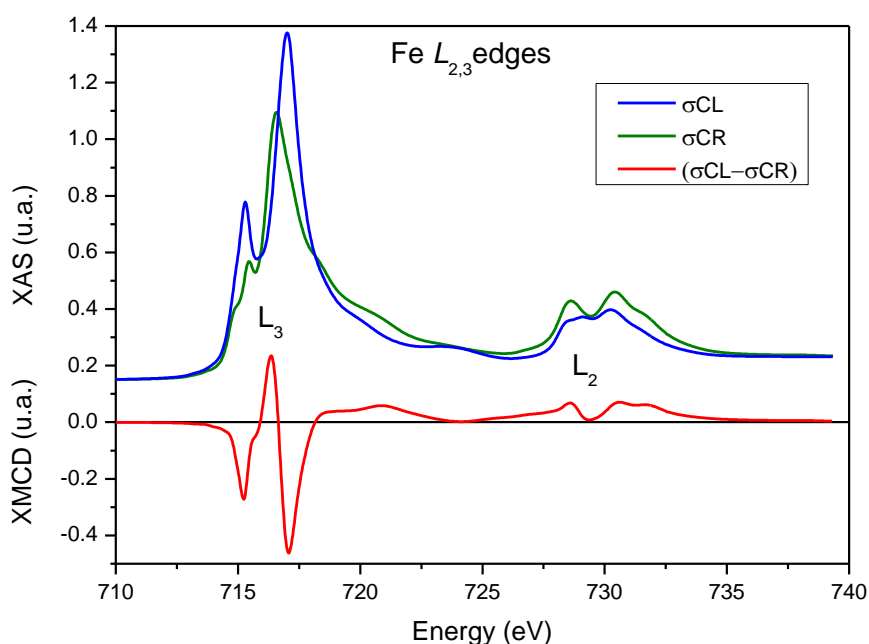


Figure III-9 : Exemple de spectres d'absorption pour les deux polarisations circulaires droite et gauche, et la signature XMCD qui est la différence entre les deux spectres.

Les caractéristiques de la station expérimentale utilisée dans le cas de notre travail sont les suivantes :

- Un aimant supraconducteur  $\pm 7$  T le long du faisceau ; le champ utilisé est de  $\pm 6,4$  T.
- Un insert cryogénique, sur le quel l'échantillon est monté, permettant une température 1,5-350 K ; la température d'échantillon est de 4 K.
- Un environnement ultravide (UHV) ; La pression durant les mesures est de l'ordre de  $10^{-10}$  mbar.
- Un mode de détection « Total Electron Yield (TEY) » ; ce mode consiste à connecter l'échantillon à la masse. Un pico-ampèremètre est incorporé entre l'échantillon et la masse (voir figure III-8) ce qui le permet de mesure des photoélectrons qui sont liés à l'absorption des rayons X.

Les échantillons sont préparés par « Drop-casting » : à savoir, une goutte de ferrofluide est déposée sur un substrat de silicium. Une fois la goutte séchée, l'échantillon est monté sur un support en cuivre (voir figure III-10) afin de l'installer au sein du Cryo-aimant. Les mesures

ont été effectuées sur la ligne DEIMOS de Synchrotron Soleil par Fadi Chouekani et Nielie Daffé.



*Figure III-10 : La figure à gauche présente les échantillons préparés par « Drop-casting » à partir des ferrofluides. La figure à droite présente les échantillons préparés montés sur le support de cuivre.*

### III.3 Conclusion

Ce chapitre était consacré à la procédure d'élaboration de couches minces magnéto-optiques par le procédé sol-gel. Cette technique de dépôt à base de précurseurs de silice utilise la méthode dite de trempage-retrait. Les diverses réactions chimiques menant à la formation de ces couches minces de haute qualité ont été précisées. Par ailleurs, nous avons décrit les différentes techniques utilisées pour la caractérisation spécifique des liquides magnétiques et des couches minces à base de nanoparticules magnétiques : la détermination des propriétés structurales des nanoparticules par XMCD, et la caractérisation optique avec le banc polarimétrique.

Ce chapitre nous permettra de lier les comportements magnéto-optiques avec la structure des nanoparticules magnétiques et ainsi de donner un éclaircissement quant à nos mesures expérimentales.

## REFERENCES:

- [1] M. Ebelmen, « Chimie sur une production artificielle de silice diaphane », *Compte rendus acad sci*, Vol.21, pp : 502-505, (1845)
- [2] A. C. Pierre, « Introduction aux procédés sol-gel », SEPTIMA, Paris, (1992).
- [3] F. J-H. Haussonne. « Les matériaux sol-gel et organométalliques pour couches minces ». SEPTIMA, Paris, (1993).
- [4] L. C. Klein, «Sol-gel optics: Processing and applications», Editeur, Kluxer Academic Publishers, London, (1994)
- [5] F. Choueikani « Étude des potentialités de couches minces sol-gel dopées par des nanoparticules magnétiques pour la réalisation de composants magnéto-optiques intégrés », Thèse de doctorat, Université Jean Monnet, St-Etienne, (2008).
- [6] F.A. Tourhino, R. Franck, R. Massart, R. Perzynski, « Synthesis and magnetic properties of manganese and cobalt ferrofluids », *Prog.Coll. Polym.Sc.*, Vol.79, pp : 128-134, (1989)
- [7] S. Lian, Z. Kang, E. Wang, M. Jiang, C. Hu, L. Xu, «Convenient synthesis of single crystalline magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanorods»,*Solid State Communications*, Vol.127, N°9-10, pp : 605-608, (2003)
- [8] H. Itoh, T. Sugimoto, « Systematic control of size, shape, structure, and magnetic properties of uniform magnetite and maghemite particles », *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.265, N°2, pp : 283-295, (2003)
- [9] V. Cabuil, V. Dupuis, D. Talbot, S. Neveu, «Ionic magnetic fluid on cobalt ferrite nanoparticles: Influence of hydrothermal Treatment on the nanoparticle size», *J.Magn.Magn.Mater.* Vol.323, N°10, pp : 1238-1241, (2011).
- [10] S. Neveu, A. Bee, M. Robineau, D. Talbot, « Size-Selective Chemical Synthesis of Tartrate Stabilized Cobalt Ferrite Ionic Magnetic Fluid », *J. Coll. Int. Sc.*, Vol. 255, N°2, pp : 293-298, (2002).

- [11] F.A. Tourinho, R. Franck, R. Massart, « Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites », *J. Mat. Sci.*, Vol.25, pp : 3249-3254 (1999)
- [12] P. Hugounenq, M. Levy, D. Alloyeau, L. Lartigue, E. Dubois, V. Cabuil, C. Ricolleau, S. Roux, C. Wilhelm, F. Gazeau, R. Bazzi, « Iron Oxide Monocrystalline Nanoflowers for Highly Efficient Magnetic Hyperthermia », *J. Phys. Chem. C*, Vol.116, pp : 15702-15712,(2012)
- [13] P. Berger, N. B. Adelman, K. J. Beckman, D. J. Campbell, A. B. Ellis, G. C. Lisensky, « Preparation and properties of an aqueous ferrofluid », *Journal of Chemical Education*, Vol.76, N°7, pp : 943-948, (1999)
- [14] J. C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, and R. Massart, «Magnetic colloidal properties of ionic ferrofluids», *J.Magn.Magn.Mater.*, Vol.62, N°1, pp : 36-46, (1986).
- [15] L. G. Hubert-Pfalzgraf, « Alkoxides as molecular as precursors of oxide-based inorganic materials: opportunities for new materials », *New J. Chem*, Vol.11, pp : 663-675, (1987)
- [16] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, « Chemical modification of alkoxide precursors », *J. Non-Cryst. Solids*, Vol.100, pp : 65-76, (1988)
- [17] F. Royer «Étude et application des effets magnéto-optiques dans des couches minces sol-gel dopées a` l'aide de nanoparticules magnétiques», Thèse Pour Obtenir le Grade de Docteur de L'INPG, France, (2004).
- [18] C.J. Brinker and G.W. Scherer, «Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel», Processing. Academic Press, San Diego, (1990).
- [19] R.C. Jones, « A New Calculus for the Treatment of Optical Systems », *J. Opt. Soc. Am.*, Vol. 31, N°. 7, pp : 488-493, (1941).
- [20] A. Angot. « Compléments de mathématiques ». Editions de la revue d'optique, (1965).
- [21] E. A. Diwan. « Étude expérimentale des cristaux magnéto-photoniques 3D », Thèse de doctorat, Université Jean Monnet, St-Etienne, (2014).
- [22] G. Van der Laan, A. I. Figueroa, « X-ray magnetic circular dichroism-A versatile tool to study magnetism », *Coord. Chemistry Reviews*, Vol. 277–278, pp : 95-129, (2014)

[23] J. Stohr, « X-ray magnetic circular dichroism Spectroscopy of transition metal thin films », *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Vol. 75, pp : 253-272, (1995)

[24] J. Stohr, « Exploring the microscopic origin of magnetic anisotropies with X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) Spectroscopy », *J.Magn.Magn.Mater.* Vol.200, pp : 470-497, (1999).





## **CHAPITRE IV**

---

### **COMPORTEMENT MAGNETIQUE ET SPECTRAL DE L'EFFET FARADAY : Résultats expérimentaux**

---

Ce chapitre est consacré à la présentation et à l'analyse des différentes mesures magnéto-optiques réalisées sur les nanoparticules magnétiques à disposition, qu'elles soient dispersées dans l'eau sous forme de ferrofluide, ou bloquées dans une matrice de silice. Ces mesures seront complétées par des analyses XMCD obtenues sur la ligne DEIOMS du Synchrotron Soleil pour 4 échantillons particuliers, ainsi que par des mesures magnétiques réalisées au SQUID à l'Académie Slovaque des sciences de Kosice. L'analyse de l'ensemble de ces mesures a pour objectifs de déterminer le type de particules le plus adéquat pour être utilisés dans des composants magnéto-optiques développés par l'équipe, mais aussi d'aboutir à une meilleure compréhension des mécanismes physiques en jeu dans ces nanoparticules.

Dans la première partie, après un rappel sur les éléments caractéristiques jouant un rôle sur l'effet Faraday, le protocole de mesure et d'analyse est présenté. Puis un premier constat est effectué en termes de type de matériau. La seconde partie est consacrée au comportement magnétique de l'effet Faraday selon que les particules sont dispersées sous forme liquide ou solide en détaillant l'influence de la taille, de la température et de leur orientation. Le comportement spectral est ensuite présenté dans la troisième partie avec, tout d'abord, un regard particulier pour le facteur de mérite magnéto-optique à 1550 nm. Ensuite, une analyse plus fine de ce comportement est menée au travers de l'amplitude des transitions électroniques mises en jeu au sein du cristal. Cet ensemble permet alors de réaliser un bilan, et de dresser des perspectives pour ce travail.

## IV.1 Effet Faraday

### IV.1.1 Rappel

Nous avons, dans les chapitres 1 et 2, montré que l'effet Faraday produit par un matériau aimanté se caractérise par une rotation de la direction de polarisation  $\theta_F$ , accompagnée d'une ellipticité  $\varepsilon_F$  qui peuvent s'écrire sous la forme :

$$\psi_F(^{\circ}) = \frac{180.l.\varepsilon_{xy}}{\lambda.\sqrt{\varepsilon_{xx}}} = \theta_F(^{\circ}) + i.\varepsilon_F(^{\circ}) = \frac{180.l.Re(\varepsilon_{xy})}{\lambda.\sqrt{\varepsilon_{xx}}} + i \frac{180.l.Im(\varepsilon_{xy})}{\lambda.\sqrt{\varepsilon_{xx}}} \quad (IV.1)$$

Dans cette expression,  $l$  est l'épaisseur du matériau considéré,  $\lambda$  la longueur d'onde,  $\varepsilon_{xx}$  le terme diagonal de la matrice permittivité et  $\varepsilon_{xy}$  le terme hors-diagonal. Pour les milieux composites que nous considérons avec des concentrations volumiques  $\phi$  en nanoparticules toujours inférieures à 2%, on peut approximer le terme diagonal par celui de la matrice hôte (l'eau, ou l'oxyde métallique  $SiO_2/ZrO_2$ ). Le terme hors diagonal  $\varepsilon_{xy}$ , à l'origine de ces effets de rotation de polarisation contient la contribution des nanoparticules magnétiques et de la matrice hôte proportionnellement à leur concentration volumique. La contribution de la matrice hôte, d'amplitude faible et de nature diamagnétique n'est pas l'intérêt de notre étude. Pour la contribution des nanoparticules, comme explicité au chapitre 2, on peut alors écrire que ce terme dépend :

- de façon proportionnelle à la concentration volumique  $\phi$  en nanoparticules magnétiques dans le matériau considéré.
- de façon proportionnelle à l'aimantation  $M(H, T)$  régnant au sein du matériau.  $T$  est la température, et  $H$  le champ magnétique appliqué.
- de la longueur d'onde utilisée, puisque les amplitudes des transitions dipolaires contribuant à l'effet Faraday dépendent de la longueur d'onde d'excitation.

Ainsi, au-delà de la longueur et de la concentration en nanoparticules, la rotation Faraday  $\theta_F$  à un comportement qui dépend à la fois des propriétés magnétiques du matériau considéré et de la longueur d'onde de la lumière incidente. On peut alors l'écrire sous la forme :

$$\theta_F(\lambda, H, T) = l. \Phi. C(\lambda). M(H, T) \quad (IV.2)$$

Dans la suite de l'analyse, ces deux facteurs d'influence vont être étudiés.

#### IV.1.2 Protocole

Comme indiqué ci-dessus, l'amplitude de l'effet Faraday est proportionnelle à la distance parcourue dans le matériau. Ainsi de façon à mener des études comparatives et s'affranchir de l'influence de cette grandeur, les mesures en phase liquide ont toutes été menées avec des cellules de trajet optique égal à 1 mm. Pour les solides réalisés en couche mince dont l'épaisseur peut difficilement être reproduite à chaque échantillon, il est nécessaire de la mesurer après dépôt et travailler ensuite en rotation Faraday spécifique ( $^{\circ}/\text{cm}$ ). Cependant, les mesures présentées ici en phase solide seront toujours des mesures normées à leur valeur maximale.

De même, pour s'affranchir de l'influence de la concentration volumique  $\phi$  en nanoparticules sur l'amplitude de l'effet, les mesures en phase liquide ont été menées avec une concentration constante égale à 0,1%. Celle-ci est obtenue par dilution aqueuse de la solution mère réalisée au laboratoire PHENIX de l'Université Pierre et Marie Curie. La concentration volumique de cette dernière est déterminée à PHENIX à partir des dosages chimiques en ions métalliques. Pour le ferrite de Cobalt, cela donne :

$$\phi(\%) = 1,45 * ([Co]_{mol/l} + [Fe]_{mol/l}) \quad (\text{IV.3})$$

Ce rapport est obtenu en tenant compte de la masse volumique de la maille spinelle ( $5,39 \text{ g/cm}^3$ ), et de la masse molaire du ferrite de cobalt rapportée à un seul ion métallique ( $78,21 \text{ g/mol}$ ).

De façon pratique, en utilisant le banc polarimétrique présenté au chapitre précédent l'effet Faraday est mesuré en fonction du champ magnétique, pour différentes longueurs d'ondes entre 400 et 1600 nm. Une mesure identique est réalisée sur l'échantillon de référence, à savoir une cellule d'eau dans le cas des ferrofluides, et le substrat de verre pour les couches minces dopées. Comme indiqué au chapitre précédent, la rotation Faraday de la référence présente un effet linéaire en fonction du champ magnétique car il s'agit d'un matériau diamagnétique. La pente de la courbe, liée à constante de Verdet est ensuite utilisée pour déduire l'effet de la référence sur la mesure initiale. On obtient ainsi pour chaque longueur d'onde une courbe de rotation et une courbe d'ellipticité comme celles représentées sur la figure IV-1.

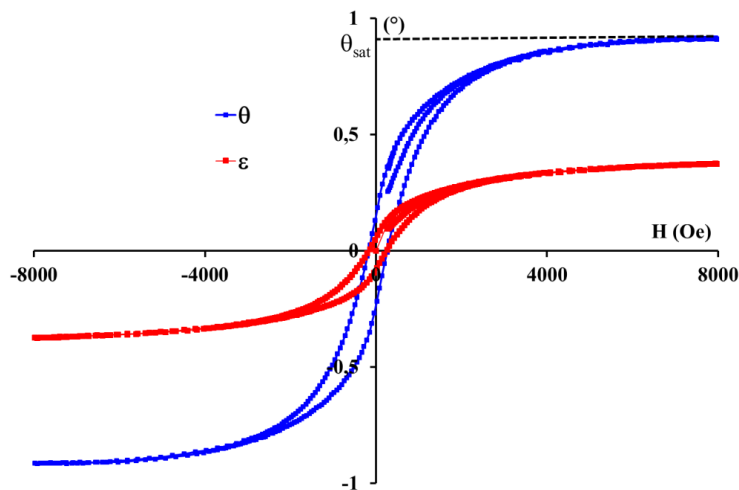


Figure IV-1 : Allure typique de l'évolution de l'effet Faraday ( $\theta$  : rotation,  $\varepsilon$  : ellipticité) en fonction du champ appliqué. (Nanoparticules  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  dans une matrice de silice).

Ces courbes permettent d'étudier le comportement magnétique qui est identique pour la rotation et l'ellipticité. Pour le comportement spectral, on relève sur ces courbes, et ce pour chaque longueur d'onde d'excitation, l'amplitude maximum des effets à saturation, à savoir  $\theta_{sat}$  pour la rotation. On peut alors représenter l'effet à saturation en fonction de la longueur d'onde. Une première étude sur ce type de courbes spectrales est le sujet du paragraphe suivant.

#### IV.1.3 Comparaison entre ferrite de cobalt ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) et maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )

Sur la figure IV-2, sont reportées en traits pleins pour comparaison les évolutions spectrales de la rotation Faraday d'une suspension de nanoparticules de ferrite de cobalt et de maghémite.

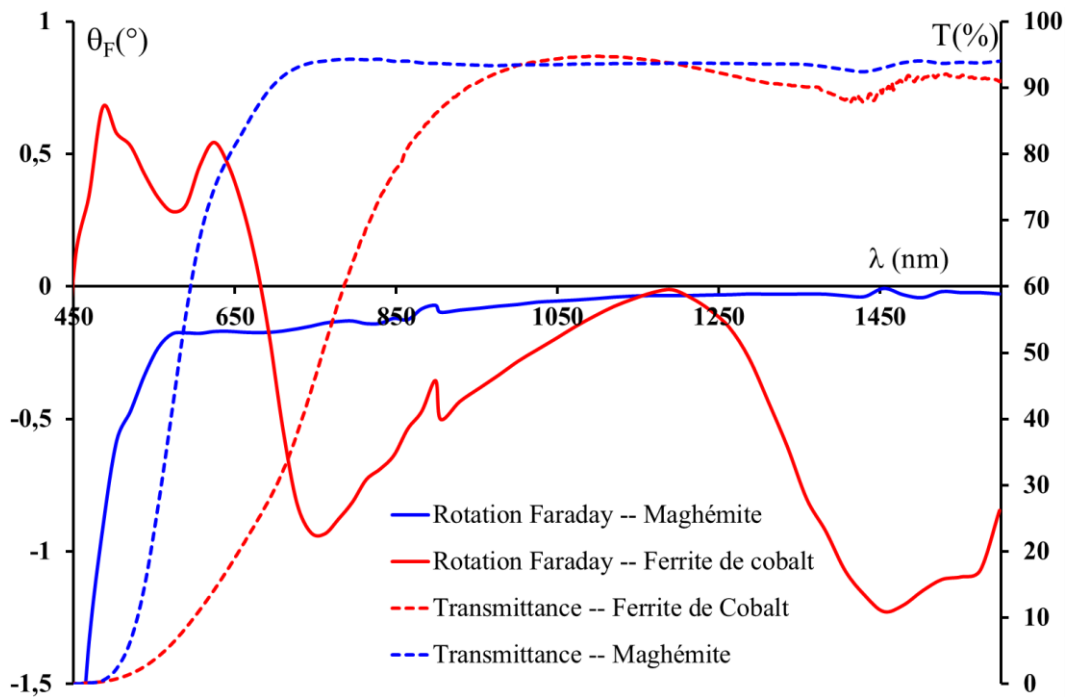


Figure IV-2 : Comparaison de l'évolution spectrale de la rotation Faraday et de la transmittance en fonction du type de nanoparticules. Echantillon VG4Ci (Maghémite), S470-1 (Ferrite de Cobalt). Mesure en phase liquide (eau) pour une concentration de 0,1% avec une cellule de 1 mm.

Dans la gamme d'étude, on constate évidemment des comportements différents pour ces deux matériaux. L'effet produit par la maghémite est globalement très inférieur au ferrite de cobalt sauf aux très basses longueurs d'onde. Au-delà de 600 nm, la maghémite produit une rotation maximale de  $0,2^\circ$  soit  $2^\circ/\text{cm}$  pour une concentration de 0,1 %. Dans le cas de la ferrite de cobalt, la rotation présente 2 pics principaux autour de 750 et 1500 nm avec des amplitudes respectives de l'ordre de 1 et  $1,2^\circ$  soit 10 et  $12^\circ/\text{cm}$  pour 0,1%. L'ensemble de ces valeurs sont cohérentes avec les travaux précédents menés au laboratoire [1 – 2]. Nous verrons dans la suite que, pour un même matériau, ces valeurs varient de façon non négligeable d'un échantillon à l'autre.

Cette figure illustre également la transmittance produite par les deux mêmes suspensions. Les comportements sont du même type avec une absorption forte des longueurs d'onde visible et une fenêtre de transparence en infra-rouge. Néanmoins cette fenêtre de transparence débute vers 650 nm pour la maghémite et vers 850 nm pour le ferrite de cobalt. Cela explique la différence de couleur observée à l'œil nu sur ces suspensions faiblement concentrées : plutôt marron pour la maghémite et noir pour le ferrite de Cobalt. La comparaison entre transmittance et rotation

Faraday pour chacun des deux matériaux démontre clairement que la maghémite est peu intéressante pour les applications où l'absorption doit être limitée, puisque la zone spectrale où elle présente de l'effet est située dans sa gamme d'absorption. Par contre, pour le ferrite de cobalt, les pics d'effet se situent plutôt dans la gamme de transparence, notamment celui autour de 1500 nm, ce qui rend le matériau bien plus intéressant. Pour illustrer cela plus nettement, ont été représentés sur la figure IV-3 les facteurs de mérite magnéto-optiques des deux matériaux dans la zone spectrale d'analyse. Comme présenté au chapitre 1, il s'agit du rapport entre la rotation Faraday exprimé en °/cm et l'absorption exprimée en  $\text{cm}^{-1}$ . Très clairement, la maghémite présente un facteur de mérite magnéto-optique toujours inférieur à  $2^\circ$  alors qu'il atteint  $4^\circ$  autour de  $1 \mu\text{m}$ , et de l'ordre de  $12^\circ$  autour de 1500 nm pour le ferrite de cobalt. Pour réaliser un isolateur à base d'effet Faraday, il convient de produire une rotation de  $45^\circ$  tout en assurant des pertes d'insertion inférieures à 1 dB [3]. Cela correspond à un facteur de mérite de  $45^\circ/\text{dB}$ , ou de  $200^\circ$  environ en unité linéaire. Ainsi, même s'il présente une valeur supérieure à la maghémite, le ferrite de cobalt possède une valeur de facteur de mérite relativement faible au regard de ces spécifications. Il est donc primordial de chercher à améliorer ce facteur. Ce sera l'un des objets de la partie consacrée au comportement spectral. Enfin, dans la mesure où le ferrite de cobalt présente un facteur de mérite bien plus important que la maghémite, l'ensemble des analyses portera désormais sur les caractéristiques des particules de ce matériau.

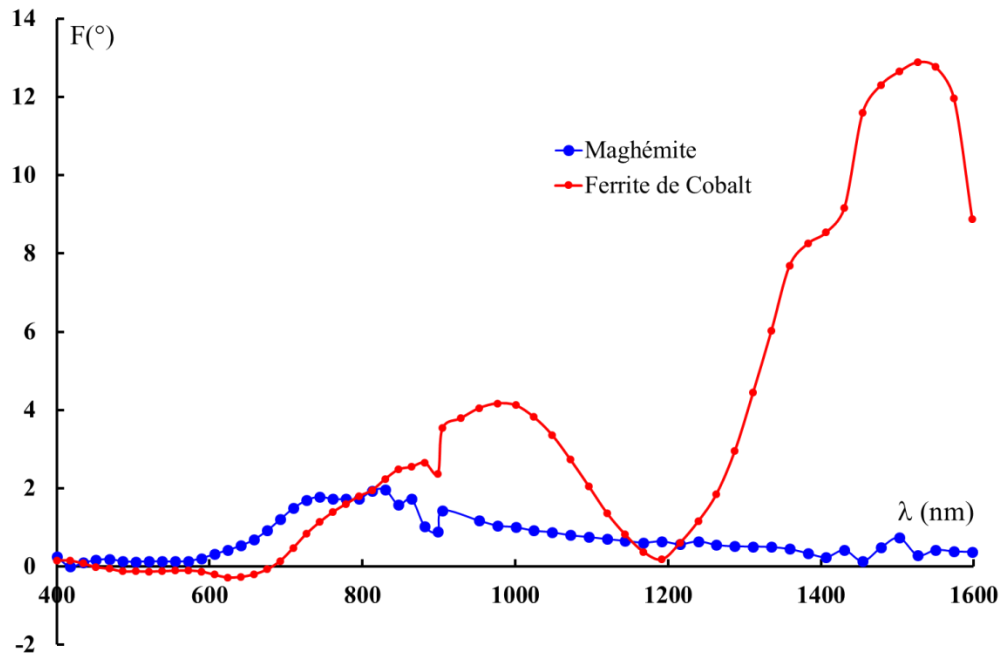


Figure IV-3 : Comparaison de l'évolution spectrale du facteur de mérite magnéto-optique en fonction du type de nanoparticules. Echantillon VG4Ci (Maghémite), S470-1 (Ferrite de Cobalt).

## IV.2 Comportement magnétique

Comme indiqué en début de chapitre, l'effet Faraday produit par un matériau est proportionnel à l'aimantation  $M$  régnant en son sein :  $\theta_F(\lambda, H, T) = l \cdot \Phi \cdot C(\lambda) \cdot M(H, T)$ . Pour une assemblée de nanoparticules, celle-ci est la moyenne statistique de l'orientation spatiale des moments magnétiques portés par chacune des particules individuelles. Elle est liée au champ magnétique appliqué, à la température, aux propriétés magnétiques propres des nanoparticules (anisotropie magnétique), mais aussi aux caractéristiques propres de la distribution (aléatoire ou non) et au type de matrice hôte (liquide ou solide). Dans ce cadre, nous allons ici étudier l'influence de la taille des nanoparticules, puis de la température et enfin de l'orientation de ces nanoparticules dans une matrice solide.

### IV.2.1 Influence de la taille

Sur la figure IV-4 sont comparées les rotations Faraday normalisées de quatre échantillons présentant des tailles moyennes différentes : 5, 10, 15 et 20 nm. Les mesures ont été ici faites



en phase liquide, et on observe ici les courbes obtenues en fonction du champ appliqué. De façon général, pour chaque taille, l'évolution est linéaire à faible champ suivie d'une saturation à fort champ. Il s'agit d'un comportement classique de type « Langevin » comme présenté au chapitre 1.

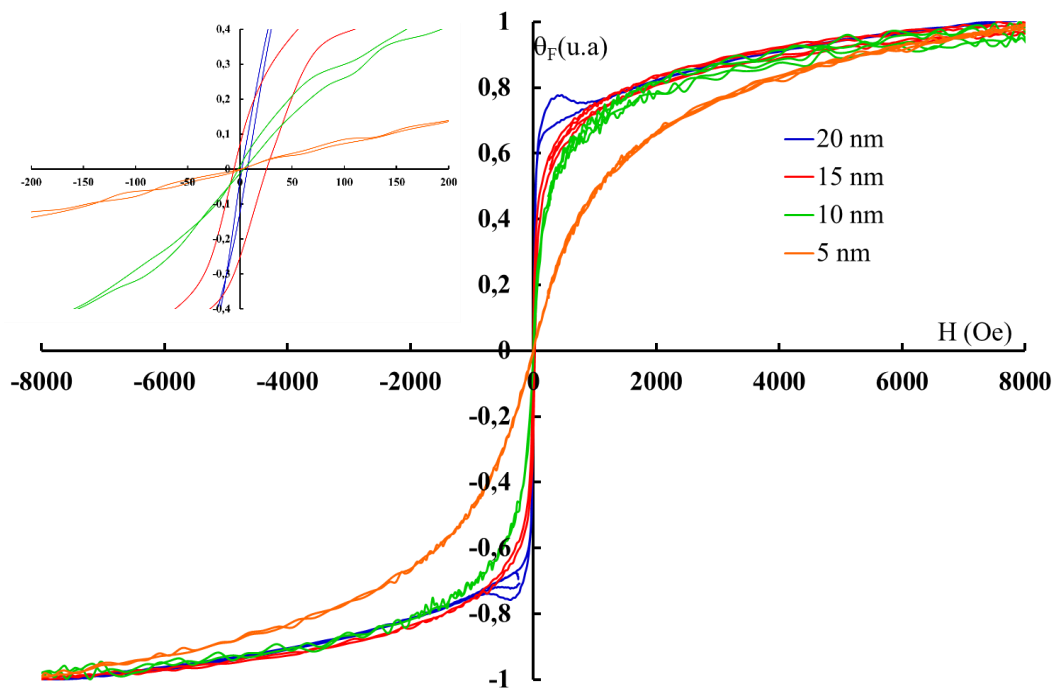


Figure IV-4 : Comparaison de la rotation Faraday normalisée pour différentes tailles de nanoparticules ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) dans l'eau. Echantillons : S487 (20 nm), S489A (15nm), S470-2 (10nm), VGi5 (5 nm). La courbe en insert illustre les pentes à faible champ.

On peut facilement noter sur ces courbes l'influence de la taille sur la pente initiale à faible champ : celle-ci augmente nettement avec la taille des nanoparticules. L'effet est particulièrement visible pour la taille 5 nm sur la courbe entière, et l'insert permet de mieux voir les différences entre les 3 autres tailles à très faible champ. On retrouve donc ici que plus la nanoparticule est grosse, plus son moment magnétique est important ( $|\vec{\mu}| = m_s \cdot V$ ), et plus le champ magnétique nécessaire à son orientation est faible. Il n'y a ici aucun effet d'hystérésis puisque les particules étant dispersées dans l'eau, le mouvement brownien induit à température ambiante un brassage des particules et donc des moments magnétiques. Ainsi, à champ nul, il n'y a pas de direction globale privilégiée pour les moments magnétiques et donc pas de rémanence. De ce point de vue, le comportement peut être tout à fait différent pour les

dispersions dans les matrices solides. Cela est illustré sur la figure IV-5 qui permet de comparer la rotation Faraday produite par les mêmes nanoparticules que précédemment mais cette fois dispersées dans une matrice d'oxyde métallique.

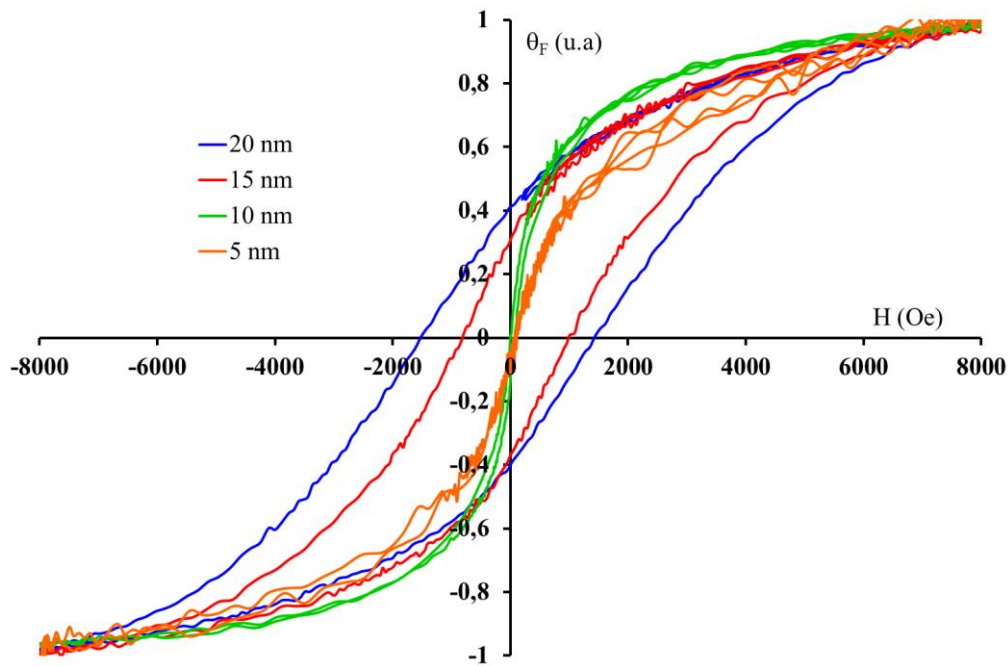


Figure IV-5 : Comparaison de la rotation Faraday normalisée pour différentes tailles de nanoparticules ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) bloquées dans une matrice de silice. Echantillons : S487 (20 nm), S489A (15nm), S470-2 (10nm), VGi5 (5 nm).

On peut rapidement noter la présence de cycles d'hystérésis visibles pour trois des quatre échantillons : taille égale à 10, 15 et 20 nm. Chaque cycle se caractérise par sa rotation rémanente  $\theta_R$  (rotation à champ nul) et son champ coercitif  $H_c$  (champ nécessaire pour inverser le signe de la rotation). Ces deux valeurs augmentent très clairement avec la taille des nanoparticules et pour les particules de 20 nm, la rotation rémanente atteint 40% de la valeur à saturation et le champ coercitif atteint 1440 Oe. Ici, les particules étant bloquées dans la matrice d'oxyde métallique, l'agitation thermique ne peut pas, par mouvement brownien, induire une redistribution complète des axes de facile aimantation : ceux-ci restent figés dans la direction adoptée lors de la gélification. Ainsi, après une première aimantation les moments magnétiques ne reprennent pas une orientation moyenne nulle puisque ceux dont la direction de facile aimantation est parallèle au champ appliqué vont ensuite restés dans cette direction et donc produire l'effet rémanent. C'est donc le lien entre le moment magnétique et l'axe de facile

aimantation qui devient le paramètre important pour l'analyse. Il s'agit de l'énergie d'anisotropie  $E_a$  qui, comme indiqué au chapitre 2, est d'origine magnéto-cristalline pour le ferrite de Cobalt :  $E_a = K.V = K.\frac{\pi.D^3}{6}$ . Le temps de relaxation de Néel  $\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B.T}\right)$  permet alors de caractériser la redistribution spatiale du moment par effet thermique. Selon la taille des particules, et pour une température donnée, ce temps de relaxation peut être dépassé ou non pendant la durée de l'expérience. A température ambiante et pour une durée d'expérience de 60 s, le diamètre critique, appelé diamètre de blocage est de l'ordre de 7 nm (voir chapitre 2). Cela est donc cohérent avec les courbes de la figure IV.5, puisque la dispersion de 5 nm ne présente pas d'effet rémanent, alors que les trois autres en présentent. Le fait que les trois autres tailles ne présentent pas le même cycle s'explique par la polydispersité en taille des distributions. Celle à 20 nm présente, par exemple, le plus grand nombre de particules ayant un diamètre supérieur à 7,3 nm, ce qui génère l'effet rémanent le plus élevé.

La différence de comportement entre les différentes tailles s'illustre aussi très nettement par la comparaison d'effet Faraday produit par les mêmes nanoparticules selon qu'elles sont dispersées dans un liquide ou bloquées dans un solide. Cela est présenté sur la figure IV-6. Pour la taille de 5 nm, le diamètre de blocage à température ambiante n'est pas atteint et les nanoparticules ont un moment magnétique qui est « totalement » libre par rapport aux directions cristallines du matériau. Elles ont un comportement qualifié de « super-paramagnétique », et ainsi l'effet Faraday a exactement le même comportement en champ pour les deux situations : liquide ou solide. Pour l'autre extrême, à 20 nm, le diamètre de blocage est dépassé pour une part importante des particules de la distribution qui sont alors qualifiées de dipôle rigide : le moment magnétique est alors complètement lié aux axes cristallin du matériau. En liquide, l'agitation thermique fait bouger la particule et donc le moment magnétique par mouvement brownien, mais en solide, l'ensemble est bloqué : les moments orientés dans la direction du champ appliqué produisent la rémanence. Les deux autres situations de taille moyenne 10 nm environ ont un comportement intermédiaire avec une rémanence présente mais plus faible (Figure IV-6 b et c). La différence de comportement entre ces deux situations illustre l'impact de l'écart type de la distribution en taille. A taille moyenne égale, si l'écart type augmente, le nombre de particules ayant un diamètre supérieur au diamètre de blocage augmente, ce qui renforce la rémanence.

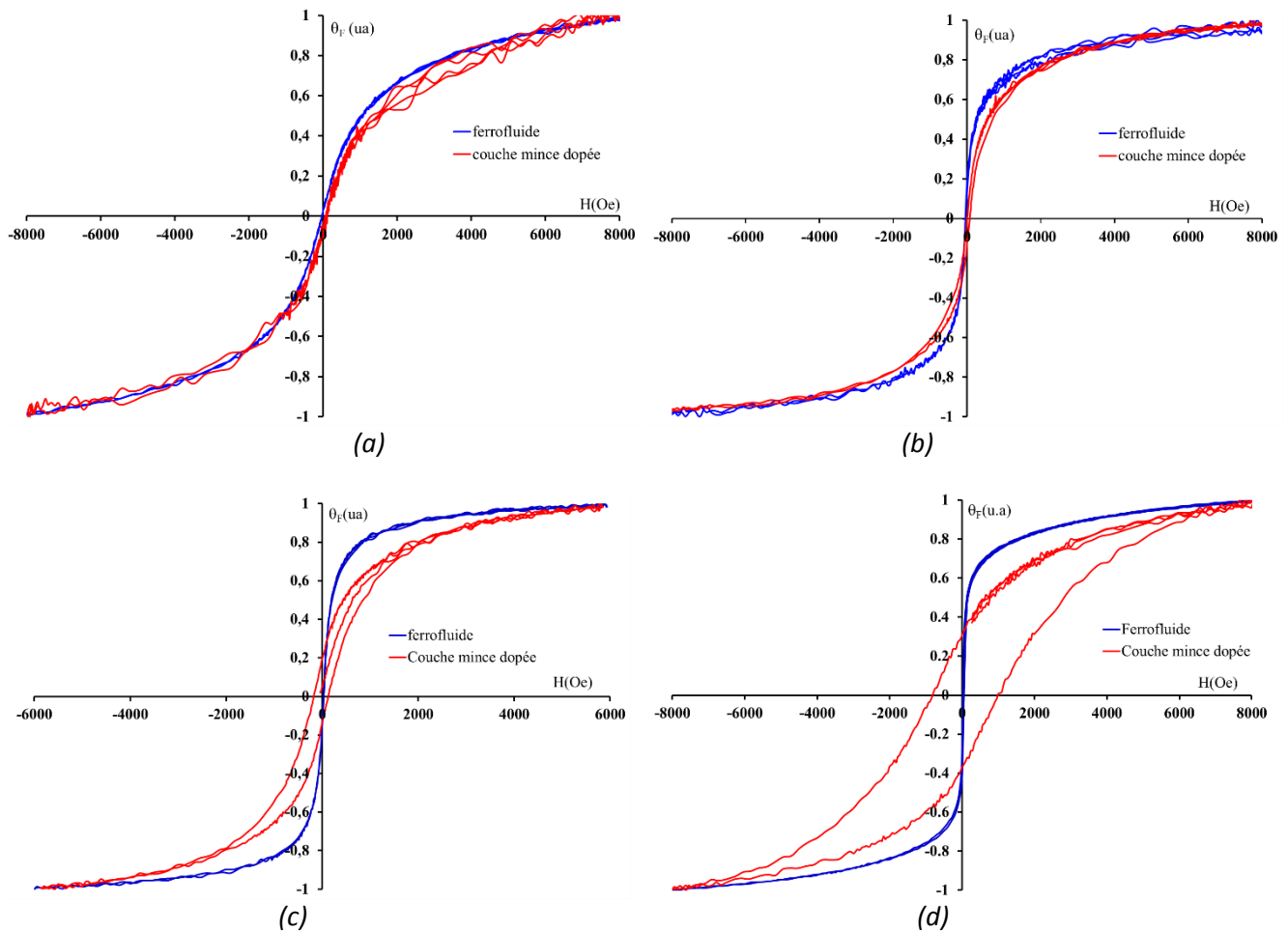


Figure IV-6 : Comparaison de la rotation Faraday normalisée pour les mêmes nanoparticules ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) dispersées dans l'eau (ferrofluide, courbes bleues) ou bloquées dans une matrice de silice (couche mince dopée, courbes rouges). (a) Echantillon VGi5 : Taille moyenne 5 nm, (b) Echantillon S470-2 : Taille moyenne 10 nm, (c) Echantillon S437 A : Taille moyenne 9.7 nm, écart type 0.47 nm, (d) Echantillon S489 A : Taille moyenne 15 nm.

Pour les applications visées au laboratoire, à savoir des dispositifs magnéto-optiques intégrés, ces résultats sont fondamentaux, car ils montrent de façon très claire, qu'en utilisant la rémanence produite par des particules de taille 20 nm, il est possible d'obtenir un effet Faraday sans avoir à appliquer de champ extérieur. L'effet n'est pas maximum, mais il atteint 40% de la saturation. En termes de réalisation de composants, si on peut tolérer cette réduction d'effet, cela enlève la phase d'intégration d'aimant permanent en surface de la couche magnéto-optique et conduit à la réalisation de composants auto-polarisés. Il peut s'agir d'une contrainte importante qui est levée par ce moyen.

Il est, enfin, intéressant de remarquer que si l'on souhaite réaliser un capteur de champ magnétique à base d'un matériau composite magnéto-optique sous forme solide, il faut, dans le cas du ferrite de Cobalt, privilégier l'usage de nanoparticules de taille moyenne autour de 10 nm. En effet, ce sont en phase solide celles qui maximisent la pente du signal à faible champ. Par rapport à 5 nm, elles présentent une susceptibilité magnétique plus forte, mais leur taille n'est pas suffisamment importante pour que les effets de blocage deviennent trop prépondérants.

#### IV.2.2 Influence de la température

Afin de compléter les résultats obtenus sur les propriétés magnéto-optiques, notamment du point de vue de l'influence de la température, nous avons entrepris des mesures magnétiques à l'aide d'un magnétomètre de type SQUID. Elles ont été menées en collaboration avec le Département de Magnétisme de l'Académie des Sciences de Kosice, en Slovaquie dans l'équipe du Professeur Milan TIMKO. Le dispositif permet d'atteindre un champ maximum de 50000 Oe et de réaliser des mesures en température. Ainsi, l'aimantation de deux dispersions solides de nanoparticules a été mesurée de la température ambiante à 2K. Sur la figure IV-7 sont reportées les évolutions de la rémanence et du champ coercitif des cycles d'hystérésis obtenus en fonction de la température.

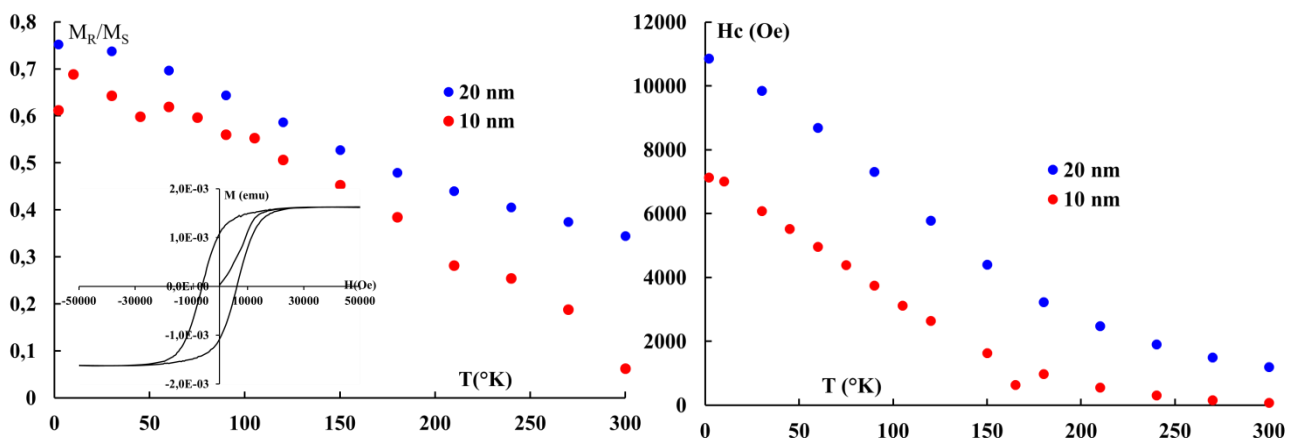


Figure IV-7 : Gauche : Rapport de l'aimantation rémanente à l'aimantation à saturation en fonction de la température pour deux tailles différentes de nanoparticules. L'insert illustre une mesure typique d'aimantation à 90 K. Droite : Champ coercitif en fonction de la température pour deux tailles différentes de nanoparticules.

En premier lieu, on peut aisément vérifier l'adéquation, à température ambiante, de ces mesures d'aimantation avec les résultats magnéto-optiques précédents : une rémanence de l'ordre de 0,4 ( $< 0,1$ ) et un champ coercitif de l'ordre de 1300 Oe ( $\sim 0$ ), pour les particules de 20 nm (10 nm). L'effet Faraday étant généré par le processus d'aimantation au sein du matériau cela est tout à fait cohérent.

Pour les deux types de taille, lorsque la température diminue, l'aimantation rémanente et le champ coercitif augmente. En effet, si on réduit l'effet de l'agitation thermique, le processus d'aimantation est principalement gouverné par l'énergie d'interaction magnétique Zeeman et l'énergie d'anisotropie. Ainsi, quelle que soit la taille, la limite atteinte par l'aimantation rémanente à 2K renseigne sur le type d'anisotropie des particules et celle du champ coercitif sur la valeur du champ d'anisotropie. Pour une distribution spatiale aléatoire de nanoparticules possédant une anisotropie uniaxe, l'aimantation rémanente atteint au maximum 50 % de la saturation [4], alors que ce sera 83 % pour des particules cubiques [5]. Dans le cas du champ coercitif, celui-ci atteint 50% du champ d'anisotropie pour les particules uniaxes, et 32% pour des particules cubiques. Les mesures reportées sur la figure IV-7 montrent que la rémanence à 2 K n'est pas la même selon la taille. Pour les particules de 20 nm, elle est de l'ordre de 0,8 ce qui indique la nature cubique de ces particules. A partir de la formule  $H_C = \frac{2K_V}{m_s}$  on obtient un champ coercitif de 11000 Oe qui permet de déduire que ces particules possèdent un champ d'anisotropie de 34000 Oe, soit 3,4T. Pour la taille de 10 nm, la rémanence à très faible température se situe entre 0,6 et 0,8, et le champ coercitif est bien plus faible de l'ordre de 7000 Oe. La nature uniaxe ou cubique de cette distribution de nanoparticules n'est ainsi pas claire. On peut imaginer que les deux types d'anisotropie existent au sein de la distribution.

Cette étude montre donc que les propriétés cristallines des nanoparticules de ferrite de Cobalt dépendent de la distribution réalisée et par conséquent très certainement du type de méthode utilisée pour la préparation. Les particules de 10 nm ont ici été obtenues par co-précipitation simple, alors que celles de 20 nm ont subi une étape de traitement hydrothermal. Cette dernière méthode semble donc fournir des particules plus anisotropes avec une symétrie cubique, alors que la co-précipitation simple fournit des particules avec une anisotropie moins marquée et une combinaison de symétrie cubique et uniaxe dans les couches. Ces résultats sont en adéquation avec les travaux de Virden *et al* qui obtiennent plutôt une anisotropie uniaxe pour la co-précipitation simple et une anisotropie cubique lorsqu'une étape de traitement haute température est ajoutée [4].

L'ensemble des résultats présentés ici ont été obtenus pour des dispersions aléatoires de nanoparticules dans la préparation sol-gel conduisant à une distribution spatiale aléatoire des axes de facile aimantation. Cependant, pour les applications visées il peut être intéressant de chercher à augmenter la rémanence de 0,4 observée à température ambiante sans avoir à réduire la température. Une voie consiste à promouvoir une orientation préférentielle des axes de facile aimantation lors de la gélification de la matrice hôte.

### **IV.2.3 Orientation magnétique**

L'étude s'est portée sur des couches minces dopées avec des nanoparticules de ferrite de cobalt de taille 15 nm et 20 nm ayant subi un traitement hydrothermal. Plus particulièrement, il s'agit dans chaque cas :

- d'une couche mince obtenue hors champ magnétique: i.e. juste après le dépôt, la couche a subi un traitement thermique pendant une heure puis un traitement UV pendant 20 mn (échantillon de référence)
- d'une couche mince réalisée et traitée sous l'influence champ magnétique perpendiculaire d'amplitude 0,7T soit 7000 Oe. Celui-ci est obtenu par l'intermédiaire d'un électroaimant suffisamment grand de façon à pouvoir placer la machine de tirage dans l'entrefer.
- d'une couche mince réalisée et traitée sous l'influence champ magnétique perpendiculaire.

Une représentation de ces différentes orientations ainsi que celle de mesure est donnée sur la figure IV-8 alors que les mesures d'effet Faraday réalisées sur chacun de ces échantillons sont présentées sur les figure IV-9 pour la taille 15 nm et IV-10 pour la taille 20 nm. Ces figures montrent que le comportement magnétique des trois types d'échantillons est différent. Une orientation perpendiculaire du champ magnétique appliqué pendant la gélification induit une augmentation de la rémanence et du champ coercitif. C'est l'effet inverse pour le champ parallèle. Le champ appliqué pendant la gélification produit une orientation des moments magnétiques donc des axes de facile aimantation puisque les particules sont alors à même de se mouvoir au sein de la matrice hôte encore gorgée de solvant.

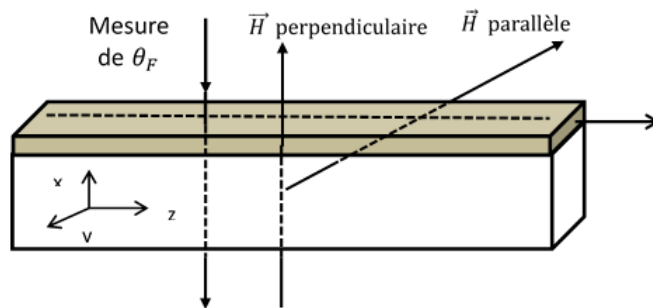


Figure IV-8 : Définition des orientations du champ de gélification par rapport à la couche mince.

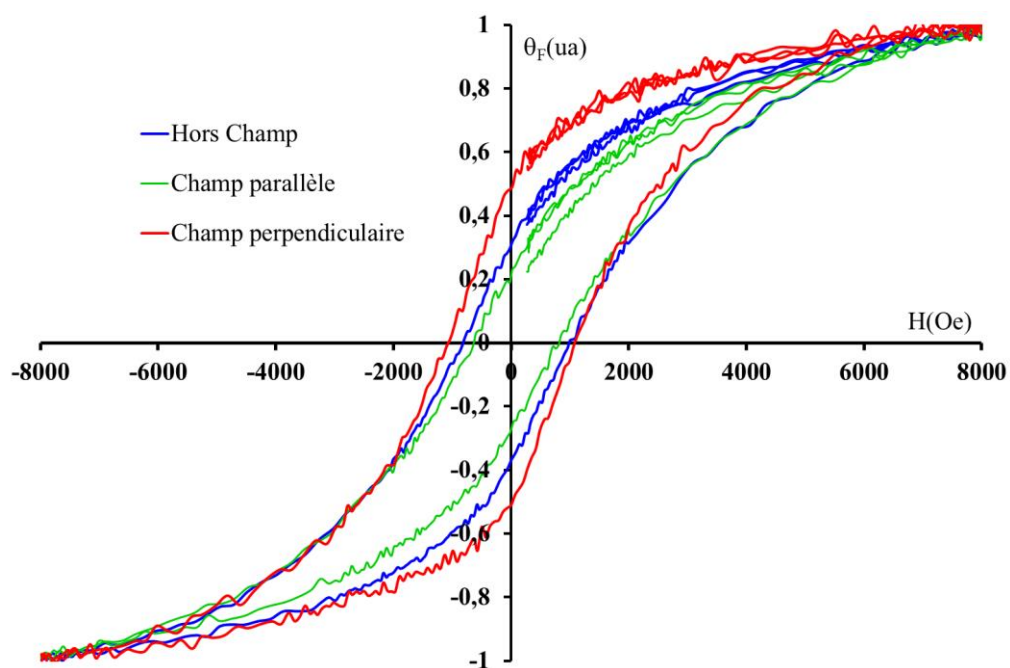


Figure IV-9 : Comparaison de la rotation Faraday normalisée entre une couche mince réalisée hors champ, une sous l'influence d'un champ magnétique parallèle au plan de la couche, et une sous l'influence d'un champ perpendiculaire. Echantillon : S489A, taille 15 nm.



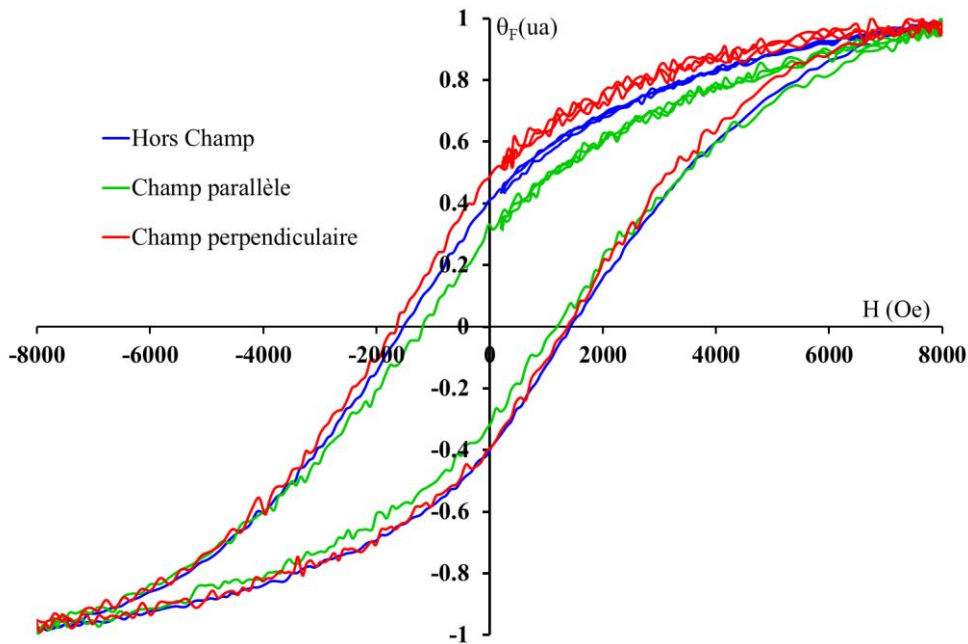


Figure IV-10 : Comparaison de la rotation Faraday normalisée entre une couche mince réalisée hors champ, une sous l'influence d'un champ magnétique parallèle au plan de la couche, et une sous l'influence d'un champ perpendiculaire. Echantillon : S487, taille 20 nm.

Un champ de gélification appliqué perpendiculairement au plan de la couche produit donc une orientation préférentielle des moments magnétiques dans la direction du champ appliqué pendant la mesure. Ainsi la rémanence dans cette direction est plus importante, de même que le champ coercitif. Dans le cas parallèle, la direction préférentielle est perpendiculaire à celle de la mesure, ce qui induit une réduction de ces deux paramètres. Cette mesure montre qu'il est possible d'augmenter la rémanence de l'effet Faraday en créant une orientation magnétique dans la matrice solide, ce qui est intéressant pour la réalisation de composants auto-polarisés. Cependant, cet effet d'orientation est modéré, puisque la rémanence varie entre 20 et 50 % de la saturation. De plus, il est plus faible pour la taille 20 nm que pour 15 nm. Par comparaison, on a reporté sur la figure IV-11 l'effet d'orientation mis en évidence par F. Choueikani pendant ses travaux de thèse au laboratoire [6]. Il s'agit toujours de nanoparticules de ferrite de Cobalt, cette fois de taille 12 nm mais avec une poly-dispersité très forte (écart type 0,4). Enfin, ces particules avaient été préparées par une simple co-précipitation sans traitement hydrothermal. Par comparaison, la rémanence varie cette fois de 0,15 pour le champ parallèle à 0,6 pour le champ perpendiculaire. L'effet d'orientation est donc bien plus important, ce qui semble confirmer que la co-précipitation simple conduit à la réalisation de nanoparticules plutôt uniaxe,

alors que l'ajout d'un traitement hydrothermal conduit à l'obtention de particules à anisotropie multiaxes (cubique).

En définitive, pour maximiser l'effet des composants auto-polarisés, il faut orienter les nanoparticules pendant la gélification de la matrice, utiliser des particules de taille importante et privilégier celle obtenues par simple co-précipitation.

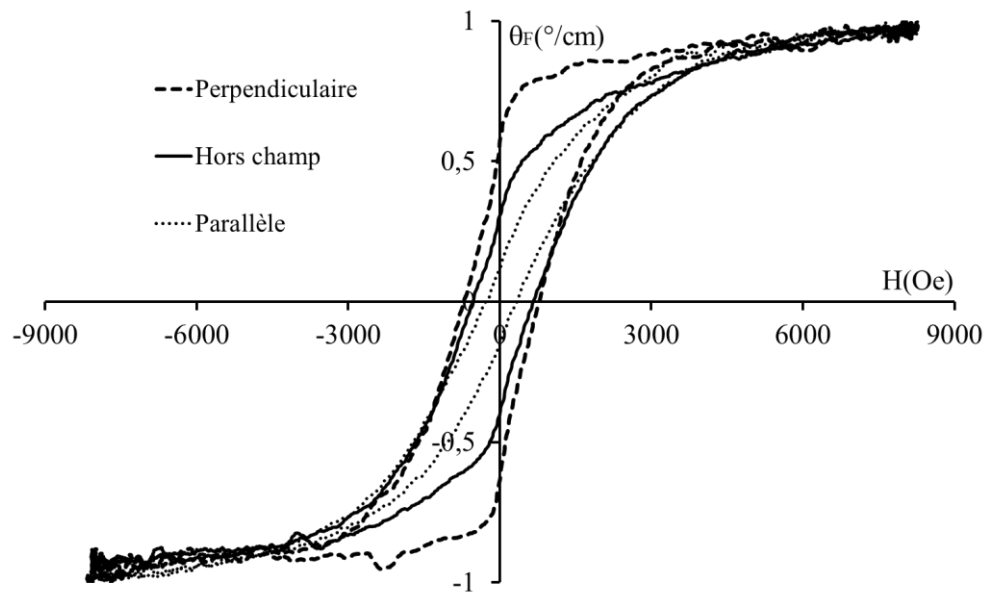


Figure IV-11 : Effet d'orientation magnétique sur la rotation Faraday. Travail réalisé pendant la thèse de F. Choueikani [6].

Nous avons illustré dans cette partie le comportement magnétique de l'effet Faraday produit par les nanoparticules de ferrite de Cobalt. Que ce soit en matrice liquide ou solide, la taille de celles-ci joue un rôle important sur ce comportement. Pour la matrice solide, à température ambiante les particules passent de façon schématique de « super-paramagnétiques » à « dipôles rigides » lorsque la taille dépasse 7 nm.

Dans le cas d'applications magnéto-optiques basées sur l'utilisation du matériau composite solide, on peut retenir les éléments suivants :

- Pour favoriser la sensibilité à faible champ d'un capteur de champ magnétique basé sur l'utilisation de l'effet Faraday, une taille moyenne de 10 nm est la plus appropriée.
- Pour favoriser la rémanence des composants auto-polarisés, il est nécessaire d'augmenter la taille des particules, et de générer une orientation magnétique

préférentielle. Dans ce cas, le traitement hydrothermal ne semble pas forcément le plus approprié.

Après l'étude du comportement magnétique, nous allons, dans la partie suivante, analyser l'influence de la longueur d'onde sur l'amplitude de la rotation Faraday.

### **IV.3 Comportement spectral**

Le comportement magnétique en fonction du champ appliqué ayant été détaillé dans le paragraphe précédent, pour chaque résultat de cette analyse spectrale, nous ne parlerons que de l'effet obtenu à saturation. Il ne s'agit plus ici de courbes normalisées, mais bien d'amplitudes vraies mesurées de rotation.

Une première comparaison est effectuée entre quatre échantillons différents au travers de la figure IV-12. Au-delà du fait qu'ils aient été analysés par XMCD, nous avons choisi ici ces quatre échantillons car ils ont tous été préparés par des voies différentes et illustrent assez bien le panel d'échantillons à disposition : co-précipitation suivie d'un traitement au nitrate de fer pour S470-1, idem mais traitement au nitrate de cobalt pour S470-2, co-précipitation puis traitement hydrothermal et protection au citrate pour S350CSS, et enfin synthèse en présence de polyol pour S384.

De la figure IV-12, on note rapidement que les comportements sont différents avec des amplitudes qui varient d'un échantillon à l'autre. De plus, ces différences ne sont pas de simples facteurs d'amplitude identiques sur tout le spectre de longueur d'onde. Très nettement, les différences varient selon la zone spectrale d'observation. Par exemple, S384 et S350CSS présentent une amplitude d'effet quasiment identique autour de 750 nm, alors qu'autour de 1550 nm il y a un rapport d'amplitude supérieur à 2.

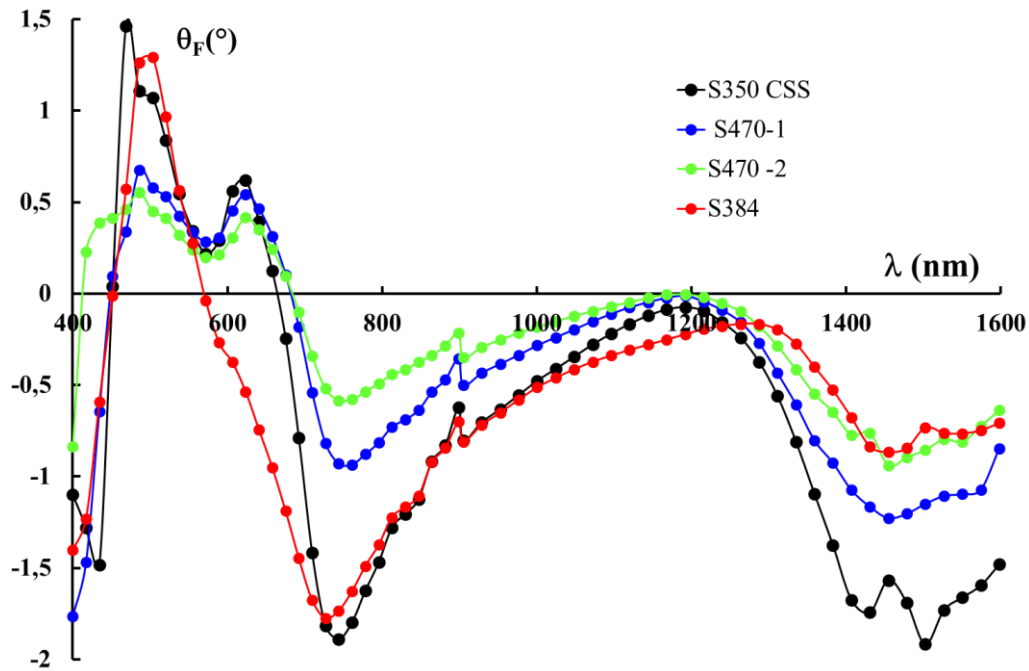


Figure IV-12 : Evolution spectrale de la rotation Faraday à saturation pour 4 échantillons différents. La mesure est faite avec une cellule de 1 mm pour une concentration de 0,1 %.

Une comparaison du même type est effectuée quant à la transmittance de ces quatre échantillons sur la figure IV-13, et quant au facteur de mérite sur la figure IV-14. De la même façon, on observe des différences de comportement qui ne sont pas de simples facteurs constants sur l'ensemble du spectre. Si S470-1 et S350CSS présentent une transmittance très proche sur l'ensemble du spectre, S384 a une amplitude plus faible au-delà de 800 nm, et S470-2 a une amplitude plus faible dans tout le spectre et une absorption très marquée à 1400 nm.

Pour le facteur de mérite, S350CSS et S470-1 présentent une allure plutôt attendue pour des nanoparticules de ferrite de Cobalt avec un pic faible autour de 1000 nm, et un pic plus marqué autour de 1500 nm, avec une valeur de l'ordre de 14 et 12° respectivement. Par contre, les deux autres échantillons ont un comportement très différent avec des valeurs à 1500 nm ne dépassant pas 4°. Pour S384, on peut même remarquer que le pic à 1000 nm est plus élevé que celui à 1500 nm.

Les matériaux étudiés étant plutôt dédiés à une utilisation à 1550 nm, nous allons étudier plus précisément les propriétés de l'ensemble des échantillons à cette longueur d'onde.

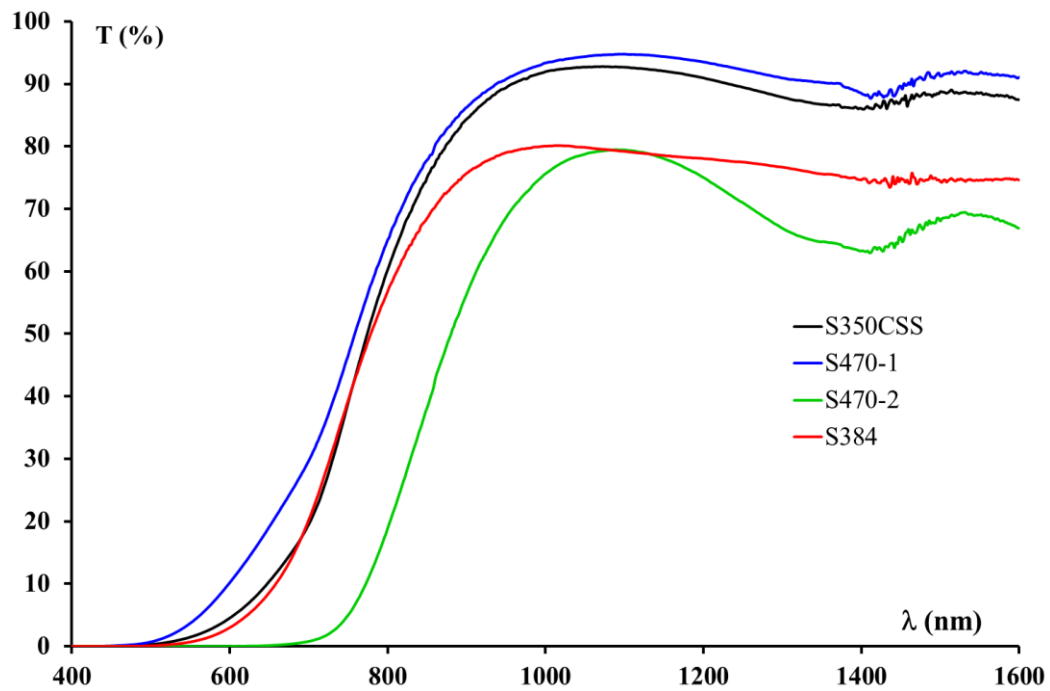


Figure IV-13 : Evolution spectrale de la transmittance pour 4 échantillons différents. La mesure est faite avec une cellule de 1 mm pour une concentration de 0,1 %.

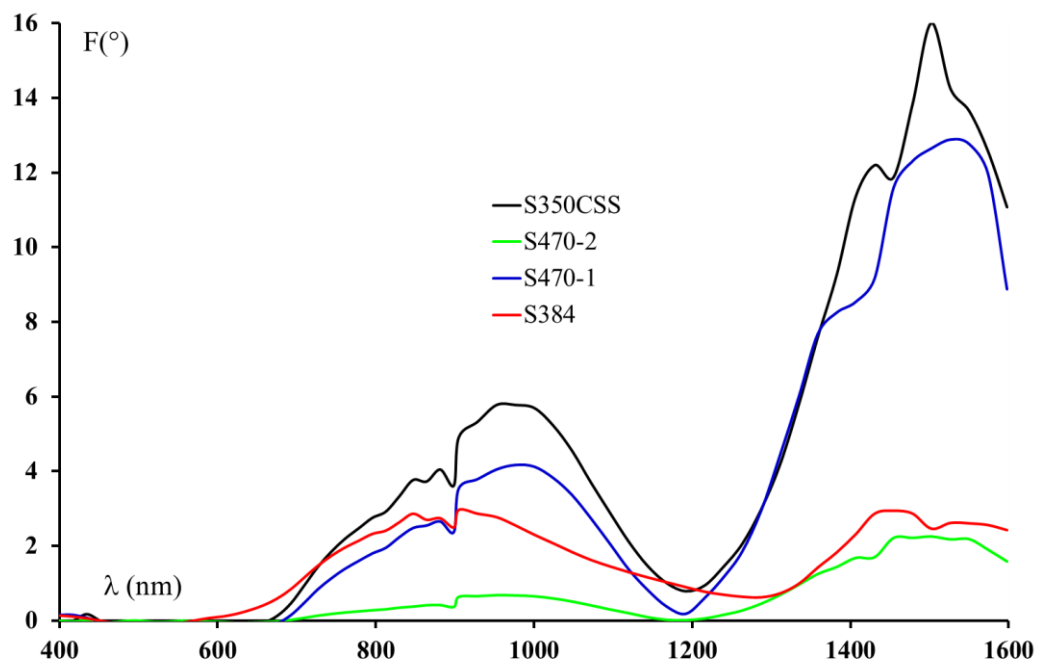


Figure IV-14 : Evolution spectrale du facteur de mérite pour 4 échantillons différents.

### IV.3.1 Rotation et Facteur de mérite à 1550 nm

L'objectif principal de ce travail est de déterminer le type de nanoparticules présentant le meilleur potentiel magnéto-optique pour réaliser des composants magnéto-optiques intégrés à 1550 nm. Il s'agit évidemment de potentiel en terme de rotation Faraday, mais aussi en terme de facteur de mérite, puisqu'il est essentiel de diminuer l'absorption des composants réalisés. Dans des travaux précédemment menés dans l'équipe sur 4 échantillons de taille différentes, il avait été montré que l'amplitude de l'effet Faraday était liée à la stœchiométrie des particules au travers du rapport  $[Co]/[Fe]$ , la valeur 0,5 de ce rapport permettant de maximiser la rotation [1]. Pour le facteur de mérite, l'étude montrait qu'il fallait réduire la taille des particules pour maximiser sa valeur. De façon à reprendre cette analyse de façon plus large avec un panel d'échantillons plus important et plus diversifié, nous avons représenté sur les figures IV-15 et IV-16 la rotation Faraday à 1550 nm et le facteur de mérite associé en fonction du diamètre moyen de la distribution, et en fonction du rapport  $[Co]/[Fe]$ . Sur ces graphes, les couleurs bleu et rouge sont associées aux suspensions de type « citraté » et « acide ».

Une première lecture rapide des graphes montre tout d'abord que selon que l'on regarde la rotation ou le facteur de mérite, le classement des échantillons varie : une rotation forte ne signifie pas un facteur de mérite fort. La transmittance de l'échantillon impacte donc de façon non négligeable ce facteur de mérite. Ensuite, on note aisément qu'il n'y a pas de corrélation directe entre les effets et les deux paramètres d'analyse : taille et stœchiométrie. Cela est contradictoire avec les travaux précédents, mais ceux-ci avaient été réalisés avec seulement 4 échantillons issus de co-précipitation et de tri en taille. De plus, les différences observées étaient beaucoup plus faibles qu'ici.

Donc, ici, que ce soit pour la rotation ou le facteur de mérite, la taille des particules ne joue pas de façon fondamentale sur l'amplitude de l'effet. Pour une même taille, on peut selon les préparations, passer d'une rotation de 0,8 à 1,7° ou pour le facteur de mérite passer de 3 à 20°. Mais dans la mesure où cette taille est un élément important pour le comportement magnétique et notamment la capacité à obtenir de l'auto-polarisation, il est intéressant de voir que l'échantillon S451 ACD de taille 20 nm présente un facteur de mérite très correct de 14°. De plus, cet échantillon étant de type acide il est compatible avec une insertion en solution sol-gel pour réaliser une matrice composite. La version « citratée » de cet échantillon (S451BD), présente un facteur de mérite bien plus faible. Cette différence « citratée » et « acide » se

retrouvant d'ailleurs sur VGi5 et VGi5Ci, on peut en déduire le moindre intérêt des ferroluides « citratés » pour les applications.

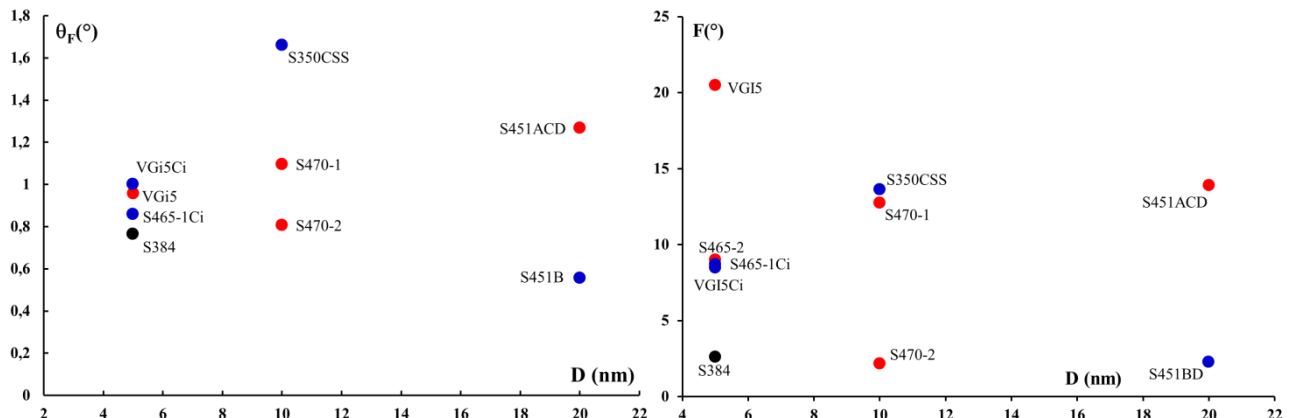


Figure IV-15 : Rotation Faraday (Gauche), et facteur de mérite (Droite) à 1550 nm en fonction de la taille moyenne des nanoparticules. Les ferroluides citratés sont représentés par un point bleu, et les acides par un point rouge. La rotation est mesurée dans une cellule de 1 mm pour une concentration de 0,1%.

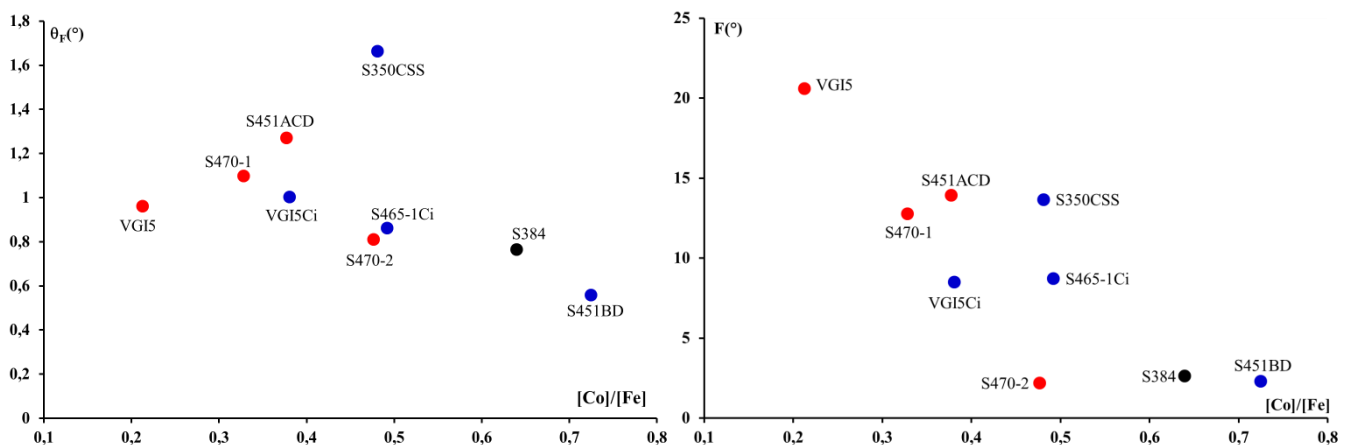


Figure IV-16 : Rotation Faraday (Gauche), et facteur de mérite (Droite) à 1550 nm en fonction du rapport de concentration entre les ions Co et les ions Fe. Les ferroluides citratés sont représentés par un point bleu, et les acides par un point rouge. La rotation est mesurée dans une cellule de 1 mm pour une concentration de 0,1%.

Même s'il n'y a pas de corrélation directe, le paramètre  $[Co]/[Fe]$  semble un peu plus sensible. Une légère tendance, notamment pour le facteur de mérite, indique qu'un rapport faible tend à améliorer les propriétés magnéto-optiques. Il est cependant important de noter que l'analyse

porte ici sur la longueur d'onde 1550 nm : en changeant de longueur d'onde les évolutions sont différentes. Il est donc clair que ce type d'analyse est bien trop simpliste et qu'il faut aller vers une analyse plus fine des mécanismes d'interactions onde-matière.

Néanmoins, le point fondamental est que le facteur de mérite peut atteindre 20°. Les travaux précédents menés au laboratoire montraient des facteurs de mérite à 1550 nm plutôt de l'ordre de 10/12°. Cette valeur de 20°, obtenue sur un échantillon de petite taille, implique donc une multiplication par deux du facteur de mérite magnéto-optique. Un composant magnéto-optique basé sur ce type de nanoparticules produira donc une rotation de 45°, avec une absorption de 2,3 cm<sup>-1</sup> ou 10 dB. Même si cela ne permet pas d'atteindre la barrière de 1 dB, ce serait évidemment un progrès considérable pour les composants, puisque ceux réalisés jusqu'ici produisent des pertes autour de 20 dB pour une telle rotation [7].

### IV.3.2 Analyse microscopique

De façon à mener une étude plus approfondie des résultats précédents et ainsi aller au-delà d'une simple comparaison au rapport globale [Co]/[Fe], nous avons étudié les spectres de rotation Faraday avec le modèle microscopique des transitions dipolaires présentés au chapitre 2. Pour rappel, la rotation Faraday est proportionnelle au terme hors diagonal  $\varepsilon_{xy}$  de la permittivité du matériau. Dans notre cas, il s'agit du ferrite de cobalt qui dans la zone spectrale d'intérêt présente un terme hors diagonal lié à 5 transitions principales [8] :

$$\varepsilon_{xy}^p(\lambda) = \varepsilon_{xy1}^p + \varepsilon_{xy2}^p + \varepsilon_{xy3}^p + \varepsilon_{xy4}^p + \varepsilon_{xy5}^p \quad (\text{IV.4})$$

- $\varepsilon_{xy1}^p$  : transition diamagnétique centrée à 1500 nm et attribuée à l'ion Co<sup>2+</sup> en site tétraédrique.
- $\varepsilon_{xy2}^p$  : transition paramagnétique centrée à 681 nm et attribuée à l'ion Co<sup>2+</sup> en site tétraédrique.
- $\varepsilon_{xy3}^p$  : transition paramagnétique centrée à 561 nm et attribuée à un transfert de charge entre Co<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> en site octaédrique.
- $\varepsilon_{xy4}^p$  : transition diamagnétique centrée à 477 nm et attribuée à un transfert de charge entre Fe<sup>3+</sup> en site tétraédrique vers Fe<sup>3+</sup> en site octaédrique.



- $\varepsilon_{xy5}^p$  : transition diamagnétique centrée à 349 nm et attribuée à un transfert de charge entre  $Fe^{3+}$  en site octaédrique vers  $Fe^{3+}$  en site tétraédrique.

En utilisant les modèles de comportement spectral diamagnétique ou paramagnétique de chacune de ces transitions, nous avons ajusté le modèle spectral aux résultats de mesure sur les quatre échantillons présentés au début de cette partie. L'optimisation a été faite avec un algorithme de régression de type Levenberg-Maquardt [9], et les résultats sont reportés sur l'ensemble des courbes suivantes où sont tracées les mesures ainsi que le modèle ajusté. Pour chaque transition, la position centrale de sa position et celle de son amortissement ont été conservées constantes égales aux valeurs proposées par Fontjin *et al* [8]. C'est l'amplitude de ces transitions qui a été modifiée de façon à ajuster le modèle au mieux par rapport aux mesures. Le choix a été fait de normaliser l'amplitude de ces transitions par rapport à l'amplitude de celle située à 1500 nm. Il s'agira donc dans la suite de comparaison relative par rapport à celle-ci.

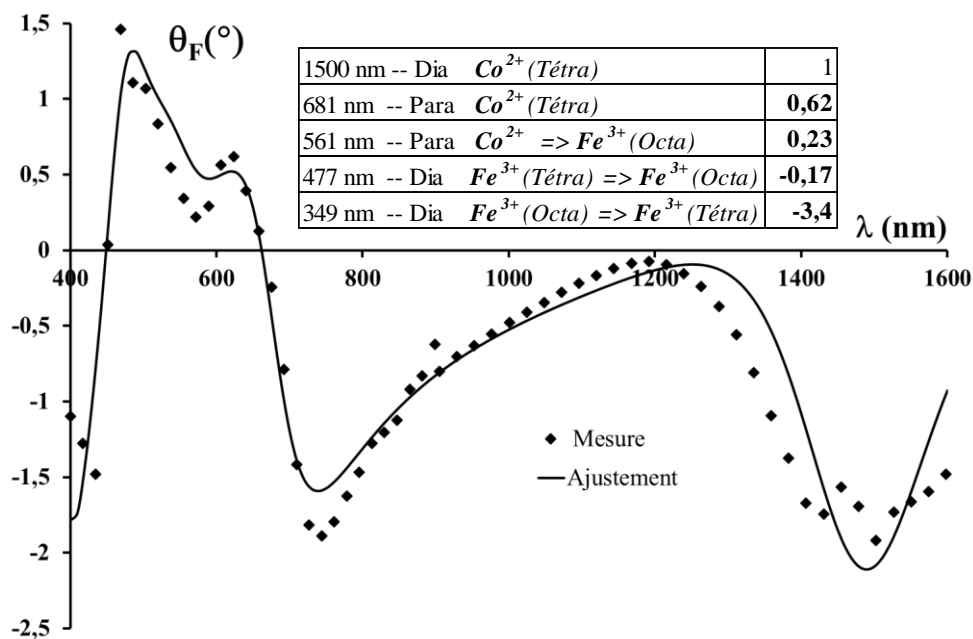


Figure IV-17 : Evolution spectrale de la rotation Faraday à saturation pour l'échantillon S350 CSS. Comparaison entre la mesure et l'ajustement au modèle. Les amplitudes de chaque transition sont indiquées dans le tableau en insert.

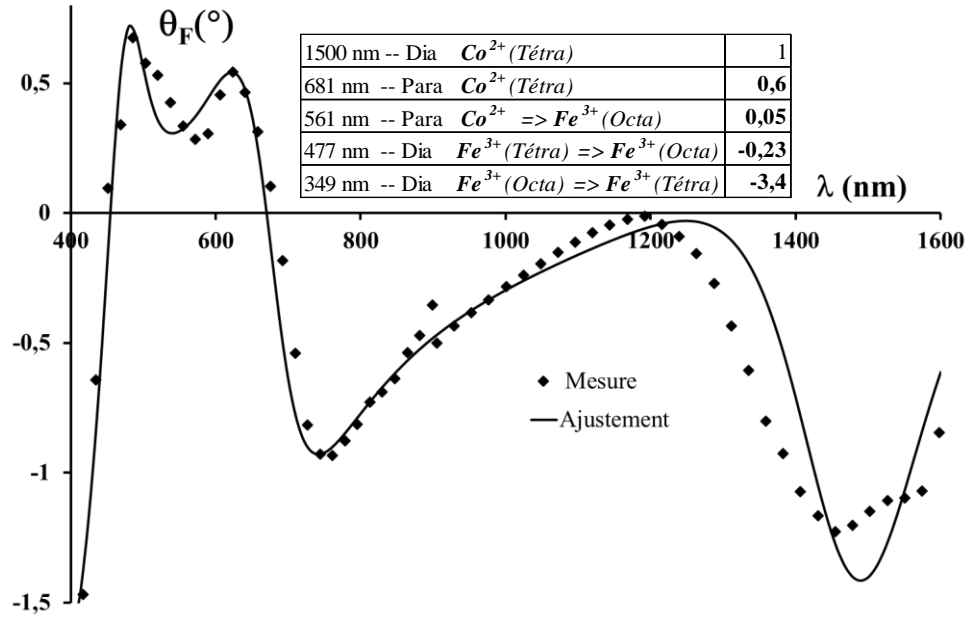


Figure IV-18 : Môme représentation pour S470-1.

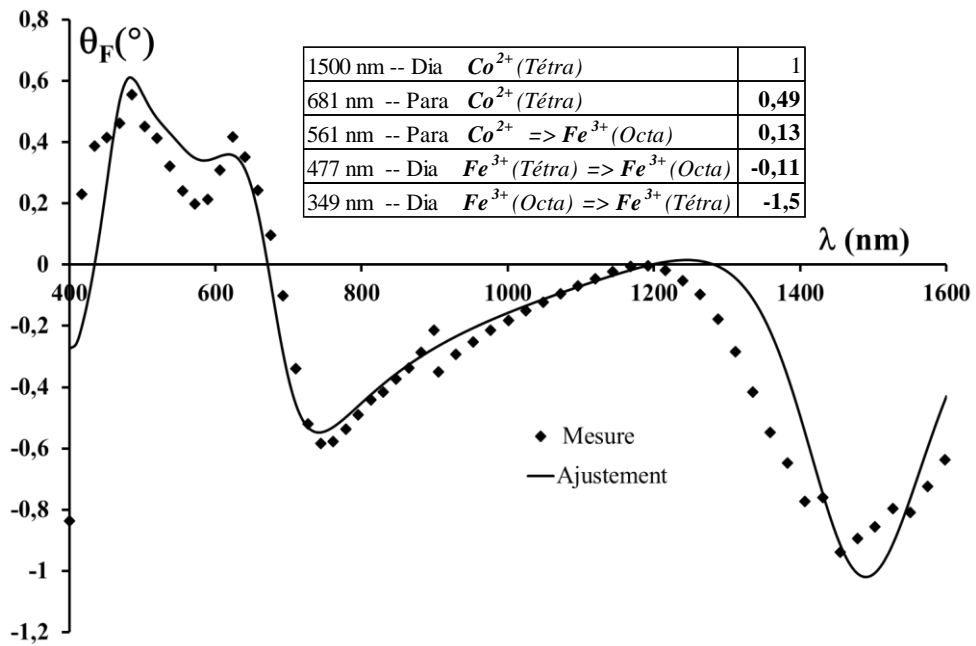


Figure IV-19 : Môme représentation pour S470-2.

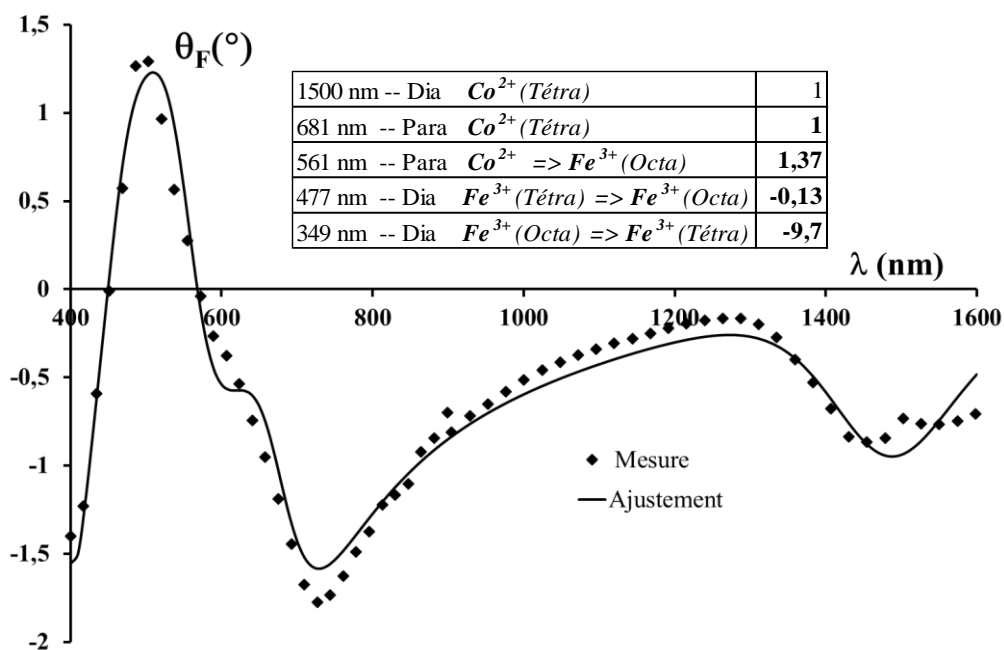


Figure IV-20 : Même représentation pour S384.

Trois transitions jouent un rôle prépondérant dans ce spectre (1500, 681, 561 nm). Celle à 477 nm a une amplitude assez faible pour tous les échantillons et celle à 379 nm est en bord de spectre. La sensibilité sur la détermination de son amplitude est donc faible. Par rapport à la référence d'amplitude de la transition à 1500 nm, celle à 681 nm à une amplitude qui varie peu (de 0,5 à 1), ce qui est logique puisque ces deux transitions étant dues aux mêmes ions  $Co^{2+}$  en site tétraédrique, leurs amplitudes doivent garder un même rapport.

Par contre, toujours par rapport à la référence à 1500 nm, la transition à 561 nm due au transfert de charge  $Co^{2+} \Rightarrow Fe^{3+}$  en site octaédrique voit son amplitude varier nettement d'un échantillon à l'autre : de 0,05 pour S470-1, à 1,37 pour S384. C'est très clairement l'amplitude de cette transition, et ainsi sa compétition avec celle centrée à 681 nm qui dessine le spectre entre 550 et 800 nm. Par exemple, le passage à zéro de la rotation dans la zone se fait plutôt vers 700 nm, sauf pour S384 pour lequel ce passage s'effectue en dessous de 600 nm. Dans la mesure où ces deux transitions sont liées à des positions différentes des ions  $Co^{2+}$  dans le cristal (octa ou tétraédrique), cela démontre clairement l'importance fondamentale de la distribution cationique sur l'effet Faraday.

Pour approfondir cette analyse, il est pertinent d'y apporter les résultats de mesures XMCD menées au synchrotron SOLEIL sur les mêmes échantillons. La figure IV-21 donne un exemple typique de spectre XMCD aux seuils d'énergie des ions fer et cobalt pour S470-1, et le tableau

I rassemble l'ensemble des analyses en termes de rapports de taux d'occupation des sites, et de stœchiométrie [Co]/[Fe].

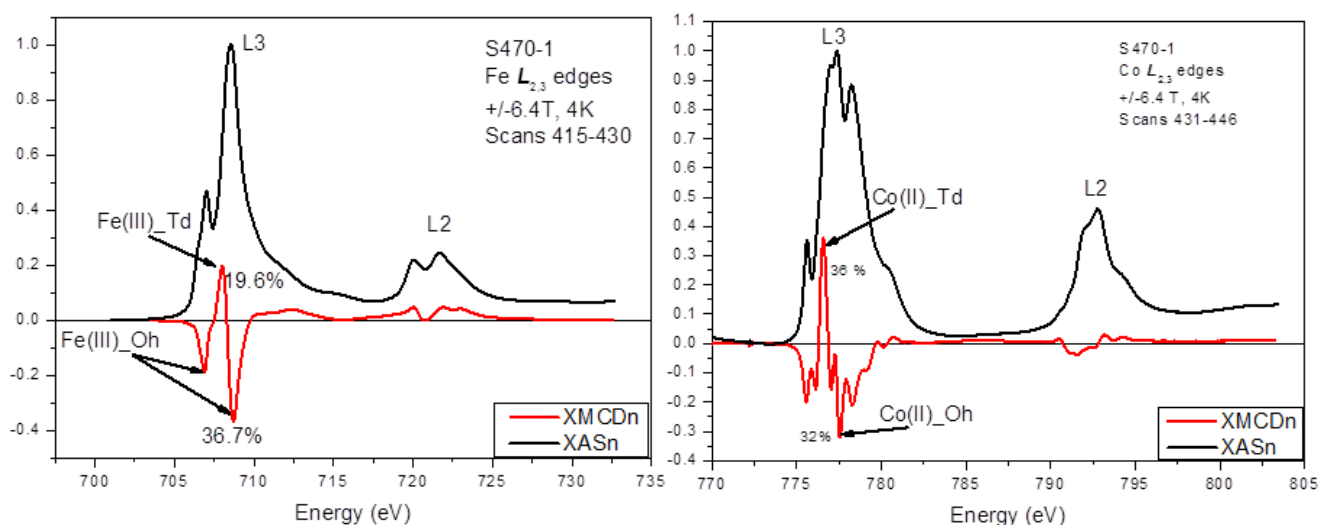


Figure IV-21 : Spectre d'absorption XAS (Spectre d'absorption de rayons X) et XMCD (Spectroscopie dichroïque magnétique circulaire de rayons X) pour l'échantillon S470-1. L'occupation des sites tétraédriques et octaédriques est indiquée aux seuils d'énergie correspondants.

	[Co]/[Fe]	Co(II)	Fe(II)	Fe(III)
		Tétra/Octa		Tétra/Octa
<b>S350 CSS</b>	0,48	0,54	Faible	0,52
<b>S384</b>	0,64	0,09	Faible	0,85
<b>S470-1</b>	0,33	1,13	Non	0,53
<b>S470-2</b>	0,48	0,87	Non	0,47

Tableau IV-1 : Résultats d'analyse XMCD et stœchiométrie des échantillons sous test.

Le premier élément rapporté par ce tableau est l'absence quasi-totale de  $\text{Fe}^{2+}$  pour chacun des échantillons. Les propriétés magnéto-optiques mettant en jeu plutôt l'ion  $\text{Fe}^{3+}$ , cela est cohérent avec les transitions décrites précédemment. Ensuite, en ce qui concerne le rapport Tétra/Octa pour l'ion  $\text{Co}^{2+}$ , il est de 1,13 pour S470-1, soit la valeur la plus élevée, et de 0,09 pour S384, soit la valeur la plus faible. Ainsi, pour S470-1, les ions  $\text{Co}^{2+}$  étant majoritairement en site tétraédrique, cela explique que nous ayons constaté précédemment que l'amplitude de la transition centrée à 561 nm mettant en jeu des ions  $\text{Co}^{2+}$  octaédrique soit faible. A l'inverse, pour S384, la quasi-totalité des ions  $\text{Co}^{2+}$  se trouve en site octaédrique, ce qui donne une

amplitude très forte à cette transition. Ces points de convergence montrent tout l'intérêt des analyses XMCD pour comprendre le comportement spectral des effets magnéto-optiques. On peut également chercher à se servir de ces résultats pour interpréter les spectres de transmittance. Par exemple, l'échantillon S384, dont la quasi-totalité des ions  $\text{Co}^{2+}$  se situent en site octaédrique, présente une absorption plus importante que S470-1 et S350 CSS au-delà de 900 nm (voir Figure IV.13). En suivant les travaux de Stichauer *et al*, il est raisonnable d'attribuer cette absorption à la transition de champ cristallin  ${}^4\Gamma_4(\text{F}) \rightarrow {}^4\Gamma_5(\text{F})$  pour les ions  $\text{Co}^{2+}$  en site octaédrique [10]. Cette transition est interdite pour les transitions dipolaires à polarisation circulaire, mais est bien présente dans le signal d'absorption. Centrée à 1100 nm et de nature très large, elle pourrait expliquer cette allure très plate de transmittance.

Dans la même idée, le spectre de transmittance S470-2 est très différent des trois autres avec des absorptions plus marquées autour de 700 et 1400 nm. Il s'agit de longueurs d'ondes très proches de transitions dipolaires attribuées à l'ion  $\text{Co}^{2+}$  en site tétraédrique. Les nanoparticules de cet échantillon ont été traitées au nitrate de Cobalt pour une dispersion « acide ». On pourrait être tenté d'attribuer ces deux pics d'absorption à ces deux transitions, mais même si la proportion Tétra/Octa rapportée par l'analyse XMCD est importante, ce n'est pas la valeur la plus élevée. Cet échantillon ayant un comportement plutôt instable, il convient d'être prudent sur cette attribution. De façon plus pragmatique, le traitement au nitrate de Fer (S470-1) est plus intéressant du point de vue des potentialités magnéto-optiques que le traitement au nitrate de Cobalt (S470-2).

Pour terminer l'ensemble de cette analyse en se recentrant sur l'effet Faraday à 1550 nm, celui-ci est dû à la présence d'ions  $\text{Co}^{2+}$  en sites tétraédriques. La très faible amplitude d'effet à cette longueur d'onde de S384 qui ne possède que des ions  $\text{Co}^{2+}$  en sites octaédriques le confirme. L'attribution de l'effet à cette transition est d'ailleurs couramment admise dans la littérature [8,10,11,12]. Les ions Fer n'ont pas d'impact important sur cette zone des spectres d'absorption et d'effet Faraday, mais l'ion  $\text{Co}^{2+}$  en site octaédrique contribue à l'absorption avec une transition large autour de 1100 nm. Cela a donc certainement une influence négative sur le facteur de mérite du matériau. Dans l'idéal, pour les applications visées il serait souhaitable d'avoir des nanoparticules de ferrite de Cobalt dont l'ensemble des ions  $\text{Co}^{2+}$  occupent les sites tétraédriques, et donc forcer la cristallisation sous forme spinelle direct. Dans cette idée, il aurait été intéressant de mener une analyse XMCD de l'échantillon VGi5 qui présente, de loin, le meilleur facteur de mérite magnéto-optique à 1550 nm. Ce sera l'objet d'une piste de perspective à ce travail.

#### IV.4 Bilan –Perspectives

Les analyses menées dans ce chapitre se sont principalement concentrées sur les nanoparticules de ferrite de Cobalt en étudiant leur comportement magnétique puis spectral. Nous pouvons en retenir les éléments clé suivants :

- La réalisation de composants auto-polarisés nécessite l'emploi de nanoparticules de grande taille, de l'ordre de 20 nm de façon à obtenir 40 % de l'effet à saturation magnétique. De plus les nanoparticules de cette taille réalisées via un traitement en bombe hydrothermal possèdent un facteur de mérite tout à fait correct de l'ordre de 15°. Même si ce n'est pas la plus élevée, cette valeur est plus importante que ce qui est utilisé à l'heure actuelle dans les composants.
- Il est possible d'augmenter la rémanence d'effet Faraday en appliquant un champ magnétique de pré-orientation pendant la gélification de la matrice hôte. Cependant l'effet observé dans ce travail est plus mesuré que ce qui a été obtenu au laboratoire précédemment. L'interprétation est que la synthèse hydrothermale produit plutôt des nanoparticules à anisotropie cubique multiaxe : on ne peut donc pas avoir un seul axe de facile aimantation dans la solution. L'anisotropie cubique a été confirmée par les mesures d'aimantation à très faible température.
- Un facteur de mérite de 20 ° a été atteint pour un échantillon de type « acide » et de taille 5 nm. C'est une multiplication par deux par rapport aux suspensions classiques utilisées actuellement au sein des composants magnéto-optiques. L'emploi d'une telle suspension permettrait de réduire les pertes de 20 à 10 dB pour une rotation de 45°.
- L'analyse microscopique de l'interaction onde-matière à 1,5  $\mu\text{m}$  pour le ferrite de cobalt indique qu'il faut privilégier la présence d'ions  $\text{Co}^{2+}$  en sites tétraédriques de façon à maximiser l'effet Faraday tout en réduisant l'absorption que pourrait provoquer des ions  $\text{Co}^{2+}$  en sites octaédriques.

Cet ensemble de conclusions répond aux objectifs initiaux de ce travail, à savoir, déterminer le type de particules présentant le plus de potentiel pour les applications visées. De plus, il donne également une meilleure compréhension des phénomènes physiques mis en jeu. Mais, évidemment, ces conclusions amènent de nouvelles perspectives de travail que l'on peut décliner de la façon suivante :

- Pour approfondir la compréhension des mécanismes d'interaction onde matière dans ces nanoparticules, il serait intéressant de poursuivre la confrontation entre l'analyse des spectres Faraday et l'analyse XMCD. Par exemple, la détermination de la répartition Tétra/Octa de l'ions  $\text{Co}^{2+}$  pour l'échantillon VGi5 qui produit le facteur de mérite maximum serait très intéressant. De même, mener une analyse du spectre d'absorption en ajustant les relevés expérimentaux avec un modèle d'absorption à base de « lorentziennes » serait certainement complémentaire.
- Une réflexion devra être engagée avec l'équipe de PHENIX pour savoir si les procédés de synthèse peuvent contribuer à favoriser une occupation des sites tétraédriques pour l'ion  $\text{Co}^{2+}$  dans la maille spinelle.
- Afin de mieux comprendre les propriétés d'anisotropie magnétique des nanoparticules, nous pouvons envisager une mesure d'effet Kerr magnéto-optique à l'Institut des Sciences de Matériaux de Mulhouse qui possède un banc permettant la détermination de l'effet magnéto-optique en fonction de l'orientation de l'échantillon. L'analyse du type d'anisotropie des matériaux magnétiques est ainsi rendue possible [13]. Il serait donc pertinent de mesurer une couche mince de matériau composite gélifiée hors champ et comparer à une couche gélifiée sous champ.
- En se basant sur les travaux de cette thèse, il est désormais attractif de réaliser des dispositifs magnéto-optiques avec des nanoparticules de grande taille pour démontrer la faisabilité de l'auto-polarisation de composants intégrés non-réciproques tout en gardant un facteur de mérite très convenable.
- Enfin, de façon plus prospective, une analyse systématique des propriétés magnéto-optiques des nanoparticules magnétiques réalisées à PHENIX par de nouvelles méthodes de synthèse devra être menée. Il s'agit de ferrite binaires, mixtes ou de nanoparticules « multishell » [14] ou de forme très circulaire. Pour ce dernier type, une mesure de la biréfringence linéaire sous champ transverse serait un sujet d'étude intéressant pour mieux analyser l'origine de cet effet.

## REFERENCES:

- [1] F. Royer, D. Jamon, J.J. Rousseau, D. Zins, V. Cabuil, S. Neveu and H. Roux, « Magneto-optical properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ferrofluids. Influence of the nanoparticle size distribution », *Progr. Coll. and Polym. Sc.*, Vol.126, pp : 155-158, (2004).
- [2] F. Royer, D. Jamon, J.J. Rousseau, V. Cabuil, D. Zins, H. Roux and C. Bovier, « Expérimental investigation on  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles Faraday Rotation : particles size dependence », *Eur. Phys. J. – Appl. Phys.*, Vol. 22, N°2, pp : 83-87, (2003).
- [3] V. Zayets, M.C. Debnath, K. Ando, « Complete magneto-optical waveguide mode conversion in  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  waveguide on GaAs substrate », *Appl. Phys. Lett.*, Vol.84, N°4, pp : 565-567, (2004).
- [4] A. Virden, S. Wells, K. O'Grady, « Physical and magnetic properties of highly anisotropic cobalt ferrite particles », *J. Magn. Magn. Mater*, Vol.316, pp : 768-771, (2007).
- [5] M. Walker, P.I. Mayo, K.O'Grady, S.W. Charles, R.W. Chantrell, « The Magnetic-properties of Single-Domain particles with cubic anisotropy.1. Hysteresis loops », *J. Phys. Cond. Matter*, Vol.5, pp : 2779-2792, (1993).
- [6] F. Choueikani, « Étude des potentialités de couches minces sol-gel dopées par des nanoparticules magnétiques pour la réalisation de composants magnéto-optiques intégrés » Thèse de Doctorat, Université Jean Monnet de Saint Etienne, (2008).
- [7] F. Parsy, « Contribution à l'intégration d'un isolateur optique sur verre : Fonctions réciproques et non réciproques de contrôle de la polarisation » Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, (2013).
- [8] W. F. J. Fontijn, P. J. Van de Zaag, L. F. Feiner, R. Metselaar, M.A.C. Devilliers, « A consistent interpretation of the magneto-optical spectra of spinel type ferrites invited », *J. Appl. Phys*, Vol.85, N°8, pp : 5100-5105, (1999).
- [9] W.H. Press, S.A. Teukolsky, B.P. Flannery, W.T. Vetterling, « Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing », Cambridge University Press, Cambridge, (1989).



- [10] L. Stichauer, G. Gavaille and Z. Simsa, « Optical and magneto-optical properties of nanocrystalline cobalt ferrite films », J. Appl. Phys. Vol.79, N°7, pp : 3645-3650 (1996).
- [11] R. Ahrenkiel, T. Coburn, « Magneto-optic insulators utilizing the optical activity of  $\text{Co}^{2+}$  ( $T_d$ ) », IEEE Trans. Magn. Vol.11, N°5, pp : 1103-1108, (1975).
- [12] E. Tirosh, G. Shemer, G. Markovich, «Optimizing Cobalt Ferrite Nanocrystal Synthesis Using a Magneto-optical Probe», Chem. Mater., Vol.18, N°2, pp : 465-470, (2006)
- [13] D. Berling, S. Zabrocki, R. Stephan, G. Garreau, J.L. Bubendorff, A. Mehdaoui, D. Bolmont, P. Wetzel, C. Pirri, G. Gewinner, «Accurate measurement of the in-plane magnetic anisotropy energy function  $E_a(\theta)$  in ultrathin films by magneto-optics», J. Magn. Magn. Mater. Vol.297, pp : 118-140, (2006).
- [14] V. Gavrilov-Isaac, S. Neveu, V. Dupuis, D. Taverna, A. Gloter, V. Cabuil, « Synthesis of Trimagnetic Multishell  $\text{MnFe}_2\text{O}_4 @ \text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{NiFe}_2\text{O}_4$  Nanoparticles », Small, (2015).



---

## **CONCLUSION GÉNÉRALE - PERSPECTIVES**

---

Ce mémoire est consacré aux propriétés optiques, magnéto-optiques et magnétiques de nanoparticules magnétiques de ferrite de cobalt obtenues par une méthode de co-précipitation au laboratoire PHENIX. Il s'inscrit dans un contexte plus large de réalisation de composants magnéto-optiques intégrés au laboratoire Hubert Curien, où l'on recherche des nanoparticules présentant un facteur de mérite magnéto-optique le plus élevé possible. Il participe également de part les analyses menées, à une meilleure compréhension des phénomènes physiques mis en jeu, nous permettant ainsi de mieux appréhender collectivement les futures synthèses de nanoparticules.

L'analyse de ces nanoparticules a été réalisée lorsqu'elles sont dispersées dans deux milieux différents : un milieu liquide dans lequel les nanoparticules peuvent se mouvoir librement et un milieu solide, une matrice d'oxydes métalliques ( $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ ) obtenue par voie sol-gel, dans lequel les nanoparticules sont bloquées et peuvent être préorientées par l'application d'un champ magnétique lors de la phase de gélification du sol-gel.

Nous avons pu montrer que le comportement magnétique de l'effet Faraday produit par les nanoparticules de ferrite de cobalt, en milieu liquide ou solide, dépend fortement de la taille de celles-ci. A température ambiante, les nanoparticules passent de façon schématique de « super-paramagnétiques » à « dipôles rigides » lorsque la taille dépasse 7 nm. On peut utiliser cette propriété pour la réalisation de composants auto-polarisés en l'associant à une orientation magnétique pour augmenter la rémanence de l'effet Faraday. Cependant la rémanence semble fortement dépendre du mode de synthèse des nanoparticules : la co-précipitation simple conduit à la réalisation de nanoparticules plutôt uniaxes, alors que l'ajout d'un traitement hydrothermal conduit à l'obtention de particules à anisotropie multiaxe, donc moins efficaces en termes d'auto-polarisation.

Le comportement spectral de l'effet Faraday a été déterminé en fonction du type d'élaboration des nanoparticules. Un échantillon de type « acide » et de taille 5 nm a permis d'obtenir un facteur de mérite de  $20^\circ$  à 1550nm. Ceci correspond à une amélioration d'un facteur deux par rapport aux composants magnéto-optiques classiques utilisées actuellement. L'utilisation d'une telle suspension est donc prometteuse. L'ajustement des résultats de mesure par des modèles de comportement spectral diamagnétique ou paramagnétique des transitions dipolaires a mis en évidence l'importance fondamentale de la distribution cationique de l'ion  $\text{Co}^{2+}$  sur l'effet Faraday. L'analyse microscopique complémentaire par XMCD des nanoparticules de ferrite de cobalt confirme que la présence d'ions  $\text{Co}^{2+}$  en sites tétraédriques

permet d'augmenter l'effet Faraday tout en réduisant l'absorption, au contraire des ions  $\text{Co}^{2+}$  en sites octaédriques.

Pour les applications visées, il est ainsi préférable d'avoir des nanoparticules de ferrite de Cobalt dont l'ensemble des ions  $\text{Co}^{2+}$  occupent les sites tétraédriques, et donc forcer la cristallisation sous forme spinelle directe pour améliorer le facteur de mérite de l'échantillon.

Les résultats présentés dans ce mémoire permettent d'identifier un certain nombre de perspectives à exploiter pour l'avenir de ce travail.

Pour approfondir la compréhension des mécanismes d'interaction onde matière dans ces nanoparticules, il serait intéressant d'une part de poursuivre la confrontation entre l'analyse des spectres Faraday et l'analyse XMCD. Par exemple, la détermination de la répartition Tétra/Octa de l'ion  $\text{Co}^{2+}$  pour l'échantillon VGi5 qui produit le facteur de mérite maximum serait très intéressant. D'autre part, et pour compléter ces analyses, il pourrait être intéressant d'identifier les différentes transitions du spectre d'absorption et d'ajuster les relevés expérimentaux avec un modèle d'absorption à base de « lorentziennes ».

Une réflexion pourrait être engagée avec l'équipe de PHENIX pour savoir si les procédés de synthèse peuvent contribuer à favoriser une occupation des sites tétraédriques pour l'ion  $\text{Co}^{2+}$  dans la maille spinelle.

Afin de mieux comprendre les propriétés d'anisotropie magnétique des nanoparticules, nous pouvons envisager une mesure d'effet Kerr magnéto-optique à l'Institut des Sciences de Matériaux de Mulhouse qui possède un banc permettant la détermination de l'effet magnéto-optique en fonction de l'orientation de l'échantillon. L'analyse du type d'anisotropie des matériaux magnétiques est ainsi rendue possible. Il serait donc pertinent de mesurer une couche mince de matériau composite gélifiée hors champ et comparer à une couche gélifiée sous champ.

En se basant sur les travaux de cette thèse, il est désormais attractif de réaliser des dispositifs magnéto-optiques avec des nanoparticules de grande taille pour démontrer la faisabilité de l'auto-polarisation de composants intégrés non-réciproques tout en gardant un facteur de mérite très convenable.

Enfin, de façon plus prospective, une analyse systématique des propriétés magnéto-optiques des nanoparticules magnétiques réalisées à PHENIX par de nouvelles méthodes de synthèse devra être menée. Il s'agit de ferrite binaires, mixtes ou de nanoparticules « multishell » ou de forme très circulaire. Pour ce dernier type, une mesure de la biréfringence linéaire sous champ transverse serait un sujet d'étude intéressant pour mieux analyser l'origine de cet effet.



# LISTES DES FIGURES ET TABLEAUX

<b>CHAPITRE I : NANOPARTICULES MAGNETIQUES ET EFFETS MAGNETO-OPTIQUES</b>	<b>16</b>
<i>Figure I-1 : Cliché MET de nanoparticules magnétiques synthétisées par Co-précipitation</i>	<b>18</b>
<i>Figure I-2 : Distribution en taille de type log-normale des nanoparticules obtenues par MET ; pour une taille de 7,5 nm et d'un écart type <math>\sigma = 0,36</math> (S.Neuveu)</i>	<b>20</b>
<i>Figure I-3 : Orientation d'un moment magnétique d'une particule magnétique dans un champ magnétique externe.</i>	<b>22</b>
<i>Figure I-4 : a) Ensemble de particules orientées aléatoirement. (b) Aimantation d'un ensemble de particules soumis à un champ <math>\mathbf{H}</math> via la rotation des moments magnétiques des particules. (c) Particules magnétiques dispersées dans un liquide reprenant des directions aléatoires.</i>	<b>23</b>
<i>Figure I-5 : Comportement de l'aimantation d'un liquide magnétique</i>	<b>24</b>
<i>Figure I-6 : Comportements d'aimantation de trois échantillons de particules de taille différente</i>	<b>21.</b>
	<b>26</b>
<i>Figure I-7 : a) Ensemble de particules bloquées dans une matrice (b) Rotation des moments magnétiques des particules soumis à un champ appliqué <math>\mathbf{H}</math>. (c) Particules bloquées et moments bloqués.</i>	<b>27</b>
<i>Figure I-8: Mesure SQUID sur un ensemble de particules magnétiques de ferrite de cobalt dans l'état bloqué. Température 90K.</i>	<b>27</b>
<i>Figure I-9: Évolution de l'état de polarisation d'une onde rectiligne au cours de la traversée d'un matériau soumis à un champ magnétique <math>\mathbf{H}</math>. <math>\mathbf{E}_d</math> et <math>\mathbf{E}_g</math> sont les composantes de vibrations droites et gauches. <math>\mathbf{E}_i</math> l'onde lumineuse incidente et <math>\mathbf{E}_t</math> l'onde transmise.</i>	<b>29</b>
<i>Figure I-10 : Rotation Faraday de deux échantillons de ferrofluide à base de ferrite de cobalt en fonction du champ magnétique appliqué, à la longueur d'onde de 820 nm.</i>	<b>31</b>
<i>Figure I-11 : Rotation Faraday spécifique d'un échantillon de ferrite de cobalt de taille 10 nm et de concentration volumique <math>\phi = 0,1\%</math> en fonction de la longueur d'onde. Epaisseur de la cellule de mesure : <math>e = 1\text{mm}</math>.</i>	<b>32</b>
<i>Figure I-12 : Rotation Faraday d'un échantillon de Maghémite de taille 10 nm, de concentration volumique <math>\phi = 0,1\%</math> en fonction de la longueur d'onde. Epaisseur de la cellule de mesure : <math>e = 1\text{mm}</math></i>	<b>33</b>
<i>Figure I-13 : Transmittance d'un liquide magnétique de ferrite de cobalt synthétisé par coprécipitation de concentration 0,1 % et de taille 5 nm. Le saut autour de 1450 nm est dû à la bande d'absorption de l'eau qui donne une valeur très faible de référence.</i>	<b>34</b>
<i>Figure I-14 : Facteur de mérite <math>F</math> (<math>^\circ</math>) de ferrite de cobalt de 20 nm en fonction de la longueur d'onde.</i>	<b>35</b>
<i>Figure I-15: Principe de fonctionnement des amplificateurs à fibre EDFA</i>	<b>37</b>
<i>Figure I-16 : Vue représentative d'un isolateur optique intégré basé sur la rotation Faraday non réciproque.</i>	<b>38</b>
<i>Figure I-17 : Schéma d'un matériau composite de liquides magnétiques dans une matrice de silice sur du substrat de verre.</i>	<b>39</b>

## **CHAPITRE II : NANOPARTICULES DE FERRITE : Constitution et propriétés physiques... 46**

<i>Figure II-1 : Clichés MET de nanoparticules synthétisées par co-précipitation : (a) maghémite (synthèse hydrothermale) ; (b) grenat d'yttrium et de fer ; (c) ferrite de cobalt (d) ferrite de cobalt (synthèse hydrothermale) .....</i>	<b>48</b>
<i>Figure II-2 : Représentation de la distribution ionique dans la structure spinelle. Les anions <math>O^{2-}</math> constituent un réseau cubique à faces centrées. Les cations divalent <math>Mg^{2+}</math> occupent des sites tétraédriques, et les cations trivalents <math>Al^{3+}</math> occupent des sites octaédriques. ....</i>	<b>49</b>
<i>Figure II-3 : Schéma représentant les couplages de double échange et de super échange dans le cas de la magnétite. ....</i>	<b>50</b>
<i>Figure II-4 : Moments de spin dans le ferrite de cobalt (<math>CoFe_2O_4</math>). ....</i>	<b>51</b>
<i>Figure II-5 : Directions de facile aimantation dans le cas d'une anisotropie cubique à gauche, et uniaxe à droite. ....</i>	<b>53</b>
<i>Figure II-6 : Champ d'anisotropie <math>H_a</math> pour le ferrite de cobalt et la maghémite en fonction du diamètre. ....</i>	<b>56</b>
<i>Figure II-7 : Cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué (<math>H</math>) où <math>M_S</math> est l'aimantation à saturation, <math>M_R</math> est l'aimantation rémanente et <math>H_C</math> est le champ coercitif. ....</i>	<b>58</b>
<i>Figure II-8 : Cycle d'hystérésis d'une particule sphérique monodomaine pour différents angles entre l'axe d'anisotropie et le champ magnétique externe d'après le modèle de Stoner- Wohlfarth. ....</i>	<b>59</b>
<i>Figure II-9 : Transition diamagnétique pour les états d'excitation <math>^2S \leftrightarrow ^2P</math> (a). Transition paramagnétique pour les états d'excitation <math>^2S \leftrightarrow ^2P</math> (b). <math>\omega_o</math> est la pulsation centrale .....</i>	<b>61</b>
<i>Figure II-10 : Illustration de l'allure spectrale de l'effet Faraday due à une transition de type paramagnétique centrée à 681 nm à gauche, et diamagnétique centrée à 1500 nm à droite. ....</i>	<b>61</b>
<i>Figure II-11 : Spectre énergétique de l'ion <math>Co^{2+}</math> en coordination tétraédrique . ....</i>	<b>63</b>
<i>Figure II-12 : Illustration de l'allure spectrale de la rotation Faraday due aux cinq transitions. ....</i>	<b>64</b>
<i>Figure II-13 : Comportement spectral de l'effet Faraday (rotation et ellipticité). Gauche : calcul à partir des transitions décrites dans le texte. Droite : mesure effectuée sur une dispersion de nanoparticules de ferrite de Cobalt concentrée à 1%. ....</i>	<b>65</b>

## **CHAPITRE III : PROCEDE SOL-GEL ET CARACTERISATIONS..... 71**

<i>Tableau III-1 : Caractéristiques des divers constituants entrant dans la composition du sol hybride. 74</i>	<b>74</b>
<i>Figure III-1: Etapes d'élaboration du sol par la méthode sol-gel. ....</i>	<b>76</b>
<i>Figure III-2 : Clichés TEM de nanoparticules de ferrite de cobalt .....</i>	<b>79</b>
<i>Tableau III-2 : Caractéristiques des différents liquides magnétiques utilisés. ....</i>	<b>80</b>
<i>Figure III-3: Réalisation de couches minces par Trempage-retrait (BRINKER 1994) .....</i>	<b>82</b>
<i>Figure III-4: Couche mince obtenue par voie sol-gel et dopée par des nanoparticules de ferrite de cobalt .....</i>	<b>83</b>
<i>Figure III-5 : Le dispositif du traitement sous champ magnétique et UV.....</i>	<b>84</b>
<i>Figure III-6: Montage polarimétrique .....</i>	<b>86</b>



<i>Figure III-7 : Exemple de mesure de la rotation et de l'ellipticité Faraday sur une couche mince dopée par des nanoparticules magnétiques. Mesure effectuée à la longueur d'onde de 820 nm. ....</i>	<b>88</b>
<i>Figure III-8 : schéma de principe de détection TEY .....</i>	<b>89</b>
<i>Figure III-9 : Exemple de spectres d'absorption pour les deux polarisations circulaires droite et gauche, et la signature XMCD qui est la différence entre les deux spectres .....</i>	<b>90</b>
<i>Figure III-10 : La figure à gauche présente les échantillons préparés par « Drop-casting » à partir des ferrofluides. La figure à droite présente les échantillons préparés montés sur le support de cuivre. ..</i>	<b>91</b>

**CHAPITRE IV : COMPORTEMENT MAGNETIQUE ET SPECTRAL DE L'EFFET FARADAY : Résultats expérimentaux..... 96**

<i>Figure IV-1 : Allure typique de l'évolution de l'effet Faraday (<math>\theta</math> : rotation, <math>\varepsilon</math> : ellipticité) en fonction du champ appliqué. (Nanoparticules <math>\text{CoFe}_2\text{O}_4</math> dans une matrice de silice). ....</i>	<b>100</b>
<i>Figure IV-2 : Comparaison de l'évolution spectrale de la rotation Faraday et de la transmittance en fonction du type de nanoparticules. Echantillon VG4Ci (Maghémite), S470-1 (Ferrite de Cobalt). Mesure en phase liquide (eau) pour une concentration de 0,1% avec une cellule de 1 mm. ....</i>	<b>101</b>
<i>Figure IV-3 : Comparaison de l'évolution spectrale du facteur de mérite magnéto-optique en fonction du type de nanoparticules. Echantillon VG4Ci (Maghémite), S470-1 (Ferrite de Cobalt). ....</i>	<b>103</b>
<i>Figure IV-4 : Comparaison de la rotation Faraday normalisée pour différentes tailles de nanoparticules (<math>\text{CoFe}_2\text{O}_4</math>) dans l'eau. Echantillons : S487 (20 nm), S489A (15nm), S470-2 (10nm), VGi5 (5 nm). La courbe en insert illustre les pentes à faible champ. ....</i>	<b>104</b>
<i>Figure IV-5 : Comparaison de la rotation Faraday normalisée pour différentes tailles de nanoparticules (<math>\text{CoFe}_2\text{O}_4</math>) bloquées dans une matrice de silice. Echantillons : S487 (20 nm), S489A (15nm), S470-2 (10nm), VGi5 (5 nm). ....</i>	<b>105</b>
<i>Figure IV-6 : Comparaison de la rotation Faraday normalisée pour les mêmes nanoparticules (<math>\text{CoFe}_2\text{O}_4</math>) dispersées dans l'eau (ferrofluide, courbes bleues) ou bloquées dans une matrice de silice (couche mince dopée, courbes rouges). (a) Echantillon VGi5 : Taille moyenne 5 nm, (b) Echantillon S470-2 : Taille moyenne 10 nm, (c) Echantillon S437 A : Taille moyenne 9.7 nm, écart type 0.47 nm, (d) Echantillon S489 A : Taille moyenne 15 nm. ....</i>	<b>107</b>
<i>Figure IV-7 : Gauche : Rapport de l'aimantation rémanente à l'aimantation à saturation en fonction de la température pour deux tailles différentes de nanoparticules. L'insert illustre une mesure typique d'aimantation. Droite : Champ coercitif en fonction de la température pour deux tailles différentes de nanoparticules .....</i>	<b>108</b>
<i>Figure IV-8 : Définition des orientations du champ de gélification par rapport à la couche mince. .</i>	<b>111</b>
<i>Figure IV-9 : Comparaison de la rotation Faraday normalisée entre une couche mince réalisée hors champ, une sous l'influence d'un champ magnétique parallèle au plan de la couche, et une sous l'influence d'un champ perpendiculaire. Echantillon : S489A, taille 15 nm. ....</i>	<b>111</b>
<i>Figure IV-10 : Comparaison de la rotation Faraday normalisée entre une couche mince réalisée hors champ, une sous l'influence d'un champ magnétique parallèle au plan de la couche, et une sous l'influence d'un champ perpendiculaire. Echantillon : S487, taille 20 nm. ....</i>	<b>112</b>
<i>Figure IV-11 : Effet d'orientation magnétique sur la rotation Faraday. Travail réalisé pendant la thèse de F. Choueikani 6. ....</i>	<b>113</b>

<i>Figure IV-12 : Evolution spectrale de la rotation Faraday à saturation pour 4 échantillons différents. La mesure est faite avec une cellule de 1 mm pour une concentration de 0,1 % .</i>	<b>115</b>
<i>Figure IV-13 : Evolution spectrale de la transmittance pour 4 échantillons différents. La mesure est faite avec une cellule de 1 mm pour une concentration de 0,1 % .</i>	<b>116</b>
<i>Figure IV-14 : Evolution spectrale du facteur de mérite pour 4 échantillons différents. .</i>	<b>116</b>
<i>Figure IV-15 : Rotation Faraday (Gauche), et facteur de mérite (Droite) à 1550 nm en fonction de la taille moyenne des nanoparticules. Les ferrofluides citratés sont représentés par un point bleu, et les acides par un point rouge. La rotation est mesurée dans une cellule de 1 mm pour une concentration de 0,1%.</i>	<b>118</b>
<i>Figure IV-16 : Rotation Faraday (Gauche), et facteur de mérite (Droite) à 1550 nm en fonction du rapport de concentration entre les ions Co et les ions Fe. Les ferrofluides citratés sont représentés par un point bleu, et les acides par un point rouge. La rotation est mesurée dans une cellule de 1 mm pour une concentration de 0,1% .</i>	<b>118</b>
<i>Figure IV-17 : Evolution spectrale de la rotation Faraday à saturation pour l'échantillon S350 CSS. Comparaison entre la mesure et l'ajustement au modèle. Les amplitudes de chaque transition sont indiquées dans le tableau en insert. .</i>	<b>120</b>
<i>Figure IV-18 : Même représentation pour S470-1.</i>	<b>121</b>
<i>Figure IV-19 : Même représentation pour S470-2.</i>	<b>121</b>
<i>Figure IV-20 : Même représentation pour S384. .</i>	<b>122</b>
<i>Figure IV-21 : Spectre d'absorption XAS (Spectre d'absorption de rayons X) et XMCD (Spectroscopie dichroïque magnétique circulaire de rayons X) pour l'échantillon S470-1. L'occupation des sites tétraédriques et octaédriques est indiquée aux seuils d'énergie correspondants. .</i>	<b>123</b>
<i>Tableau IV-1 : Résultats d'analyse XMCD et stœchiométrie des échantillons sous test. .</i>	<b>123</b>