



Synthèse et fonctionnalisation de nano-ferrites pour le traitement par hyperthermie

Mohamed Alae Ait Kerroum

► To cite this version:

Mohamed Alae Ait Kerroum. Synthèse et fonctionnalisation de nano-ferrites pour le traitement par hyperthermie. Chimie théorique et/ou physique. Université de Strasbourg; Université Mohammed V (Rabat), 2019. Français. NNT : 2019STRAE016 . tel-02364986

HAL Id: tel-02364986

<https://theses.hal.science/tel-02364986>

Submitted on 15 Nov 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.



UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

UNIVERSITÉ MOHAMMED V

ÉCOLE DOCTORALE de Physique et Chimie Physique (ED182)

Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg

(UMR 7504 CNRS – Unistra)

THÈSE

présentée par :

Mohamed Alae AIT KERROUM

soutenue le : **17 juillet 2019**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie-Physique des Matériaux

Synthèse et fonctionnalisation de nano-ferrites pour le traitement par hyperthermie

THÈSE dirigée par :

M Ovidiu ERSEN

Professeur, IPCMS, Université de Strasbourg

M Mohammed BENAÏSSA

Professeur, Faculté des Sciences Rabat, Université Mohammed V

RAPPORTEURS :

Mme Nathalie STEUNOU

Professeur, ILV, Université de Versailles St Quentin-en-Yvelines

Mme Andreea PASC

Professeur, L2CM, Université de Lorraine

EXAMINATEURS :

M Cuong PHAM-HUU

Directeur de recherche, ICPEES, Université de Strasbourg

M Walid BAAZIZ

Ingénieur de recherche, IPCMS, Université de Strasbourg

Table des matières

Introduction générale.....	7
Chapitre I : État de l'art.....	15
I. Structure cristalline et propriétés magnétiques de nanoparticules à base d'oxyde de fer.....	15
1. Structure cristalline à base d'oxyde de fer	15
1.1. Structure cristalline de la magnétite	16
1.2. Structure cristalline de la ferrite de zinc.....	17
2. Propriétés magnétiques	17
2.1. Généralités sur le magnétisme.....	17
2.2. Structuration de domaines magnétiques.....	20
2.3. Sources d'anisotropies magnétiques	21
2.3.1. Anisotropie magnétocristallines	21
2.3.2. Anisotropie de forme.....	22
2.3.3. Anisotropie de surface.....	23
2.4. Effet de la diminution de la taille sur les propriétés magnétiques de nanoparticules ...	23
II. Principales voies de synthèse des nanoparticules magnétiques.....	24
1. Synthèse par coprécipitation	26
1.1. Contrôle de la taille et de la forme	27
1.2. Contrôle de la composition	29
2. Synthèse par décomposition thermique des complexes métalliques.....	30
2.1. Principe de la méthode	30
2.1.1. Contrôle de la taille	31
2.1.2. Contrôle de la morphologie.....	32
2.1.3. Contrôle de la composition	33
III. Fonctionnalisation de nanoparticules d'oxyde de fer.....	34
1. Stabilisation électrostatique des nanoparticules	34
2. Stabilisation stérique des nanoparticules.....	35
IV. Application des nanoparticules à base d'oxyde de fer à l'hyperthermie magnétique.....	37
1. Principe de l'hyperthermie magnétique	37
2. Paramètres qui influencent sur le taux d'absorption spécifique.....	40
2.1. Paramètres intrinsèques.....	40
2.1.1. Effet de la taille	40
2.1.2. Effet de l'anisotropie.....	41
2.1.3. Composition chimique	42

2.2. Paramètres extrinsèques	42
2.2.1. Amplitude et fréquence du champ appliqué.....	42
2.2.2. Viscosité du fluide.....	43
V. Conclusion.....	43
Références	45
Chapitre II : Méthodes expérimentales utilisées pour la caractérisation de nanoparticules synthétisées par coprécipitation et par décomposition thermique	55
I. Analyse structurale Diffraction des rayons X.....	55
1. Préparation des échantillons.....	55
2. Structure cristalline	55
3. Paramètre de la maille	56
4. Taille des grains des nanoparticules.....	56
II. Analyse thermogravimétrique (ATG) de ZnFe_2O_4	57
III. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	58
IV. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)	60
1. Préparation des échantillons.....	60
2. Principe et les différents modes d'utilisation du Zetasizer	61
V. Mesures magnétiques : magnétomètre SQUID	61
1. Préparation des échantillons.....	62
2. Aimantation en fonction du champ	63
3. Aimantation en fonction de la température	63
VI. Mesure d'hyperthermie magnétique	64
VII. Microscopie électronique en transmission.....	67
1. Préparation des échantillons.....	67
2. Présentation des différents modes utilisées lors de la caractérisation des nanoparticules par MET	68
Références	71
Chapitre III : Synthèse et caractérisation microstructurale et magnétique des nanoparticules de $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ synthétisées par coprécipitation	75
I. Principe de la synthèse par coprécipitation.....	75
II. Synthèse et caractérisation des nanoparticules de ferrite de zinc ZnFe_2O_4	77
1. Protocol de synthèse.....	77
2. Optimisation des paramètres de synthèse.....	79
2.1. Influence de la température de synthèse	79
2.1.1. Morphologie et taille des nanoparticules	80
2.1.2. Structure cristalline des nanoparticules.....	81

2.2. Influence du pH.....	84
2.2.1. Morphologie et taille des nanoparticules	84
2.2.2. Structure cristallographique des nanoparticules.....	85
2.2.3. Propriétés magnétiques	88
III. Conclusion.....	91
IV. Synthèse et caractérisation microstructurale et magnétique des nanoparticules de magnétite dopé avec du zinc $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x = 0, 0,1, 0,3$ et $0,5$).....	91
1. Protocole de synthèse	91
2. Propriétés microstructurales.....	92
2.1. Morphologie et taille des NPs	92
2.2. Structure cristalline	94
2.2.1. Diffraction des rayons X et MET-HR	94
2.2.2. Composition chimique des nanoparticules de $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x = 0,1, 0,3$ et $0,5$).....	96
3. Propriétés magnétiques	99
3.1. Cycles d'aimantation.....	99
3.2. Aimantation en fonction de la température sous champ statique : courbes ZFC/FC..	103
V. Conclusion.....	104
Références	106
Chapitre IV : Synthèse et caractérisation microstructurale et magnétique des nanoparticules de $Zn_xFe_{3-x}O_4$ synthétisées par décomposition thermique	112
I. Principe de la synthèse par décomposition thermique des complexes métalliques	112
II. Synthèse et caractérisation des précurseurs : stéarates de fer et de zinc	113
1. Principe de synthèse	114
2. Caractérisation des précurseurs de stéarate de fer et de zinc	114
2.1. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR)	114
2.2. Analyses thermogravimétriques (ATG)	117
III. Optimisation de la synthèse de nanoparticules de $Zn_xFe_{3-x}O_4$	118
1. Protocole standard de synthèse et de lavage des nanoparticules.....	118
2. Influence des paramètres expérimentaux sur la taille et la distribution en taille de nanoparticules.....	118
2.1. Comparaison des échantillons issus des précurseurs synthétisés / commerciaux	119
2.2. Influence du rapport molaire ligand / précurseur	120
2.3. Influence de la concentration des précurseurs.....	122
2.4. Influence de la vitesse du chauffage	123
3. Conclusion.....	125

IV. Synthèse et caractérisation des nanoparticules de magnétite dopée au zinc $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0,1, 0,3, 0,5$ et 1).....	127
1. Structure et morphologie des nanoparticules	128
1.1. Morphologie et taille des nanoparticules	128
1.2. Structure cristalline des nanoparticules.....	130
1.2.1. Diffraction des rayons X	130
1.2.2. Diffraction électronique et MET-HR	132
1.2.3. Spectroscopie infrarouge (FT-IR)	134
1.2.4. Composition Chimique des nanoparticules de $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0,1, 0,3, 0,5$ et 1)	135
2. Propriétés magnétiques des nanoparticules.....	138
2.1. Cycles d'aimantation.....	138
2.2. Aimantation en fonction de la température sous champ statique : courbes ZFC / FC	142
V. Conclusion.....	143
Références	145
Chapitre V : Fonctionnalisation et mesures d'hyperthermie magnétique des nanoparticules de $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0,1, 0,3, 0,5$ et 1)	152
I. Fonctionnalisation et mesure d'hyperthermie magnétique des nanoparticules synthétisées par coprécipitation $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0,1, 0,3$, et 0,5)	152
1. Protocole de fonctionnalisation par l'acide citrique.....	153
2. Caractérisation des nanoparticules fonctionnalisées	153
2.1. Stabilité colloïdale.....	153
2.2. Spectroscopie infrarouge FT-IR.....	155
2.3. Morphologie et taille des nanoparticules	156
2.4. Mesures d'hyperthermie magnétique : Protocoles et résultats.....	158
II. Fonctionnalisation et mesure d'hyperthermie magnétique des nanoparticules de ferrite de zinc ZnFe_2O_4 synthétisées par coprécipitation.....	163
1. Protocole de fonctionnalisation.....	163
2. Mesures d'hyperthermie magnétique	164
III. Fonctionnalisation et mesures d'hyperthermie magnétique des nanoparticules $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0,1, 0,3$ et 0,5).....	167
1. Protocole de fonctionnalisation par échange de ligand.....	167
2. Caractérisation des nanoparticules fonctionnalisées	169
2.1. Stabilité colloïdale.....	169
2.2. Morphologie et taille des nanoparticules	170
IV. Conclusion	171

Références	173
Conclusions générales et perspectives	177
Remerciements	183

Introduction générale

Cette thèse a été réalisée en cotutelle entre l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg de l'Université de Strasbourg (IPCMS - UMR7504 CNRS – Unistra) et la Faculté des Sciences Rabat de l'Université Mohammed V (FSR – UM5). Cette thèse a été conçue dans le cadre du partenariat Hubert-Curien PHC-Toubkal TBK/16/26 n° : 34725YB et financée par le Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique (CNRST).

Les nanotechnologies représentent aujourd'hui un domaine scientifique et technique en plein essor. À l'échelle mondiale, les nanotechnologies suscitent de plus en plus d'intérêt et sont en voie de constituer le cœur de la prochaine révolution industrielle. Ainsi, pour ce qui concerne la miniaturisation, l'utilisation des nanotechnologies dans le cadre spécifique de la médecine, que l'on appelle désormais nanomédecine, connaît de grands progrès et devrait permettre d'améliorer la détection précoce et le traitement de nombreuses pathologies, en particulier pour l'oncologie qui constitue un enjeu majeur de santé publique. L'organisation mondiale de la santé (OMS) a publié qu'en 2018 près de 10 millions de morts dans le monde sont été provoquées par divers types de cancer. Ce dernier est considéré comme l'une des premières causes de mortalité depuis plusieurs années. Actuellement les principales voies thérapeutiques sont la chirurgie, la radiothérapie et la chimiothérapie. Pour améliorer l'efficacité de ces voies, voire réduire leur impact dévastateur, un grand défi doit être rapidement levé, à savoir « le traitement localisé ». Ce challenge nécessite l'utilisation de protocoles thérapeutiques ciblés.

Dans ce contexte, on fait de plus en plus référence à l'utilisation de nanoparticules d'oxyde de fer qui existent dans des formes très variées dans la nature, mais aussi dans des systèmes vivants tels que les bactéries magnétotactiques, les poissons et les oiseaux. Les nanoparticules d'oxyde de fer superparamagnétiques sont aujourd'hui largement étudiées pour des applications dans divers domaines, comme la nanomédecine, en raison de leurs propriétés physico-chimiques et magnétiques particulièrement intéressantes et modulables. En particulier, en dessous d'une certaine taille critique, ces particules présentent un comportement magnétique particulier et ne présentent aucune aimantation rémanente en l'absence d'un champ magnétique extérieur. Ces propriétés font des nanoparticules d'oxyde de fer un matériau intéressant pour les applications biomédicales, mais ceci nécessite un revêtement de surface pour permettre leur stabilité en suspension dans des milieux physiologiques.

En relation avec mon sujet de thèse, il se trouve que les nanoparticules superparamagnétiques sont des candidats idéaux pour le traitement du cancer par hyperthermie

en fournissant un échauffement localisé sans recours à une chirurgie lourde sous l'effet d'un champ magnétique appliqué oscillant. Pour une utilisation thérapeutique, les nanoparticules doivent tout d'abord s'accumuler dans la zone tumorale, par injection intraveineuse avec vectorisation, puis soumise à un champ magnétique alternatif susceptible de fournir l'énergie nécessaire pour réorienter les moments magnétiques des particules qui vont la stocker temporairement. Cette énergie de type magnétique, lorsqu'elle commence à être dissipée, est convertie en énergie thermique à travers un échauffement local par relaxation de Néel. De plus, l'application du champ magnétique et l'énergie associée peuvent induire une précession des moments magnétiques des particules à travers un processus qu'on appelle « échauffement par relaxation de Brown ». Le traitement du cancer par hyperthermie utilise la chaleur produite par cette conversion « énergie magnétique vs énergie thermique » afin de détruire les tissus cancéreux. Le défi actuel consiste à optimiser des propriétés d'intérêt en variant la forme, la taille et la composition des particules pour qu'elles puissent produire plus de chaleur lors de l'exposition à un champ magnétique extérieur. L'une de ces optimisations est de modifier la composition de l'oxyde de fer en le dopant avec de faibles quantités de métaux de transition tels que le zinc ou le manganèse, afin d'améliorer ses propriétés magnétiques et/ou son rendement en hyperthermie magnétique.

Dans le cadre de ce projet, nous avons envisagé d'améliorer les propriétés biomagnétiques de nanoparticules de magnétite tout d'abord à travers une réaction de dopage par le zinc, et ensuite en fonctionnalisant leur surface pour qu'elles s'intègrent efficacement dans l'organisme. Pour ce faire, nous avons synthétisé des nanoparticules de $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ en utilisant deux méthodes de synthèse basées sur la coprécipitation et sur la décomposition thermique, possédant des propriétés physiques suffisamment intéressantes pour les applications visées.

Les nanoparticules synthétisées ont été caractérisées par différentes techniques d'analyse permettant de déterminer les propriétés microstructurales et magnétiques. Elles ont été par la suite fonctionnalisées afin d'évaluer leur potentielle utilisation pour des applications en hyperthermie magnétique. Ce dernier volet a fait l'objet d'une collaboration entre l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg de l'Université de Strasbourg (IPCMS - UMR7504 CNRS – Unistra) et la Faculté de Pharmacie de l'Université "Iuliu Hatieganu" de Roumanie (Dr. Cristian IACOVITA). Une partie des analyses a été réalisée dans les laboratoires de l'Unité d'Appui Technique à la Recherche Scientifique.

Cette thèse se divise en cinq chapitres :

- Le premier chapitre traite une étude bibliographique sur la structure cristalline des matériaux qui font l'objet de ces études, à savoir l'oxyde de fer et la ferrite de zinc. La deuxième partie de ce chapitre aborde les propriétés magnétiques de ces mêmes matériaux, à l'échelle nano et également les voies de synthèse possibles et les méthodes employées pour fonctionnaliser les nanoparticules en vue de leur application en hyperthermie magnétique.
- Le deuxième chapitre présente les différentes techniques de caractérisations utilisées dans les études réalisées dans cette thèse.
- Le troisième chapitre est consacré à la synthèse des nanoparticules de différentes compositions par coprécipitation ainsi qu'à leur caractérisation structurale et magnétique. L'influence et l'optimisation des paramètres expérimentaux de synthèses ont été étudiées et discutées dans le but d'obtenir des nanoparticules les plus monodisperses possible. Ce chapitre présente aussi le cas particulier des nanoparticules d'oxyde de fer dopées avec des pourcentages bien définis en zinc. L'influence de l'insertion des ions de zinc dans la structure spinelle de la magnétite a été investiguée.
- Le quatrième chapitre est dédié à la synthèse et à la caractérisation des nanoparticules obtenues par décomposition thermique des complexes métalliques. Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'optimisation des paramètres de synthèse et à leur influence sur la distribution en taille des nanoparticules. Une fois ces paramètres déterminés, des nanoparticules de différentes compositions i.e. avec différents taux de zinc inséré, ont fait l'objet de nos études. De la même manière que dans le chapitre précédent, l'influence de l'insertion du zinc sur les propriétés microstructurales et magnétiques des particules obtenues a été étudiée et discutée.
- Le cinquième chapitre est dédié à la fonctionnalisation des nanoparticules synthétisées à travers des méthodes simples, en choisissant comme « revêtement » de surface des molécules de carboxylates ou un greffage de polysaccharides à la surface des particules à travers un échange de ligand par transfert de phase. Cette dernière partie nous a permis d'étudier les propriétés des particules, une fois fonctionnalisées, et également les propriétés en hyperthermie magnétique que nous avons déduites en les exposant à différents champs magnétiques alternatifs.

Chapitre I : État de l'art

Chapitre I : État de l'art.....	15
I. Structure cristalline et propriétés magnétiques de nanoparticules à base d'oxyde de fer.....	15
1. Structure cristalline à base d'oxyde de fer	15
1.1. Structure cristalline de la magnétite	16
1.2. Structure cristalline de la ferrite de zinc.....	17
2. Propriétés magnétiques	17
2.1. Généralités sur le magnétisme.....	17
2.2. Structuration de domaines magnétiques.....	20
2.3. Sources d'anisotropies magnétiques	21
2.3.1. Anisotropie magnétocristallines	21
2.3.2. Anisotropie de forme.....	22
2.3.3. Anisotropie de surface.....	23
2.4. Effet de la diminution de la taille sur les propriétés magnétiques de nanoparticules ...	23
II. Principales voies de synthèse des nanoparticules magnétiques.....	24
1. Synthèse par coprécipitation	26
1.1. Contrôle de la taille et de la forme	27
1.2. Contrôle de la composition	29
2. Synthèse par décomposition thermique des complexes métalliques.....	30
2.1. Principe de la méthode	30
2.1.1. Contrôle de la taille	31
2.1.2. Contrôle de la morphologie.....	32
2.1.3. Contrôle de la composition	33
III. Fonctionnalisation de nanoparticules d'oxyde de fer.....	34
1. Stabilisation électrostatique des nanoparticules	34
2. Stabilisation stérique des nanoparticules.....	35
IV. Application des nanoparticules à base d'oxyde de fer à l'hyperthermie magnétique.....	37
1. Principe de l'hyperthermie magnétique	37
2. Paramètres qui influencent sur le taux d'absorption spécifique.....	40
2.1. Paramètres intrinsèques.....	40
2.1.1. Effet de la taille	40
2.1.2. Effet de l'anisotropie	41
2.1.3. Composition chimique	42
2.2. Paramètres extrinsèques	42

2.2.1. Amplitude et fréquence du champ appliqué.....	42
2.2.2. Viscosité du fluide.....	43
V. Conclusion.....	43
Références	45

Chapitre I : État de l'art

Dans la première partie de ce chapitre, nous décrirons les propriétés structurale et magnétique de nanoparticules (NPs) de magnétite (Fe_3O_4), de ferrite de zinc (ZnFe_2O_4) et de magnétite dopée en zinc ($\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$). Par la suite, nous allons décrire brièvement les différentes méthodes de synthèse standard permettant d'obtenir des nanoparticules, tout en mettant l'accent avec plus de détails sur les méthodes qui sont utilisées lors de ce travail. Dans la troisième partie de ce chapitre, nous décrirons les différentes stratégies de fonctionnalisation des nanoparticules magnétiques afin de les stabiliser en suspension dans des milieux aqueux pour des applications en nanomédecine. La dernière partie est centrée sur l'application de ces nanoparticules magnétiques en hyperthermie magnétique. Le principe et les différents paramètres qui influencent cette application médicale sont discutés.

I. Structure cristalline et propriétés magnétiques de nanoparticules à base d'oxyde de fer

1. Structure cristalline à base d'oxyde de fer

Les oxydes de fer présents à l'état naturel cristallisent selon cinq structures distinctes :

- L'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ qui cristallise dans une structure trigonale et un groupe d'espace $R\bar{3}c$. [1] Dans ce composé, le fer est au degré d'oxydation 3+.
- La wüstite Fe_{1-x}O qui présente une structure cubique selon le groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}m$. Ce composé est plus rare car il est métastable à température ambiante par oxydation rapide pour donner des structures spinelles, et il ne se rencontre presque exclusivement dans les milieux réducteurs. Dans la wüstite, le fer est au degré d'oxydation 2+.
- La maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ qui présente une structure cubique ($\text{Fd}\bar{3}m$ ou P4_132) ou une structure tétragonale (P4_12_12) en fonction des conditions de synthèse. La structure de ce composé est apparentée à la structure spinelle, le fer étant cependant uniquement présent au degré d'oxydation 3+. [2] La maghémite est obtenue par oxydation de la magnétite.
- La magnétite Fe_3O_4 cristallise dans une structure cubique selon le groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}m$. Dans cette structure cristallographique appelée spinelle, le fer est présent sous les degrés d'oxydation 2+ et 3+.
- En ce qui concerne la ferrite de zinc ZnFe_2O_4 , sa structure est cubique ($\text{Fd}\bar{3}m$). Pour cette structure, selon la méthode de synthèse, on retrouve le fer sous le degré d'oxydation 3+ et le zinc sous le degré d'oxydation 2+.

Nous allons nous intéresser principalement aux structures de la magnétite et de la ferrite de zinc. Ces deux dernières structures, présentant les propriétés qui nous intéressent.

1.1. Structure cristalline de la magnétite

La magnétite de formule chimique Fe_3O_4 cristallise dans une structure de type spinelle selon le groupe d'espace $\text{Fd-}3\text{m}$ et présente un paramètre de maille de 0,8396 nm à température ambiante (Fiches JCPDS n°04-015-8200 et n°19-629). La structure spinelle a été décrite pour la première fois par W.H. Bragg [3] et S. Nishikawa [4] en 1915 et doit son nom au minéral MgAl_2O_4 . Les spinelles ont pour formule chimique générale AB_2X_4 où A et B sont, dans le cas de la magnétite, des cations métalliques Fe^{2+} et Fe^{3+} et X les anions O^{2-} .

Trois types de structures spinelles peuvent être décrites selon la répartition des cations A et B dans les sites interstitiels : la structure spinelle « directe », « inverse » ou une structure intermédiaire. La magnétite adopte une structure spinelle de type « inverse », la maille élémentaire est constituée de 32 anions O^{2-} formant un réseau cubique à face centrée. Un huitième des 64 sites tétraédriques (notés A) générés par cet arrangement anionique sont occupés par les cations trivalents Fe^{3+} et la moitié des 32 sites octaédriques (notés B) sont occupés par les cations divalents Fe^{2+} et trivalents Fe^{3+} (Figure.1).

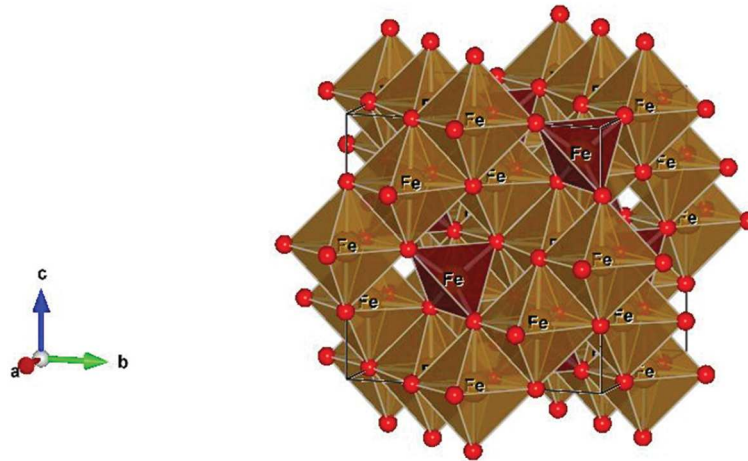


Figure 1 : Structure spinelle inverse : les sites A des ions de Fe^{3+} en coordination tétraédrique et les sites B des ions de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ en coordination octaédrique.

La formule de la magnétite peut ainsi être écrite sous la forme $(\text{Fe}^{3+})_{\text{tetra}}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_{\text{octa}}(\text{O}^{2-})_4$. La magnétite peut être partiellement oxydée et elle est alors nommée « magnétite sous-stœchiométrique » de formule chimique $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ où δ représente l'écart à la stœchiométrie. Quand, la magnétite est totalement oxydée sous forme d'oxyde Fe^{3+} elle est nommée maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

1.2. Structure cristalline de la ferrite de zinc

La ferrite de zinc de formule chimique ZnFe_2O_4 cristallise, également, dans une structure de type spinelle selon le groupe d'espace $\text{Fd-}3\text{m}$ et présente un paramètre de maille proche de 0,8441 nm à température ambiante (Fiches JCPDS n°22-1012) [5]. La ferrite de zinc adopte une structure spinelle directe, dans ce cas, les cations métalliques Zn^{2+} sont localisés dans les sites tétraédriques, tandis que les cations Fe^{3+} occupent les sites octaédriques [6]. De la même manière, la maille élémentaire est constituée de 32 anions O^{2-} formant un réseau cubique à face centrée, la structure est présentée en Figure 2. La formule de la ferrite de zinc peut ainsi être écrite sous la forme $(\text{Zn}^{2+})_{\text{tetra}}[\text{Fe}^{3+}]_{\text{octa}}(\text{O}^{2-})_4$.

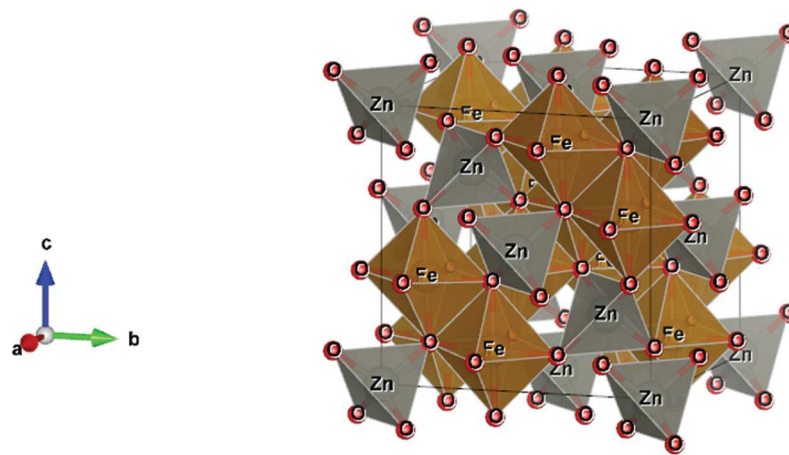


Figure 2 : Structure spinelle de ferrite ZnFe_2O_4 avec les ions Zn dans les sites A et les ions Fe dans les sites B.

2. Propriétés magnétiques

2.1. Généralités sur le magnétisme

Les matériaux magnétiques sont caractérisés par trois grandeurs principales :

- Leurs moments magnétiques (μ) qui peuvent être assimilés à des dipôles provenant des moments orbitaux atomiques et de spin du matériau. Sous l'effet d'un champ magnétique extérieur imposé (H), ils ont tendance à s'aligner dans la direction du champ ce qui induit une aimantation (M) au sein du matériau.
- Leur susceptibilité magnétique (χ) représentant la tendance des moments magnétiques du matériau à être alignés par la présence d'un champ magnétique extérieur et qui peut être définie par le rapport de l'aimantation sur le champ extérieur M/H .

- Leur aimantation à saturation (M_s) représentant la valeur maximale de l'aimantation que peut atteindre un matériau lorsque le champ magnétique extérieur augmente ; elle est donnée pour une température définie.

De manière générale, un champ magnétique est exprimé en Oersted, la susceptibilité magnétique est sans dimension et l'aimantation est exprimée en emu/g : terme utilisé pour les mesures magnétiques (par les anglo-saxons) signifiant « electromagnetism unit » par gramme d'échantillon.

Il existe deux grandes familles de matériaux magnétiques : les matériaux magnétiques non ordonnés (magnétisme non coopératif) et les matériaux magnétiques ordonnés (magnétisme coopératif).

Dans le premier cas, il n'y a pas d'arrangement spontané des moments magnétiques et donc il n'y a ni ordre magnétique ni aimantation spontanée. On différencie alors :

- Le diamagnétisme qui est une propriété intrinsèque de la matière telle que $\chi < 0$. Les moments magnétiques avec application d'un champ extérieur ont tendance à s'aligner dans le sens inverse de ce champ.
- Le paramagnétisme qui est une propriété due aux électrons libres des métaux ou aux électrons non appariés des ions telle que $\chi > 0$. Les moments magnétiques ont tendance à s'aligner dans le sens d'un champ extérieur appliqué.

Dans le second cas des matériaux magnétiques ordonnés au magnétisme coopératif, il y a un arrangement spontané de leurs moments magnétiques même en l'absence de champ extérieur. Cet arrangement spontané peut être :

- Parallèle (ferromagnétisme) ; il en résulte une aimantation globale mesurable pour le matériau même en l'absence de champ magnétique extérieur.
- Antiparallèle avec compensation des moments magnétiques (antiferro-magnétisme) ; il existe alors deux populations de moments magnétiques alignés antiparallèlement l'une par rapport à l'autre. Les deux populations de moments magnétiques se compensent intégralement et il n'y a pas d'aimantation globale mesurable en l'absence de champ magnétique extérieur dans ce type de matériau.
- Antiparallèle sans compensation des moments magnétiques (ferrimagnétisme) ; là aussi, une aimantation globale est mesurable pour le matériau même en l'absence de champ magnétique extérieur.[7]

Une présentation schématique des cinq comportements cités auparavant est présentée Figure 3.

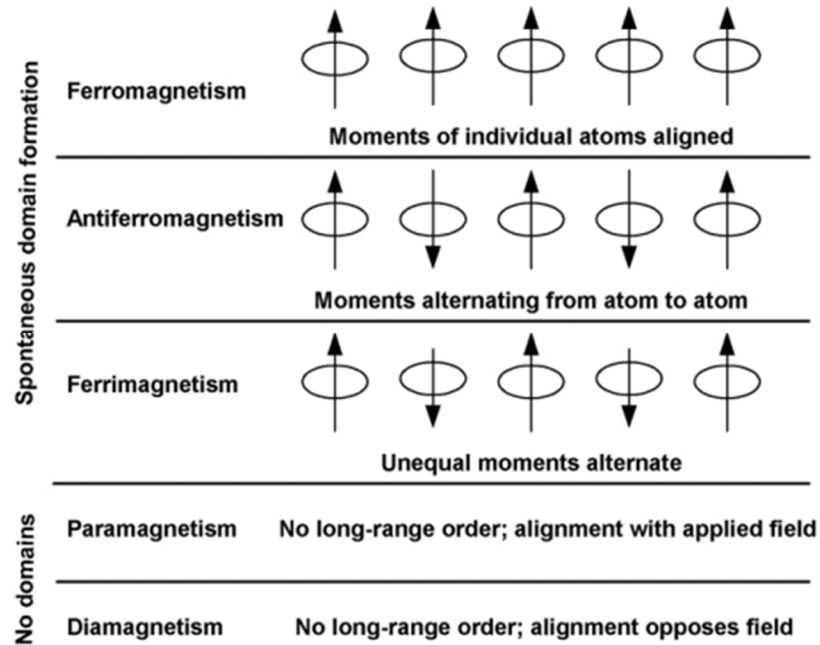


Figure 3 : Différents types d'ordre magnétique des matériaux. D'après Mathew et al. [7]

Dans les trois cas de magnétismes coopératifs, la susceptibilité est positive et plus élevée en valeur absolue que pour les matériaux paramagnétiques. Il convient également de signaler que l'ordre magnétique à longue distance n'est présent que pour une température inférieure à une valeur critique appelée « température de Curie (T_C) » pour les composées ferromagnétiques et ferrimagnétiques ou pour une température inférieure à la température de Néel (T_N) pour les matériaux antiferromagnétiques. Si la température est supérieure à une de ces deux températures critiques, l'agitation thermique devient suffisante pour supprimer l'aimantation spontanée, et le matériau devient alors paramagnétique. À l'état massif, la magnétite et la maghémite présentent un comportement ferrimagnétique pour des températures inférieures à leurs températures de Curie, de l'ordre de 480 °C et 645 °C respectivement [8], [9], tandis que la ferrite de zinc, à l'état massif, présente un comportement antiferromagnétique en dessous de 10K[10], cet origine provient du couplage antiferromagnétique entre les ions de fer des sites octaédriques. [11]–[13]. Les valeurs numériques de l'aimantation à saturation (M_s) pour des matériaux massifs de magnétite, de maghémite sont de l'ordre de 92 emu/g et 74 emu/g, respectivement. [14]

2.2. Structuration de domaines magnétiques

Un matériau massif peut diminuer son énergie magnétostatique (aussi appelée énergie de forme), en se divisant spontanément en domaines magnétiques appelés « domaines de Weiss » séparés par des parois appelées « parois de Bloch » [15]. Du fait de la variation d'aimantation d'un domaine à l'autre, le matériau ne présente pas d'aimantation macroscopique en l'absence de champ magnétique extérieur. Sous l'effet d'un champ magnétique, les parois de Bloch se déplacent en élargissant les domaines qui présentent une orientation colinéaire au champ extérieur. Il y a alors une orientation progressive de tous les spins du matériau. Il est souvent nécessaire d'appliquer un champ magnétique extérieur important de l'ordre de plusieurs teslas afin d'orienter la totalité des spins magnétiques d'un matériau dans la même direction. Ce phénomène est à l'origine de l'aimantation rémanente et du cycle d'hystérèse observé lorsqu'on mesure l'aimantation d'un matériau en fonction du champ magnétique extérieur (Figure 4).

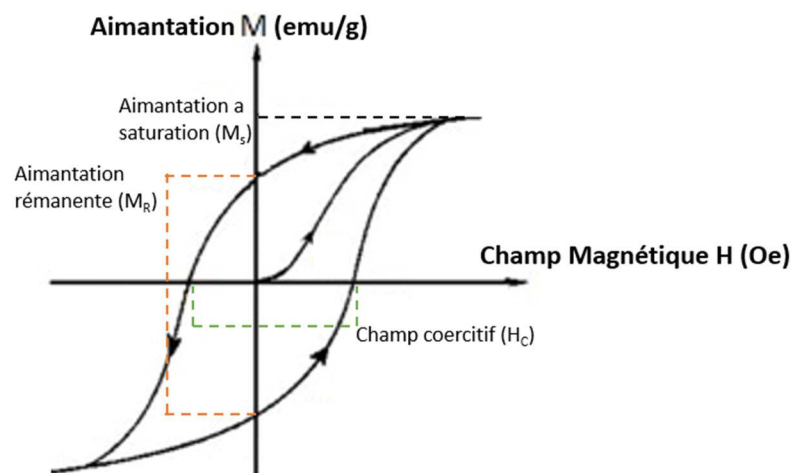


Figure 4 : Cycle d'hystérèse : aimantation en fonction du champ magnétique appliqué, pour un matériau ferro/ferrimagnétique

Sur la Figure 4, l'aimantation du matériau atteint la valeur maximale dite aimantation à saturation (M_s) lorsque tous les moments magnétiques sont orientés dans la même direction que celle du champ magnétique appliqué. La courbe d'hystérèse permet également de mettre en évidence le caractère de l'orientation des moments magnétiques au sein d'un matériau massif. Deux valeurs caractéristiques du matériau peuvent être définies :

- Le champ coercitif (H_c) qui correspond au champ magnétique mesuré lorsque l'aimantation du matériau est nulle.
- L'aimantation rémanente (M_R) qui correspond à l'aimantation du matériau lorsque le champ extérieur est nul.

2.3. Sources d'anisotropies magnétiques

L'énergie totale d'un matériau magnétique peut s'écrire comme la somme de plusieurs contributions [16]:

$$E = E_{\text{éch}} + E_{\text{an}} + E_d + E_z$$

- L'énergie d'échange ($E_{\text{éch}}$), due à une interaction entre les spins qui tend à aligner les moments voisins. C'est une interaction intense et de courte portée, à l'origine du comportement collectif des porteurs de moments magnétiques dans les matériaux ferro et ferrimagnétique.

- L'énergie d'anisotropie magnétocristalline (E_{an}) qui provient de l'interaction entre l'aimantation et le réseau cristallin et donc contribue à aligner les moments dans une direction particulière du matériau.

- L'énergie du champ démagnétisant (E_d), qui résulte de l'interaction dipolaire, c'est une énergie moins intense que l'interaction d'échange mais qui agit à longue distance.

- L'énergie Zeeman (E_z) qui correspond à l'interaction entre le moment magnétique et un champ magnétique externe. Afin de minimiser son énergie globale et en particulier les énergies dipolaire et d'anisotropie, un matériau magnétique massif se divise complétement en petits domaines élémentaires, dit domaines de Weiss (voir Paragraphe 2.2).

2.3.1. Anisotropie magnétocristallines

Le vecteur d'aimantation n'est pas isotrope au sein d'un cristal, il existe des directions cristallographiques énergétiquement plus favorables pour l'alignement des moments magnétiques, ces directions sont présentées sur la figure 5. Ces directions sont appelées « axes de facile aimantation ». Cette anisotropie de la structure cristalline est à l'origine de l'anisotropie magnétique. [17]

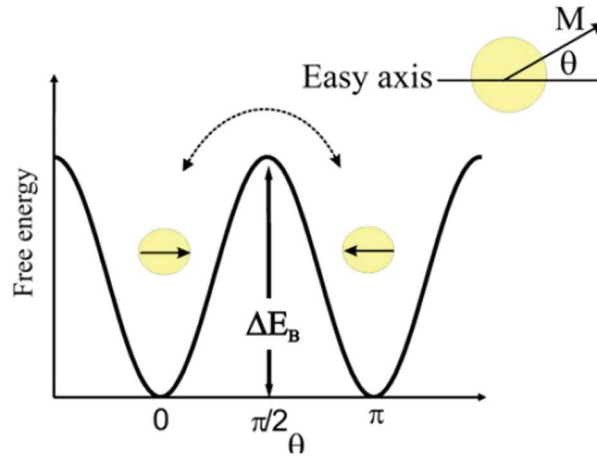


Figure 5 : Schéma de l'énergie libre d'une particule monodomaine avec une anisotropie uniaxiale en fonction de la direction de l'aimantation. D'après Bedanta et al.[18]

L'énergie nécessaire pour dévier le vecteur d'aimantation par rapport à une direction de facile aimantation est l'énergie d'anisotropie magnétocristalline et est définie par :

$$E_{an} = K_1 V \sin^2 \theta + K_2 V \sin^4 \theta + \dots$$

Avec K_1 et K_2 les constantes d'anisotropie du matériau du premier ordre et θ l'angle entre la direction de l'aimantation et l'axe de facile aimantation. Pour la magnétite à température ambiante, $K_1 = -1,35 \times 10^4 \text{ J.m}^{-3}$, $K_2 = -0,28 \times 10^4 \text{ J.m}^{-3}$ et la direction de facile aimantation est la direction $[111]$. [19] Pour la maghémite à température ambiante, $K_1 = -2,5 \times 10^4 \text{ J.m}^{-3}$, K_2 est négligeable devant K_1 et la direction de facile aimantation est la direction $[110]$. [20] Dans le cas d'une particule magnétique monodomaine, on se limite souvent au premier ordre et ainsi l'équation précédente se réduit à l'expression de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline :

$$E_{an} = K V \sin^2 \theta$$

2.3.2. Anisotropie de forme

Cette anisotropie provient de l'interaction entre la distribution des moments magnétiques au sein du matériau et le champ démagnétisant H_D propre à tout matériau. Dans le cas d'un matériau aux dimensions anisotropes, cette énergie a tendance, à orienter le champ dans la direction de la plus grande dimension.

$$H_D = -NM$$

Avec M l'aimantation du système, N le facteur démagnétisant. L'énergie dipolaire E_d est issue de l'interaction entre le champ démagnétisant et la distribution d'aimantation. Le champ

démagnétisant dépend de l'orientation de l'aimantation par rapport à la forme de l'échantillon : on parle d'anisotropie de forme. L'énergie associée est donnée par l'équation suivante :

$$E_{an}^{forme} = \frac{1}{2} \mu_0 V (N_x M_x^2 + N_y M_y^2 + N_z M_z^2)$$

Avec $N_x, M_x, N_y, M_y, N_z, M_z$ les composantes du facteur démagnétisant et de l'aimantation suivant les directions x, y, z et avec $N_x + N_y + N_z = 1$ et μ_0 la perméabilité du vide, et V le Volume du système. Dans le cas d'une particule sphérique, on a $N_x = N_y = N_z = 1/3$.

2.3.3. Anisotropie de surface

L'anisotropie de surface résulte de la rupture de la symétrie cristalline et à la réduction de la coordination du plus proche voisin de la surface. L'anisotropie de surface améliore l'anisotropie totale des particules. Un effet maintenant bien connu dit de « spin canting » provoque la réorientation des spins magnétiques des atomes de surface de manière perpendiculaire à cette dernière et entraîne ainsi une baisse considérable de l'aimantation à saturation du matériau[21]. Cette source d'anisotropie est d'autant plus importante que les matériaux magnétiques sont de petites tailles car le rapport surface/volume augmente quand la taille diminue. Cette source d'anisotropie devient prépondérante dans le cas de nanoparticules. L'énergie associée à cette anisotropie de surface s'écrit :

$$E_{an}^{surf} = K_s V \sin^2 \alpha$$

2.4. Effet de la diminution de la taille sur les propriétés magnétiques de nanoparticules

Le passage d'un matériau de l'état massif à l'échelle nanométrique modifie un certain nombre de ses propriétés magnétiques. Lorsque la taille des particules devient inférieure à une valeur critique D_c la création des domaines/parois devient défavorable. Les parois de Bloch séparant les domaines magnétiques disparaissent, de manière à minimiser l'énergie magnétostatique. Ainsi, les particules sont considérées comme étant monodomaines, chacune étant formée d'un domaine unique. Cette taille critique peut être calculée par l'expression suivante :

$$D_c = 4 \gamma / \mu N_{MD} M_s^2$$

Où N_{MD} est le facteur démagnétisant pour un monodomaine et γ représente l'énergie de la paroi.

Pour les oxyde de fer (la magnétite et la maghémite), la taille critique est d'environ 30 nm.[22]–[24] En dessous de cette taille, les particules présentent une relaxation

superparamagnétique, i.e. les barrières d'énergie séparant les directions d'énergie minimale (directions faciles) peuvent être de l'ordre de l'énergie thermique à température ambiante. Le moment magnétique peut fluctuer d'une direction facile à une autre. D'une façon plus générale, l'alignement des moments magnétiques dans la direction du champ appliqué dépend du rapport de l'énergie d'anisotropie KV et l'énergie d'agitation thermique $k_B T$; K est la constante d'anisotropie, qui dépend du matériau magnétique et de la forme de la particule; k_B est la constante de Boltzmann et T la température. En fonction de ces deux énergies, on distingue deux situations possibles : a) un état ferro(i)magnétique pour lequel $KV \geq k_B T$; le moment magnétique est bloqué dans une direction de facile aimantation, on parle ainsi des particules monodomaines bloqués et b) un état superparamagnétique pour lequel $KV \leq k_B T$ l'agitation thermique domine et le moment magnétique est libre de fluctuer.

II. Principales voies de synthèse des nanoparticules magnétiques

Dans ce paragraphe, nous décriront brièvement les différentes méthodes de synthèse de nanoparticules à base d'oxyde de fer rencontrées dans la littérature et nous développerons avec plus de détails les deux méthodes utilisées dans ce travail à savoir la coprécipitation et la décomposition thermique.

Synthèse par émulsion

Cette méthode de synthèse est connue pour la préparation de nanoparticules inorganiques. Les émulsions (gouttelettes de tailles entre 0,1 et 1 micron enrobés de tensio-actif) sont formées à travers une dispersion à deux phases (organique et aqueuse) mécaniquement agitées en présence d'un agent tensio-actif. Les particules sont, ainsi, synthétisées dans un espace confiné pour contrôler leur taille. Dans le cas de nanoparticules d'oxyde de fer, des nanoparticules de morphologie contrôlées et des tailles inférieures à 10 nm sont synthétisées en mélangeant deux solutions (biphasée chacune i.e. phase aqueuse/phase organique) contenant les précurseurs de fer dissout et la base. [25], [26]

Synthèse polyol

Dans cette méthode, un liquide polyol souvent le di-éthylèneglycol réagi non seulement comme un surfactant stabilisant les nanoparticules formées au cours de la synthèse de réaction mais aussi comme agent réducteur d'une partie des ions fer (Fe^{3+} et Fe^{2+}). Le principe repose sur l'hydrolyse sous l'effet de la température d'un précurseur ferrique (généralement l'acétylacéonate de fer III dans un milieu polyol (éthylène glycol, di (tri/tétra) éthylène glycol).

Les nanoparticules d'oxyde de fer obtenues par cette méthode sont sphériques et mesurent entre 3 et 100 nm. [27], [28]

Synthèse hydrothermale

Cette méthode consiste à synthétiser des particules par le moyen de la précipitation par une base (changement de pH) et de précurseurs de fer. Pour synthétiser des ferrites, un mélange de sels ferriques et ferreux, en plus d'une base jouant le rôle d'agent de précipitation est préparé et scellée en bombe (autoclave) hydrothermale placée en étuve pour une période de temps allant de plusieurs heures à plusieurs jours. Ce traitement permet d'obtenir des NPs d'oxyde de fer magnétiques bien cristallisées et présentant généralement des tailles entre 15 nm et 1000 nm. [29]

Synthèse sol-gel

Le procédé sol-gel a été décrit pour la première fois par Ebelmen et al.[30] Les nanoparticules d'oxydes sont synthétisées par l'hydrolyse et la condensation de précurseurs à base de métaux suivies par une étape de polymérisation pour donner un gel humide. Ce gel est par la suite séché puis broyé pour donner lieu à des poudres de particules. En général, la réaction sol-gel se produit rapidement et elle est donc difficile à contrôler, ce qui entraîne la formation de nanoparticules non uniformes ou une réaction de gélification indésirable.[31] Plusieurs approches ont été rapportées pour synthétiser des nanoparticules de taille uniforme en surmontant les limites du processus sol-gel. En introduisant des tensioactifs à longue chaîne, la diffusion du précurseur ou des complexes métal – hydroxyle peut être ralentie, produisant ainsi les nanoparticules de taille uniforme.[32] Il a également été reporté que des nanoparticules d'oxyde de tailles homogènes peuvent être synthétisées en ajoutant des agents retardateurs pour réguler la gélification ultérieure.[33]

Tableau 1: Récapitulatifs des différentes méthode de synthèse des nanoparticules [34]–[36]

Méthode de synthèse	Conditions	Temps de réaction	T (° C)	Solvant	Taille (nm)	Distribution de taille	Rendement
Microémulsion	Compliquées	Dizaines Minutes	20-50	Eau/ Organique	<50	Étroite	Faible
Polyol	Simple	Minutes	> 180	Organique	<10	Étroite	Moyen
Hydrothermale	Simple HP	Heures	> 180	Eau/ Organique	<1000	Étroite	Moyen
Sol-gel	Simple	Minutes	40-90	Eau	<20	Passable	Élevé
Coprécipitation	Simple	Minutes	25-90	Eau	<20	Passable	Élevé

Décomposition thermique	Compliquées	Heures	200 – 400	Organique	< 30	Étroite	Faible
-------------------------	-------------	--------	-----------	-----------	------	---------	--------

1. Synthèse par coprécipitation

La coprécipitation est une méthode largement utilisée pour la synthèse des oxydes de fer magnétiques en milieu aqueux. Elle a été développée par R. Massart en 1980 [37], et consiste en la précipitation simultanée des ions ferreux et ferriques (dans le cas de la magnétite Fe_3O_4) dans un milieu aqueux par l'ajout d'une base. On a choisi cette méthode pour les avantages qu'elle présente tel le coût, la durée de synthèse et en particulier le rendement. La synthèse par coprécipitation se déroule en quatre étapes qui sont expliquées en détails par J. Jolivet [38] dans son livre « de la solution à l'oxyde » en 1994 et décrites par le modèle de V. K. LaMer [39](Figure 6)

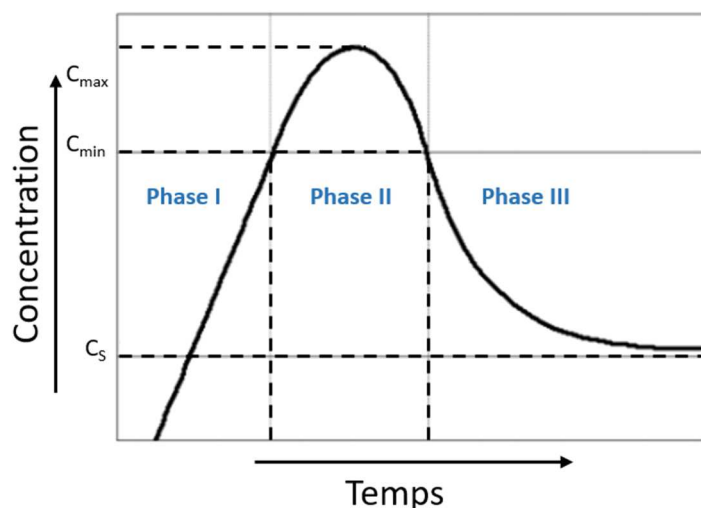


Figure 6 : Modèle de K. LaMer [39]

La première étape est la génération de deux précurseurs de charge nulle $[\text{M}(\text{OH})_z(\text{OH}_2)_{N-z}]^0$ (zone I, Fig. 6) par polycondensation inorganique, dans le cas des ions ferreux Fe^{2+} et ferriques Fe^{3+} on aura respectivement $[\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_8]^0$ et $[\text{Fe}_2(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6]^0$. La formation de ces précurseurs varie en fonction du pH.

La deuxième étape est la nucléation, elle a lieu par condensation des précurseurs de charge nulle, lorsque la concentration de ces précurseurs atteint un seuil critique $C_{\min}$ la vitesse de condensation augmente et donne lieu à des germes. Les germes ou nuclei formés (zone II, Fig. 6) sont de petites espèces instables qui se dissolvent rapidement tant que la concentration des précurseurs est au voisinage de $C_{\min}$. Ce phénomène de formation et redissolution des germes se poursuit tant que la concentration des précurseurs augmente. Une fois un seuil

critique atteint on a la formation de germes stables suivie par une diminution brusque de la concentration en précurseurs. Si la concentration du précurseur atteint à nouveau $C_{\min}$ la formation de nouveaux germes est bloquée.

La troisième étape est la croissance des germes obtenus par ajout de matière, elle s'effectue par des réactions d'olation et/ou oxolation. Lorsque la concentration est de l'ordre de $C_{\min}$ la vitesse de nucléation est faible ce qui provoque une condensation des précurseurs à la surface des germes existants dans le milieu, la croissance a lieu tant que la concentration en précurseurs n'atteint pas la saturation de la solution C_s (zone III, Fig. 6). Les étapes de nucléation et de croissance se déroulent simultanément ou se chevauchent, une séparation entre les deux phases entraîne l'obtention de nanoparticules de taille homogène. Il est nécessaire que l'étape de nucléation soit courte et que la concentration en précurseur atteigne la concentration critique $C_{\min}$ le plus rapidement possible, afin que les germes stables se créent et croissent en même temps pour donner lieu à des particules avec une distribution en taille étroite.

La quatrième étape est le vieillissement, c'est l'étape la plus importante car elle donne les caractéristiques finales des particules, et peut entraîner une modification de structure cristalline, de forme et même une cristallisation des particules amorphes. L'augmentation de taille des particules peut être due au mûrissement d'Ostwald [40], [41] en raison de la grande solubilité et de l'énergie de surface des petites particules dans la solution, celles-ci se redissolvent et permettent aux grosses particules de croître encore plus.

Plusieurs paramètres peuvent influencer la forme, la taille et la composition chimique. On peut citer :

- Les sels métalliques utilisés.
- La nature de la base.
- Le ratio molaire $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.
- La température de synthèse.
- La valeur du pH.

1.1. Contrôle de la taille et de la forme

R. Massart a été l'un des pionniers de la synthèse par coprécipitation, son travail en 1980 [37] vise à la synthèse de nanoparticules de magnétite dans un milieu alcalin (soit un $\text{pH} > 9$) ou un milieu acide. Il a remarqué l'obtention de précipités avec un ratio molaire $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ supérieur à 2, ensuite il a remarqué que la concentration des anions influence énormément la formation du précipité. En 1987 R. Massart et V. Cabuil [42] ont étudié l'influence du ratio $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, du type d'agent de précipitation, de la concentration de ce dernier

et de la valeur du pH. Ils ont remarqué que tous ces paramètres influencent la formation des précipités et en les ajustant, des particules de taille entre comprise entre 4,5 et 16,6 nm peuvent être obtenues. Ils ont déduit aussi que la nature et la concentration des anions présents dans le milieu (NO_3^- , SO_4^- , Cl^-), et que l'acidité initiale des solutions ferreuses n'ont aucune influence sur le rendement de la synthèse, cependant la taille diminue selon la séquence (NH_4OH , CH_3NH_2 , NaOH , KOH)

Jolivet et al. [43] ont aussi étudié en détail l'influence de plusieurs paramètres comme la concentration initiale des cations, le type de base utilisée, la force ionique et la valeur du pH sur la monodispersité et la taille des particules de magnétite. Ils ont réussi à obtenir des nanoparticules de taille allant de 2,1 à 13 nm pour des ratios de $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ allant de 0,15 à 0,5. En effet, pour des ratios de $x < 0,15$ ils ont remarqué l'existence de deux distributions de cristallites, dont l'une est faite de sphères de 4 nm de diamètre. Le deuxième type concerne des particules facettées de taille comprise entre 25 et 150 nm. Alors que pour des ratios supérieurs à 0,25 il y a qu'un seul type de particules de taille ne dépassant pas les 20 nm. En ce qui concerne la composition seule, les particules synthétisées à des ratios de $x = 0,10$ contiennent une petite quantité de goethite et d'hématite et ceci après une durée de vieillissement de 8 jours.

L. Vayssières, J. P. Jolivet et al. [44] ont montré que l'obtention de particules nanométriques de magnétite (de 1,5 à 12,5 nm) à grande échelle se fait par l'ajustement des forces ioniques et du pH du milieu. Ils ont pu remarquer que plus la valeur du pH et des forces ioniques grandit plus la taille diminue. Ils ont montré qu'aucune diminution n'est observée au-delà de pH 12. Leurs études consistaient à varier le pH et la force ionique selon les sels suivant la séquence (NaNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{NO}_3$). Avec les nitrates, l'efficacité du cation pour réduire la taille des particules augmente selon la séquence $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$, $[\text{NH}_4]^+$, Na^+ . Avec les ions Na^+ ils ont observé une réduction de 70% quand la force ionique varie de 0,5 à 3M à pH 12 et une réduction de seulement 15% sous les mêmes conditions pour les ions $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$. Ils ont également étudié l'effet de la température de synthèse sur la taille moyenne des particules à différents pH. Plus la température augmente plus la taille des particules augmente, un tel effet peut avoir plusieurs origines, comme la charge de surface qui varie selon la constante d'acidité des groupes de surface, et aussi l'activation thermique des réactions chimiques impliquées dans la précipitation.

D'autre part, I. Nedkov et al. [8] ont étudié l'oxydation de surface de la magnétite, ils ont montré que la surface des particules sphériques de taille inférieurs à 12,5 nm est oxydée, de

sorte que des sites vacants sont formés dans la structure spinelle. L'épaisseur de la couche oxydée peut atteindre 3 nm. En ce qui concerne les propriétés magnétiques, la surface devient défectueuse et peut être alors considérée comme une deuxième phase magnétique. En effet plus la taille diminue plus il devient difficile de prouver l'existence de la transition de Verwey [46], qui est une transition typique des particules de magnétite à l'état massif.

1.2. Contrôle de la composition

L'un des avantages de la méthode de coprécipitation est qu'elle est facile à mettre en œuvre. L'obtention des nanoparticules dopées par cette méthode se fait par un simple ajout d'une faible quantité du dopant par rapport à la matrice de base. Tous les précurseurs sont mélangés en même temps pour obtenir au final une solution homogène.

Les propriétés magnétiques des ferrites sont directement liées à la composition chimique et à la distribution des cations sur les sites de réseaux tétraédriques et octaédriques. Puisque les moments magnétiques des ions sont ordonnés parallèlement dans chaque sous-réseau et antiparallèles entre les deux sous-réseaux, la différence des moments magnétiques entre les deux sous-réseaux donne un moment magnétique résultant au cristal de ferrite. Le comportement magnétique des ferrites spinelles est dû aux interactions d'échanges dans lesquelles les ions oxygène jouent le rôle d'intermédiaires tel que A-O-B, B-O-B et A-O-A. Pour la ferrite de zinc le magnétisme provient uniquement des interactions d'échanges B-O-B (antiferromagnétique), car les ions Zn^{2+} qui occupent les sites A ont un moment magnétique nul. En revanche, pour les échantillons de $Zn_xFe_{3-x}O_4$, le comportement magnétique dépend de la distribution des ions de zinc et de fer dans les sites tétraédriques et octaédriques.

Kavas *et al.* [47] ont proposé la distribution ionique comme étant $(Zn^{2+}_xFe^{3+}_{1-x})_A[Fe^{3+}_{1+x}Fe^{2+}_{1-x}]_B$ et que pour cette raison le moment magnétique total devient $(4+6x)\mu_B$ (avec x la concentration des ions de zinc). Selon cette proposition, lorsque la concentration en zinc augmente, la valeur de l'aimantation à saturation M_s du système augmente. Cependant, au-delà d'une certaine concentration en zinc, la valeur de M_s diminue en raison de l'inclinaison des moments aux sites B. [48]. Liu *et al.* [49] ont étudié le dopage de la magnétite par du zinc en utilisant comme précurseurs de départ les chlorures de fer et les chlorures de zinc. Ils ont obtenu des nanoparticules de $Zn_xFe_{3-x}O_4$ de taille comprise entre 5 et 30 nm dont les propriétés magnétiques varient en fonction du taux de dopage. Modaresi *et al.* [50] ont eux aussi étudié l'effet du dopage du zinc sur la magnétite, ils ont obtenu des nanoparticules de taille entre 17

et 38nm, dont les pourcentages atomiques de chaque élément pour tous les échantillons sont en accord avec les résultats expérimentaux.

En conclusion, la coprécipitation est une méthode simple à mettre en œuvre, moins coûteuse par rapport à d'autres méthodes, qui permet d'obtenir des nanoparticules en grande quantité, et en solution aqueuse. Cela étant, plusieurs paramètres entrent en jeu lors de la synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer par coprécipitation. Dans ce qui suit, nous allons ajuster plusieurs paramètres de synthèse afin d'obtenir des nanoparticules de taille et de composition bien déterminées.

2. Synthèse par décomposition thermique des complexes métalliques

2.1. Principe de la méthode

Le principe de cette méthode repose sur la décomposition sous l'effet de la chaleur et en présence d'un agent tensioactif de précurseurs métalliques dissouts dans un solvant ayant une température d'ébullition élevée. Les agents tensio-actifs utilisés jouent le rôle de stabilisants et sont souvent des ligands aminés tels l'hexadécylamine[51] ou l'octylamine[52]. Parmi ces ligands, l'acide oléique[53] est largement utilisé dans la littérature pour bien contrôler, la taille et la forme des NPs synthétisées. La décomposition thermique du précurseur intervient à des températures élevées et des solvants organiques à haute température d'ébullition (entre 270 et 350°C), par exemple des alcènes ou des éthers, sont principalement utilisés. Cette technique de synthèse est souvent reportée comme la plus appropriée pour avoir des nanoparticules d'oxyde avec des propriétés contrôlées et permet d'obtenir des structures bien cristallisées et fonctionnalisées *in-situ* par le ligand organique assurant ainsi leur non-agrégation et leur stabilité dans les solvants organiques.[54]–[57]

Pour synthétiser des particules à base d'oxyde de fer, les précurseurs de fer les plus utilisés sont les stéarates [58]–[60], les oléates [55], [61] et les acétylacétonate [56], [62]. Parmi les inconvénients de cette technique on trouve le fait que les particules synthétisées ne sont stables qu'en suspension dans les solvants organiques (i.e. hexane, chloroforme...), le coût élevé et le rendement/temps de réalisation de la synthèse. Mais son grand avantage est de permettre l'obtention de nanoparticules ayant une distribution de taille très étroite. Comme dans le cas de la coprécipitation, les mécanismes intervenant lors de la synthèse de NPs par décomposition thermique sont proposés par la théorie de K. LaMer [39] qui se déroule en trois étapes (Figure 6) :

La première phase (phase I) est l'étape de pré-nucléation, qui correspond à la décomplexation de précurseurs sous l'effet de la température et conduit à l'augmentation de la concentration des ions métalliques. Ceci induit une sursaturation de la solution et entraîne par la suite la formation des espèces instable dites germes.

Suite au maintien de la température et à l'apport continu d'ions métalliques, un seuil critique de concentration ($C_{\min}$) est atteint. Au-delà de ce seuil, des germes stables sont formés, cette étape correspond à la phase II. Cette étape de nucléation a lieu souvent vers une température de 250 °C dans le cas des précurseurs tels que les oléates et les stéarates de fer [63] et correspond à la première perte de masse observée sur les courbes d'analyses thermogravimétriques (ATG) des complexe métallique (Voir Chapitre VI). Ensuite, une diminution brutale de la concentration en précurseur de la phase solide dans la solution $C_{\max}$ est observée. Si cette dernière devient inférieure à $C_{\min}$ la formation de germes est stoppée et le précurseur qui se décompose par la suite sert alors à faire augmenter la taille des nanoparticules. Cette étape correspond à la phase III qui est l'étape de croissance, ce phénomène se prolonge tant que la solution reste sursaturée. Une séparation dans le temps entre les étapes de nucléation et de croissance est un paramètre clé qui conduit à la formation de NPs monodisperses en taille. Néanmoins, pour de longues durées de croissance un phénomène de vieillissement peut entraîner l'augmentation de la taille des particules par murissement d'Ostwald où les petites particules se dissolvent au profit des plus grosses [40], [41], [64].

2.1.1. Contrôle de la taille

La taille des nanoparticules dépend de la quantité de germes formée lors de la germination et du contrôle de la phase de croissance. Ces deux étapes peuvent être contrôlées en ajustant des conditions expérimentales telles que la concentration du précurseur, le rapport molaire ligand/précurseur, la vitesse de chauffage, ainsi que la température et la durée du palier à la température d'ébullition du solvant. Parmi tous ces paramètres, la température de la synthèse (température d'ébullition du solvant) et le rapport ligand/précurseur ont l'influence la plus importante. [65] Dans le cas des précurseurs d'oléate et de stéarate, la taille des particules augmente en fonction de la température d'ébullition du solvant et varie également en fonction de sa nature (en particulier la polarité).[61] En ce qui concerne le rapport ligand/précurseur, jusqu'à présent l'évolution de la taille avec ce rapport n'est pas clairement définie et semble dépendre de la nature du précurseur. Demortière *et al.* [65] ont observé une augmentation de la taille avec le rapport alors que Vargas *et al.* [66] rapportent une diminution de celle-ci dans le cas de synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer à partir de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ dans du phenyl ether en

présence d'un mélange acide oléique, oleylamine et 1,2hexadecanediol. Bronstein *et al.*[67] ont observé une variation aléatoire de la taille des NPs en fonction avec l'augmentation de la quantité du ligand (dans leur cas l'acide oléique), ils ont observé une diminution suivie d'une augmentation de taille, ensuite une diminution. L'influence de ce paramètre sur la taille des NPs reste très difficile à expliquer car elle dépend de la nature du précurseur utilisé.

2.1.2. Contrôle de la morphologie

L'un des avantages de la méthode de décomposition thermique est de permettre le contrôle de la morphologie des particules en jouant sur des paramètres expérimentaux tels que la nature des ligands utilisés, la vitesse de montée en température et les temps de réaction.

Yao *et al.*[12] ont pu synthétiser des nanoparticules de ZnFe_2O_4 de taille de 10 nm avec une distribution très étroite par la décomposition d'acétate de zinc dans l'octyle ether et l'utilisation de l'acide oléique comme surfactant. En effet, la solution préparée est chauffée à une vitesse de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à la température d'ébullition de l'octyle ether et maintenu à cette température pendant 2 heures. Les nanoparticules présentent une morphologie sphérique.

Jeong *et al.*[68] ont utilisé des précurseurs d'acétylacetonate de fer et de zinc et un mélange d'hexadecandiol et du polyéthylène glycol qui joue le rôle de ligand, le tout est mélangé dans une solution d'octyle ether qui est chauffée jusqu'à une température de 300°C et maintenu à cette température pendant 1h. Les nanoparticules obtenues sont sphériques et une taille de 6 nm. De ces deux études on peut constater que l'utilisation de l'octyle ether comme solvant entraîne la formation de nanoparticules de ferrite de zinc de forme sphérique, le temps de réaction dans ce cas entraîne une augmentation dans la taille des NPs.

Les formes de particules sont étroitement liées à la cristallographie de l'oxyde de fer.[69] Les plans à haut index ont généralement l'énergie de surface la plus élevée et pour une structure cubique à face centrée, il y aurait la séquence $(111)<(100)<(110)<(200)$. Ainsi les grains de Fe_3O_4 présentent plutôt les plans de la famille $\{111\}$ et une morphologie octaédrique. Les nanoparticules de magnétite présentent, majoritairement, la face (111) en raison de la plus grande stabilité énergétique de cette face. Cependant la forme du cristal est définie par le rapport de la vitesse de croissance dans la direction $<100>$ sur celle dans la direction $<111>$. Une croissance plus rapide selon la direction $<100>$ peut conduire à des particules octaédriques[70] alors qu'une croissance rapide selon $<111>$ peut conduire à des particules cubiques.[69] Ainsi pour varier la forme des particules, il est nécessaire de contrôler la vitesse de croissance sur les différentes faces des germes et pour cela diverses approches ont été développées : utilisation de

surfactants, templates ou autres conditions spécifiques.[67], [69] Le contrôle aussi peut se faire par l'ajout de l'oléate de sodium comme ligand, par ailleurs son addition à l'acide oléique conduit à la formation de nanoparticules de forme cubique.[71] Une des explications donnée par Shavel *et al.* est que l'oléate de sodium serait responsable de l'obtention des nanoparticules cubique par son adhésion sur les surfaces (111) bloquant la croissance de ces directions ce qui favorise la croissance dans les directions (100).[72]

2.1.3. Contrôle de la composition

Les précurseurs choisis au départ déterminent la composition chimique finale des nanoparticules voulues. Il est possible d'obtenir des nanoparticules de ferrite mixte de formule MFe_2O_4 avec $M = Mn, Co, Ni, Zn$ en mélangeant les précurseurs métalliques. Il est difficile d'obtenir des NPs de composition chimique homogène, cette méthode se base sur la température de décomposition des précurseurs. Lors de l'utilisation de plusieurs précurseurs (chaque précurseur se décompose à une température différente) une hétérogénéité de composition est observée. Fonctionnalisation des nanoparticules d'oxyde de fer. Cheon *et al.*[73] a été l'un des pionniers de la synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer dopé par du zinc. Cette insertion a pour but principal d'augmenter les propriétés magnétiques des NPs, en vue d'une application médicale telle l'IRM et la thérapie par hyperthermie magnétique. Ces auteurs ont réussi à synthétiser une quantité intéressante (10g) de nanoparticules de composition $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ayant des propriétés magnétiques elles-mêmes intéressantes (aimantation à saturation = 175 emu.g^{-1}) en fonction du taux de dopage. Cette valeur élevée de l'aimantation à saturation des nanoparticules peut donc être éventuellement utilisée pour obtenir une génération de chaleur induite magnétiquement pour le traitement thermique du cancer et d'autres maladies.[74]

De façon plus détaillée, les propriétés magnétiques des nanoparticules de ferrite peuvent également être améliorées par dopage aux ions Zn^{2+} . La ferrite de zinc ($ZnFe_2O_4$) a une structure spinelle normale car les ions Zn^{2+} ont une préférence tétraédrique élevée. Bien que le moment magnétique de Zn^{2+} soit nul, l'aimantation de la ferrite dopée au Zn augmente initialement avec le niveau de dopage, puis commence à diminuer au-dessus d'un certain niveau. Initialement, lorsque Zn^{2+} remplace le Fe^{2+} , on a plus d'ions de Fe^{3+} qui apparaissent sur les sites octaédriques de façon à conserver la neutralité électrique. Ainsi, le moment magnétique des ions Fe^{3+} sur différents sites ne s'annule par, et le moment magnétique augmente. Le moment magnétique net par unité de ferrite dopée au Zn est égal à $\mu = 10x + \mu_M (1-x)$. Les valeurs du moment magnétique observé coïncident avec celles calculées par cette équation jusqu'à $x = 0,3 - 0,4$. Cependant, à des niveaux de dopage en zinc élevés ($x > 0,4$), une interaction antiferromagnétique

des ions Fe^{3+} aux sites octaédriques voisins commence. Ainsi, le moment magnétique total commence à diminuer et devient finalement nul si tous les ions divalents sont remplacés par des ions Zn^{2+} . [75]

Les nanoparticules superparamagnétiques avec des fonctions de surface appropriées sont souvent utilisées dans plusieurs applications biomédicales. [76] Le défi majeur est la conception et le greffage de molécules organiques à la surface des particules pour favoriser une biodistribution et assurer une multi-fonctionnalisation (ciblage, imagerie optique...) tout en gardant une distribution des tailles étroite des nanoparticules. [77] Dans cette thèse, une partie du travail a consisté à fonctionnaliser la surface des nanoparticules synthétisées afin de les stabiliser en suspensions dans des milieux aqueux pour des applications en biomédecine. De manière générale, la stabilisation de nanoparticules est basée sur la création de forces répulsives entre elles. Les deux principaux types de répulsions qui peuvent être induites par la fonctionnalisation de surface des nanoparticules sont les répulsions stériques et les répulsions électrostatiques. [78]

III. Fonctionnalisation de nanoparticules d'oxyde de fer

1. Stabilisation électrostatique des nanoparticules

Dans les applications biomédicales, les nanoparticules magnétiques sont exposées à différentes conditions de pH et de force ionique. Par exemple, le pH dans les tissus tumoraux est de $\approx 6,8$, alors que les compartiments cellulaires tels que les endosomes et les lysosomes ont un environnement plus acide avec une plage de pH de $\approx 4 - 5$. [79], [80] Par conséquent, il est essentiel d'obtenir des colloïdes magnétiques stables par rapport à l'agrégation ou à la précipitation dans une large gamme de pH. Une telle stabilité peut être obtenue par les forces de répulsion électrostatique. La modification de la charge de surface des nanoparticules peut constituer un moyen facile pour atteindre la stabilité colloïdale, mais la force ionique élevée du milieu biologique doit être prise en compte.

En parlant de la charge de surface des nanoparticules, il faut mentionner que les oxydes de fer synthétisés par coprécipitation possèdent des groupements hydroxyde en surface. Ainsi, en fonction du pH de la solution, ces groupements se protonent en groupements $-\text{OH}_2^+$ ou bien en $-\text{O}^-$. Dans ce cas, la surface des NPs est chargée soit positivement, soit négativement. Le point isoélectrique des oxydes de fer se situe à un $\text{pH} \approx 6,8$. [81] Les molécules portant des groupements fonctionnels par exemple sous forme de carboxylate, peuvent être physisorbées à

la surface des oxydes en suspension dans l'eau. Les groupes fonctionnels interagissent par le biais d'interactions électrostatiques avec les groupes OH protonés ou déprotonés à la surface des NPs. Cette stabilisation est privilégiée pour la stabilisation des NPs. Malgré cela, pour une application en nanomédecine, les NPs doivent rester stable à un pH neutre, afin de limiter leur agrégation, c'est pour cela que la fonctionnalisation par des polymères synthétiques ou des coquilles inorganiques reste un moyen adéquat pour augmenter les répulsions inter-particulaires.

2. Stabilisation stérique des nanoparticules

Les objectifs de cette stratégie sont de disposer de NPs avec des propriétés de hydrophilicité et de biocompatibilité, qui permettent leur stabilité colloïdale dans des milieux physiologiques riches en eau et en protéines. La taille hydrodynamique moyenne des NPs après fonctionnalisation doit être inférieure à 100 nm afin d'échapper au système réticulo-endothélial (RES) et soient éliminés. L'absence d'agrégats est essentielle dans le cas d'une injection intraveineuse, car les agrégats peuvent entraîner une embolie pulmonaire (agrégats macroscopiques) ou des troubles de la coagulation (agrégats microscopiques), entraînant la mort des animaux d'expérience. De plus, les NPs fonctionnalisées font l'objet d'opsonisation lorsqu'elles entrent dans le sang. Ce processus correspond à l'adhésion non spécifique de protéines plasmatiques à la surface des NPs, puis à son internalisation par le RES.[82] En effet, les suspensions des NPs ayant une taille hydrodynamique moyenne comprise entre 10 et 100 nm sont optimales pour une bonne biodistribution et une délivrance *in vivo*, alors que les plus petites NPs (<10 nm) sont rapidement éliminées par le système rénal et les plus grandes (> 200 nm) rapidement séquestré par le RES.[83] Cette biodistribution dépend de la nature de la molécule, mais aussi fortement de la stabilité colloïdale et de la taille hydrodynamique moyenne des NPs fonctionnalisées, qui dépendent à leur tour de la taille des NPs, de la taille de la molécule et de la stratégie de greffage.

En outre, les molécules greffées à la surface des NPs peuvent apporter de nouvelles fonctions telles que les fluorophores pour l'imagerie optique, cibler des ligands pour atteindre des tissus et des cellules spécifiques ou des agents thérapeutiques à délivrance locale. Il est également à noter que la fonctionnalisation doit préserver les propriétés des molécules de surface mais aussi des nanoparticules.[78], [84] La Figure 7 résume les différentes forme de stabilisation des nanoparticules d'oxyde de fer.

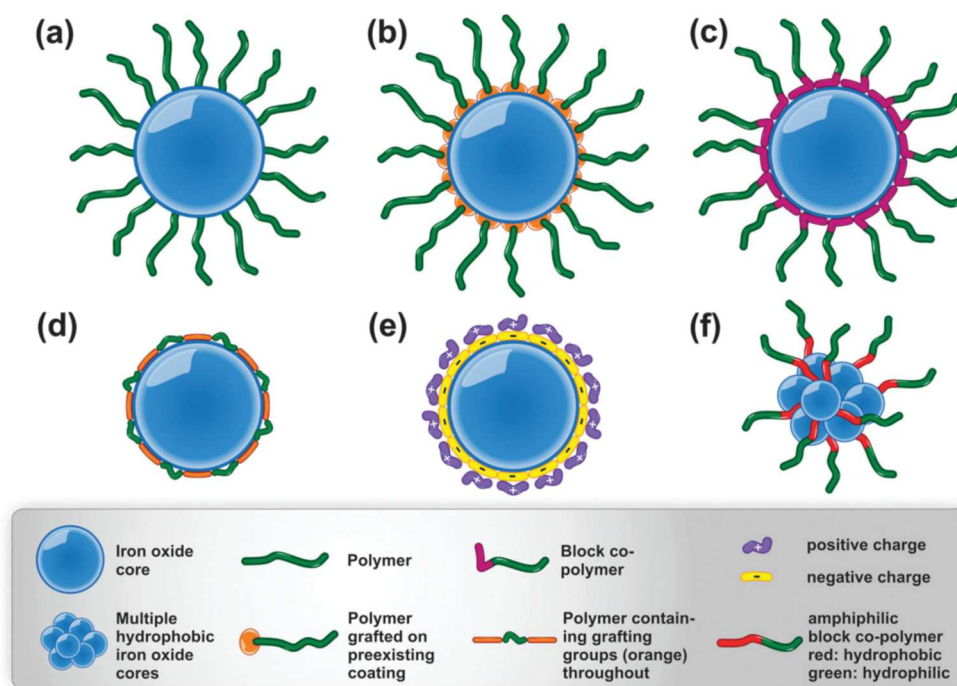


Figure 7 : Différentes méthodes de stabilisation des oxydes de fer (a) l'attachement provient d'un groupe fonctionnel à la fin du polymère. (b) le polymère est greffé sur une NP pré-synthétisé. (c) un copolymère greffé avec un bloc constitué de groupes de greffages (d) un polymère contient des groupes de greffage dans tout le polymère et adopte une conformation d'emballage (e) stabilisation électrostatique entre les revêtements de charges opposées (f) un polymère amphiphile est utilisé pour stabiliser les NPs d'oxyde de fer hydrophobes dans l'eau. D'après M. Barrow et al.[85]

Les revêtements les plus courants sont les polysaccharides tels que le chitosan[86], le dextran[87], des dérivés du dextran [88]–[91], d'autres polymères synthétiques tels que le poly (oxyde d'éthylène)[92]. Malgré une confiance préliminaire dans la biosécurité des oxydes de fer enrobé par ces polymères, des problèmes de toxicité ont entravé leur traduction clinique. On sait que la toxicité des NPs fonctionnalisées est due à l'activité catalytique de leur surface et à la libération d'ions fer toxiques provenant de la biodégradation du cœur magnétique, conduisant à la génération d'espèces réactives de l'oxygène. Mohammadi et al.[89] ont émis l'hypothèse qu'une couronne polymère-polymère à double couche composé du dextran en tant que couche d'intérieur et du polyéthylène glycol (PEG) en tant que couche extérieure protège mieux les NPs d'oxyde de fer. Ils ont constaté que la génération des espèces réactives de l'oxygène était spécifique à une cellule et dépendait de la concentration de NPs, bien qu'elle soit réduite par une immobilisation suffisante du PEG. De nombreux travaux [93], [94] sur l'enrobage des nanoparticules d'oxyde de fer avec la silice poreuse ont été publiés, ces travaux montrent les propriétés intéressantes que peut apporter cette combinaison et l'association de la silice poreuse avec les nanoparticules magnétiques.

Le dextran substitué par un groupe carboxyméthyle (CMD), dérivé anionique du dextran, est, également, couramment utilisé comme matériau de revêtement pour les biocapteurs dans la recherche et dans l'industrie en raison de la densité élevée de groupes carboxyméthyle disponibles pour les conjugaisons chimiques. En outre, le CMD s'est avéré être éliminé plus lentement de la circulation[95]. Crixell et al.[96] ont montré que les groupes carboxyméthyle qui permettent la fixation covalente du polymère à la surface des particules ont un impact favorable sur la stabilité colloïdale des nanoparticules.

Le revêtement des nanoparticules par des polymères permet une stabilisation colloïdale par répulsion stérique, qui est moins sensible aux effets de la force ionique élevée du milieu biologique. Néanmoins, les revêtements polymères utilisés possèdent parfois des groupes chargés (par exemple, des groupes carboxyliques ou amines) sous leur forme non modifiée, ou un groupe chargé est ajouté pour faciliter la conjugaison aux nanoparticules ou pour permettre une modification ultérieure avec une autre espèce ou cible.

IV. Application des nanoparticules à base d'oxyde de fer à l'hyperthermie magnétique

1. Principe de l'hyperthermie magnétique

C'est une méthode qui est considérée comme une alternative au traitement du cancer par la chimiothérapie et la radiothérapie [97]. En effet, les cellules tumorales sont plus sensibles à une élévation de la température que les cellules saines et peuvent ainsi être ciblées. Il faut savoir qu'il y a une différence entre les cellules saines et les cellules tumorales qui provient de la croissance rapide des tissus des tumeurs qui provoque une déformation dans l'architecture des veines, et par la suite ces cellules sont plus sensibles à une température au-delà de 42 °C. L'hyperthermie est une méthode dans laquelle la zone d'intérêt (cellule tumorale) subit un traitement thermique à une température supérieure à la température physiologique (37 °C pour le corps humain). Cette technique, qui a débuté en 1957 avec Gilchrist et al. [98] et qui utilise des nanoparticules de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), est basée sur l'observation de la destruction des cellules tumorales chauffées pendant une durée suffisante à une température allant de 43 à 46 °C tandis que les cellules saines sont moins touchées.[99]

Une élévation modérée de la température peut influencer significativement la viabilité des cellules tumorales, et par la suite peut mener à leur mort par apoptose. Une exposition à une température au-delà de 50 °C entraîne l'élimination rapide de ces cellules, elle est connue sous le terme de « thermoablation ».[100]

On distingue deux types de traitement, soit local sur la région d'intérêt soit sur le corps entier. La chaleur peut être induite par différentes sources i.e. microondes, ultrasons ou par des radiofréquences. L'hyperthermie magnétique prend l'avantage en exposant les nanoparticules magnétiques à un champ magnétique alternatif. De nos jours, les chercheurs se sont concentrés sur le développement de l'hyperthermie magnétiques et les nanoparticules magnétiques ce qui est reflété par le nombre de publications dans ce domaine.[76], [101]–[104]

La capacité d'un matériau à générer de la chaleur sous l'effet d'un champ magnétique alternatif se traduit par le taux d'absorption spécifique (Specific Absorption Rate SAR) ou bien par la perte d'énergie spécifique (Intrinsic Loss Power ILP). Le SAR est exprimé en W/g son expression est la suivante :

$$\text{SAR (W g}^{-1}\text{)} = \frac{c}{m_{\text{Fe}}} \frac{dT}{dt}$$

Avec c la chaleur spécifique de l'eau par unité de volume, m la concentration (g/L de fer) de la solution étudiée. Le terme dT/dt désigne l'augmentation de la température par unité de temps.

À cause de la dépendance du SAR à la fréquence utilisée et à l'amplitude du champ utilisé les valeurs données dans la littérature ne peuvent pas être comparées et il a été proposé de les normaliser. On définit ainsi le terme ILP :

$$\text{ILP (nH m}^2\text{ kg}^{-1}\text{)} = \frac{P}{\rho H^2 f} = \frac{\text{SAR}}{H^2 f}$$

Avec P la puissance volumétrique dissipé, ρ la densité du matériau magnétique, f la fréquence H l'amplitude du champ magnétique extérieur appliqué. L'expression de la puissance est la suivante : $P = \mu_0 \pi \chi''(f) f H^2$, avec $\chi''(f)$ la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique.

Deux mécanismes entrent en jeu dans l'échauffement des nanoparticules magnétiques sous l'effet d'un champ magnétique alternatif : les pertes de chaleur par hystérésis et par relaxation. Les pertes par hystérésis sont significatives pour les nanoparticules dont la taille est supérieure au monodomaine. Ces pertes correspondent à l'énergie dissipée lors du mouvement des parois qui séparent les domaines de Weiss. L'énergie dissipée peut être calculée par l'équation suivante :

$$\text{SAR} = A \times f$$

L'aire de la courbe d'hystérèse A, est fonction du champ coercitif et de l'aimantation rémanente de la nanoparticule. Pour les nanoparticules magnétiques de petite taille et qui sont superparamagnétiques, lorsqu'elles sont exposées à un champs magnétique alternatif externe aucune hystérésis n'est observée et par conséquent, aucune perte de chaleur ne peut être générée par ce mécanisme. Par conséquent, pour les nanoparticules superparamagnétiques, les pertes de chaleur du aux mécanismes de relaxations sont prédominantes. On distingue deux type de relaxation : La relaxation de Néel et la relaxation de Brown.[105]

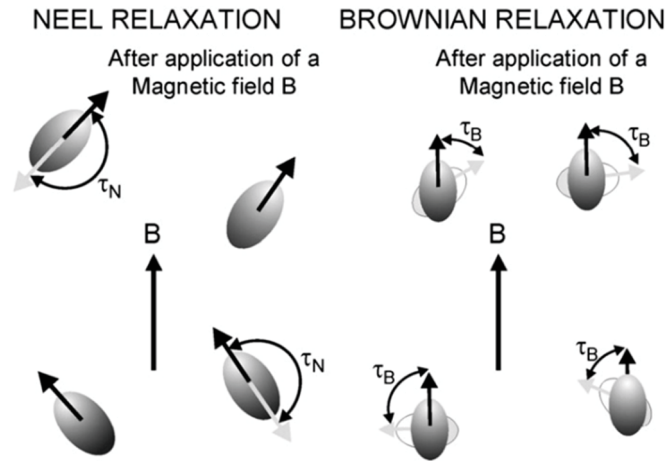


Figure 8 : Illustration des deux types de relaxation d'un fluide magnétique. D'après S. Laurent et al [101]

La figure 8 illustre les deux mécanismes de relaxations. La relaxation de Néel correspond au processus de relaxation magnétique des moments qui sont exposés au champ magnétique extérieur. Autrement dit le retour à la position d'équilibre du moment magnétique de la nanoparticule après l'exposition sous champ magnétique. Le temps caractéristique du retour à l'équilibre dépend de l'anisotropie du cristal.[105]

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{K_B T}\right)$$

Avec τ_N temps de relaxation de Néel. τ_0 facteur pré-exponentiel de l'ordre de 10^{-9} s^{-1} . K, la constante d'anisotropie effective, V étant le volume de la particule, $K_B T$ est l'énergie thermique.

L'autre forme de relaxation correspond au retour à l'équilibre des spins par la rotation de la nanoparticule dans le liquide. Pour atteindre des vitesses de chauffage élevées, la relaxation de Néel ne doit pas dominer. La relaxation de Brown dépend de la viscosité du milieu, du diamètre hydrodynamique et de l'énergie thermique. Son expression est la suivante :

$$\tau_B = \frac{3 \eta V_H}{K_B T}$$

Le diamètre hydrodynamique $V_H = (1 + \delta / R)^3 V$, avec δ l'épaisseur de la couche organique. Et comme les deux processus de relaxation interviennent en même temps le temps de relaxation effectif est noté τ avec :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_N}$$

En remplaçant les temps de relaxation dans l'expression de la puissance dissipée on obtient :

$$P = \pi \mu_0 \chi_0 f H^2 \frac{2\pi f}{1 + (2\pi f)^2}$$

L'apparition des relaxations dépend également de l'anisotropie des NPs, Il est préférable de la contrôler pour obtenir des valeurs du SAR les plus élevées pour une dose minimale de NPs.

2. Paramètres qui influencent sur le taux d'absorption spécifique

Nous illustrons par la suite les paramètres intrinsèques et extrinsèques qui influent de façon directe sur la valeur du taux d'absorption spécifique.

2.1. Paramètres intrinsèques

Le pouvoir chauffant des nanoparticules dépend de leurs propriétés structurales et magnétiques. L'hyperthermie magnétique dépend directement de l'anisotropie des particules, de la température de blocage, et des deux relaxations de Néel et de Brown. Mais il faut aussi noter l'influence d'autres paramètres tels la taille, la composition chimique, et la chimie de surface. L'influence de chaque paramètre sera discutée par la suite.

2.1.1. Effet de la taille

On a décrit dans le paragraphe précédent les mécanismes de pertes de chaleur, l'effet de la taille de la nanoparticule, plus précisément de son cœur magnétique et de la structure magnétique qui influencent directement le SAR. Pour des tailles supérieures à 100 nm, les pertes par hystérèse sont prédominantes. Tandis que pour des NPs plus petites, ce sont les deux relaxations de Néel et Brown qui entrent en jeu. Ces deux dernières dépendent de l'anisotropie de la nanoparticule. L'augmentation de l'anisotropie réduit la taille critique de la transition entre le mécanisme de Néel et de Brown. Il faut mentionner aussi le revêtement de surface qui peut entrer en jeu lors de la relaxation de Brown, ce revêtement peut influencer la

capacité de chauffage et par la suite influencer le transfert de chaleur au milieu étudié. De nombreux travaux ont étudié l'influence de la taille sur le taux d'absorption spécifique.[106]–[108]

Coral et al [109] ont étudié l'effet des clusters et des interactions dipolaire sur le chauffage par des nanoparticules. Ils ont étudié la réponse de NPs non fonctionnalisés dispersées dans l'hexane et celle de NPs fonctionnalisées et dispersées dans l'eau. Ils ont remarqué que pour les particules qui ont un axe de facile aimantation orienté aléatoirement le SAR augmente puis qu'il diminue quand la concentration des NPs dans le milieu augmente.

Guibert et al [110] ont corrélié les mesures granulométriques (DLS) avec les résultats du SAR des nanoparticules nues et fonctionnalisées. Les interactions entre les particules ont été modifiées en changeant les forces ioniques et le pH du milieu. Ils ont pu montrer que le taux d'absorption spécifique dans le cas de petits agrégats est similaire à celui de particules bien dispersées de taille 10 nm. Tandis que pour des agrégats de taille intermédiaires (12 nm) observé directement depuis les mesures de DLS ils ont remarqué une diminution dans les valeurs du SAR. Cette diminution est due à la distance entre particules. En effet, l'énergie d'interaction dipolaire magnétiques décroît en fonction de la distance entre les centres des particules d'un facteur de 3[111].

2.1.2. Effet de l'anisotropie

L'anisotropie du matériau est un paramètre intrinsèque qui dépend de la structure et de la composition du système. En considérant la magnétite, elle présente une anisotropie très élevée par rapport à d'autres matériaux, d'une valeur allant jusqu'à 14 kJ.m^{-3} . Cette valeur peut augmenter en insérant des métaux de transition dans la structure spinelle de la magnétite. L'anisotropie effective du matériau change aussi avec la forme des nanoparticules. Pour les particules facettées. Il a été reporté que les particules de forme cubique présentent des taux d'absorption spécifique plus élevés comparés aux particules sphériques. Le changement d'anisotropie effective des NPs peut entraîner une variation dans leur puissance de chauffage. L'anisotropie effective d'une particule est la somme de l'anisotropie magnétocristalline et de l'anisotropie de surface. L'aimantation est orientée selon l'axe de facile aimantation en l'absence d'un champ magnétique extérieur. Les domaines magnétiques de cette particule sont orientés dans la direction du champ. Pour augmenter l'anisotropie effective, différentes stratégies sont adoptées à savoir, la variation de la forme, et l'anisotropie cristalline du matériau. [112], [113]

2.1.3. Composition chimique

Il a été montré que la magnétite dopée par du cobalt présente parfois une anisotropie supérieure à celle de la magnétite, ce qui entraîne une augmentation de la valeur du SAR.[97] Les NPs de type cœur/coquille avec une composition chimique homogène et synthétisées par décomposition thermique présentent aussi des valeurs d'anisotropie très grande entraînant les valeurs du SAR les plus élevées jusqu'à présent.[114] Cette augmentation dans la valeur du taux d'absorption spécifique est due aux interactions d'échange entre le cœur et la coquilles magnétiques de la nanoparticule. Les valeurs ont été retrouvées pour une fréquence de 500 kHz et atteignent 3034 et 10600 W.g⁻¹ respectivement, pour les nanoparticules de type MnFe₂O₄@CoFe₂O₄ et CoFe₂O₄@Zn_{0,4}Fe_{2,6}O₄. [114] L'influence de l'anisotropie est difficile à prédire, ces valeurs ont été prise en prenant en considération le comportement d'une seule particule (élimination des interactions dipolaires). V. Pelati et al [115] ont étudié des nanoparticules de type cœur/coquille basé sur des nanomatériaux de type dures/doux et doux/doux de composition Zn_xMn_yFe_zO₄/γ-Fe₂O₃ et Zn_xCo_yFe_zO₄/γ-Fe₂O₃. Dans le premier cas ils ont remarqué une diminution du SAR avec l'augmentation de la concentration du zinc (130 W.g⁻¹ pour x = 0,18) cette diminution est peut-être due à la diminution du diamètre des NPs et de l'aimantation à saturation à température ambiante.

2.2. Paramètres extrinsèques

Comme présenté auparavant il y a plusieurs paramètres qui influencent le taux d'absorption spécifique. Cependant, cela ne dépend pas toujours des propriétés structurales et de la nature de la composition des particules. Cela dépend aussi de l'amplitude, de la fréquence du champ appliqué et du fluide utilisé.

2.2.1. Amplitude et fréquence du champ appliqué

Les travaux publiés jusqu'à présent dans la littérature enregistrent des valeurs du SAR pour une amplitude du champ entre 10 – 30 kA/m. Il est incertain si ces valeurs du champ restent sans aucun danger pour le corps humain. Cependant, Il y a beaucoup de difficultés techniques liés au coût et associées aux augmentations de l'amplitude et de la fréquence surtout lorsqu'il faudra réaliser des essais sur un volume d'exposition. Les premiers équipements développés et commercialisés produisent une amplitude limitée à 18 kA/m et fixée à une fréquence de 100 kHz. Ces champs magnétiques peuvent par ailleurs avoir des effets secondaires sur le corps humain par induction du courant de Foucault. Les valeurs reportées dans la littérature correspond à un produit de $H \times f < 5 \cdot 10^9 \text{ A.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$. [116] Guardia *et al.* [107]

ont étudié l'effet de la fréquence appliquée sur les valeurs du taux d'absorption spécifique. Ils ont remarqué que le SAR pour des NPs cubiques de 19 nm était de 420 W.g⁻¹ et a été atteinte à 700 kHz et 10 kAm. Le SAR a augmenté jusqu'à 875 W.g⁻¹ en réduisant la fréquence d'un facteur supérieur à 2 (320 kHz) tout en gardant le facteur $H \times f$ constant.

2.2.2. Viscosité du fluide

Le temps de relaxation de Brown dépend de la viscosité du milieu. La relaxation dominante est celle qui se réalise le plus rapidement. Donc pour un milieu visqueux la relaxation de Brown prend plus de temps et la relaxation de Néel est la prédominante. Fortin et al. [117] ont pu optimiser les valeurs du SAR de nanoparticules de ferrite de cobalt et de maghémite tout en jouant sur la quantité de glycérol utilisé pour augmenter la viscosité de l'eau. Ils ont pu mesurer la contribution de la relaxation de Brown dans la valeur du SAR ; ainsi ils ont constaté que ces valeurs diminuent quand la viscosité du milieu augmente : les valeurs du SAR sont passées de 420 W.g⁻¹ à 90 W.g⁻¹ pour des particules de cobalt et de 135 à 100 W.g⁻¹ pour des particules de maghémite. De la même manière De la Presa et al [106] ont étudié l'effet de la taille de NPs et de la viscosité du milieu en changeant la concentration d'agar dans l'eau. Ils ont reporté que la viscosité du milieu n'affecte pas le SAR dans le cas des particules de petite taille (inférieure à 12 nm). Par contre, ils ont constaté une diminution des valeurs du SAR pour des particules ayant une taille supérieure à 12 nm. Ceci est expliqué par la présence des mécanismes de relaxation de Néel et de Brown dans le cas de particules de 13 et 14 nm. Ceci explique la diminution du SAR dans les milieux à grande viscosité. Par conséquent, il semble qu'il existe une taille optimale (environ 12 nm) pour laquelle la génération de chaleur est maximale quelle que soit la viscosité du fluide. Au-dessus de cette taille optimale, l'efficacité de chauffage diminue avec l'augmentation de la viscosité du fluide et en dessous, elle diminue avec le volume des particules. Ceci est important pour l'hyperthermie magnétique dans les milieux de culture cellulaire : les particules de grande taille avec des SAR élevés dans les colloïdes aqueux ne pourraient pas avoir le même rendement thermique lorsque les NPs sont introduites dans un milieu plus visqueux.

V. Conclusion

Le traitement du cancer par hyperthermie magnétique semble une alternative de soin intéressante. En revanche, l'utilisation des nanoparticules d'oxyde de fer traditionnelles semble inefficace. D'où la nécessité de la création et du dessin de nanoparticules avec des formes, tailles et compositions chimiques bien déterminées.

Les propriétés magnétiques des nanoparticules dépendent de la taille de l'anisotropie magnétocristalline et du taux de dopage. Afin d'améliorer ces propriétés de nombreux travaux se sont focalisés sur l'optimisation des synthèses par les différentes méthodes tel la coprécipitation et la décomposition thermique. Les particules de composition chimique stoechiométrique à base d'oxyde de fer ont été publiées dans la littérature et ont montré une réponse efficace dans la thérapie par hyperthermie magnétique. La synthèse de nanoparticules avec des compositions bien déterminées est un véritable défi. L'optimisation de la synthèse dans les chapitres suivants va nous permettre de bien comprendre l'influence de ces paramètres sur le contrôle de la taille, la forme et la composition finale des nanoparticules

Dans ce contexte, durant ces années de thèse j'ai été amenée à synthétiser des nanoparticules de magnétite dopé au zinc avec deux méthodes de synthèse complètement différentes qui sont la coprécipitation et la décomposition thermique. Ces nanoparticules présentent des tailles, des formes et des propriétés magnétiques très intéressantes. Un grand travail de caractérisation de ces nanoparticules a été mené en parallèle de la synthèse. La fonctionnalisation reste une étape essentielle dans le but de connaître leur réponse en hyperthermie magnétique.

Références

- [1] S. B. Pauling, L. Hendricks, "The Structure of Hematite," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 47, no. 1924, pp. 781–790, 1925.
- [2] M. P. Morales, C. J. Serna, F. Bødker, and S. Mørup, "Spin canting due to structural disorder in maghemite," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 9, no. 25, pp. 5461–5467, 1997.
- [3] W. H. Bragg, "The structure of magnetite and Spinel," *Nature*, p. 561, 1915.
- [4] S. NISHIKAWA, "Structure of Some Crystals of spinel Groups," *Proc. Tokyo Math.*, 1915.
- [5] T. Marinca *et al.*, "Structural and magnetic properties of nanocrystalline ZnFe₂O₄ powder synthesized by reactive ball milling Structural and magnetic properties of nanocrystalline ZnFe₂O₄ powder synthesized by reactive ball milling," vol. 5, no. 1, pp. 39–43, 2014.
- [6] J. Smit and H. P. J. Wijn, "Physical Properties of Ferrites," *Adv. Electron. Electron Phys.*, vol. 6, no. C, pp. 69–136, 1954.
- [7] D. S. Mathew and R. S. Juang, "An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions," *Chem. Eng. J.*, vol. 129, no. 1–3, pp. 51–65, 2007.
- [8] U. Schwertmann and R. M. Cornell, *Iron oxides in the Laboratory. Preparation and characterization*. Wiley-VCH, 2000.
- [9] B. A. Maher and R. M. Taylor, "Formation of ultrafine-grained magnetite in soils," *Nature*, vol. 336, pp. 368–370, 1988.
- [10] M. Mozaffari, M. Eghbali Arani, and J. Amighian, "The effect of cation distribution on magnetization of ZnFe₂O₄ nanoparticles," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 322, no. 21, pp. 3240–3244, 2010.
- [11] G. F. Goya and H. R. Rechenberg, "Ionic disorder and Néel temperature in ZnFe₂O₄ nanoparticles," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 196–197, pp. 191–192, 1999.
- [12] C. Yao, Q. Zeng, and J. Z. Yao, C., Zeng, Q., Goya, G. F., Torres, T., Liu, J., Wu, H., ... & Jiang, "ZnFe₂O₄ Nanocrystals: Synthesis and Magnetic Properties," *Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 12274–12278, 2007.
- [13] C. B. R. Jesus, E. C. Mendonça, L. S. Silva, W. S. D. Folly, C. T. Meneses, and J. G. S. Duque, "Weak ferromagnetic component on the bulk ZnFe₂O₄ compound," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 350, pp. 47–49, 2014.
- [14] D. Ho, X. Sun, and S. Sun, "Monodisperse magnetic nanoparticles for theranostic applications," *Acc. Chem. Res.*, vol. 44, no. 10, pp. 875–882, 2011.
- [15] D. L. Leslie-Pelecky and R. D. Rieke, "Magnetic properties of nanostructured materials," *Chem. Mater.*, vol. 8, no. 8, pp. 1770–1783, 1996.
- [16] A. Hillion, "Étude des propriétés magnétiques d'assemblées de nanoparticules de Co, FeRh et FeAu," 2012.
- [17] S. Blundell and D. Thouless, "Magnetism in Condensed Matter," *Am. J. Phys.*, vol. 71, no. 1, pp. 93–96, 2002.
- [18] S. Bedanta, O. Petracic, and W. Kleemann, "Supermagnetism," *J. Phys. D Appl. Phys.*, vol. 42, 2009.
- [19] V. Skumryev, H. J. Blythe, J. Cullen, and J. M. D. Coey, "AC susceptibility of a magnetite crystal," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 196, pp. 515–517, 1999.

- [20] E. P. Valstyn, J. P. Hanton, and A. H. Morrish, "Ferromagnetic resonance of single-domain particles," *Phys. Rev.*, vol. 128, no. 5, pp. 2078–2087, 1962.
- [21] L. Néel, "Anisotropie magnetique superficielle et surstructures d'orientation," *J. Phys.*, vol. 4, pp. 225–239, 1954.
- [22] M. Ma, Y. Wu, J. Zhou, Y. Sun, Y. Zhang, and N. Gu, "Size dependence of specific power absorption of Fe₃O₄ particles in AC magnetic field," vol. 268, pp. 33–39, 2004.
- [23] S. Upadhyay, K. Parekh, and B. Pandey, "Influence of crystallite size on the magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles," *J. Alloys Compd.*, vol. 678, pp. 478–485, 2016.
- [24] J. S. Salazar *et al.*, "Magnetic Iron Oxide Nanoparticles in 10 - 40 nm Range : Composition in Terms of Magnetite / Maghemite Ratio and Effect on the Magnetic Properties," *Chem. Mater.*, vol. 23, pp. 1379–1386, 2011.
- [25] Z. H. Zhou, J. Wang, X. Liu, and H. S. O. Chan, "Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles from emulsions," *J. Mater. Chem.*, vol. 11, no. 6, pp. 1704–1709, 2001.
- [26] Y. Lee *et al.*, "Large-scale synthesis of uniform and crystalline magnetite nanoparticles using reverse micelles as nanoreactors under reflux conditions," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 15, no. 3, pp. 503–509, 2005.
- [27] B. K. Park, S. Jeong, D. Kim, J. Moon, S. Lim, and J. S. Kim, "Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 311, no. 2, pp. 417–424, 2007.
- [28] C. Liu, X. Wu, T. Klemmer, N. Shukla, and D. Weller, "Polyol Process Synthesis of Monodispersed FePt Nanoparticles," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 20, pp. 6121–6123, 2004.
- [29] S. Ge *et al.*, "Facile hydrothermal synthesis of iron oxide nanoparticles with tunable magnetic properties," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 31, pp. 13593–13599, 2009.
- [30] E. J., "Comptes rendus de l'Académie des Sciences," *Ann. Chim. Phys*, vol. 19, p. 398, 1844.
- [31] M. Sajjia, M. Oubaha, M. Hasanuzzaman, and A. G. Olabi, "Developments of cobalt ferrite nanoparticles prepared by the sol-gel process," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 1 PART A, pp. 1147–1154, 2014.
- [32] J. Joo *et al.*, "Generalized and facile synthesis of semiconducting metal sulfide nanocrystals," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 36, pp. 11100–11105, 2003.
- [33] P. J. Bonitatibus, A. S. Torres, G. D. Goddard, P. F. Fitzgerald, and A. M. Kulkarni, "Synthesis, characterization, and computed tomography imaging of a tantalum oxide nanoparticle imaging agent," *Chem. Commun.*, vol. 46, no. 47, pp. 8956–8958, 2010.
- [34] A. K. Gupta and M. Gupta, "Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications," *Biomaterials*, vol. 26, no. 18, pp. 3995–4021, 2005.
- [35] S. Laurent *et al.*, "Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications (vol 108, pg 2064, 2008)," *Chem. Rev.*, vol. 108, no. 6, pp. 2064–2110, 2008.
- [36] W. Wu, Q. He, and C. Jiang, "Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 3, no. 11, pp. 397–415, 2008.
- [37] R. Massart, "Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 17, no. 2, pp. 1247–1248, 1981.
- [38] J.-P. Jolivet, "De la solution à l'oxyde," *Zhurnal Eksp. i Teor. Fiz.*, p. 387, 1994.
- [39] V. LaMer and R. Dinegar, "Theory, production and mechanism of formation of monodispersed

- hydrosols,” *J. Am. Chem. ...*, vol. 72, no. 8, pp. 4847–4854, 1950.
- [40] N. T. K. Thanh, N. Maclean, and S. Mahiddine, “Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution,” *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 15, pp. 7610–7630, 2014.
 - [41] W. Ostwald, “Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper,” *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 22, pp. 289–330, 1897.
 - [42] R. Massart and V. Cabuil, “Synthèse en milieu alcalin de magnétite colloïdale : contrôle du rendement et de la taille des particules,” *J. Chim. Phys.*, vol. 84, no. 11, pp. 967–973, 1987.
 - [43] J. P. Jolivet, P. Belleville, E. Tronc, and J. Livage, “Influence of Fe(II) on the formation of the spinel iron oxide in alkaline medium,” *Clays Clay Miner.*, vol. 40, no. 5, pp. 531–539, 1992.
 - [44] J. Jolivet, C. Froidefond, A. Pottier, C. Chanéac, and S. Cassaignon, “Size tailoring of oxide nanoparticles by precipitation in aqueous medium,” *J. Mater. Chem.*, vol. 14, pp. 3281–3288, 2004.
 - [45] I. Nedkov, T. Merodiiska, L. Slavov, R. E. Vandenberghe, Y. Kusano, and J. Takada, “Surface oxidation, size and shape of nano-sized magnetite obtained by coprecipitation,” *J. Magn. Mater.*, vol. 300, no. 2, pp. 358–367, 2006.
 - [46] E. J. Verwey, P. W. Haayman, and F. C. Romeijn, “Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures II. Electronic conductivity,” *J. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 4, pp. 181–187, 1947.
 - [47] H. Kavas, A. Baykal, M. S. Toprak, Y. Köseoğlu, M. Sertkol, and B. Aktaş, “Cation distribution and magnetic properties of Zn doped NiFe₂O₄ nanoparticles synthesized by PEG-assisted hydrothermal route,” *J. Alloys Compd.*, vol. 479, no. 1–2, pp. 49–55, 2009.
 - [48] J. SMIT and H. P. J. WIJN, “Ferrites.” Philips’ Technicak Library, 1959.
 - [49] J. Liu, Y. Bin, and M. Matsuo, “Magnetic behavior of Zn-doped Fe₃O₄ nanoparticles estimated in terms of crystal domain size,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 1, pp. 134–143, 2011.
 - [50] N. Modaresi *et al.*, “Magnetic properties of Zn_xFe_{3-x}O₄ nanoparticles: A competition between the effects of size and Zn doping level,” *J. Magn. Mater.*, vol. 482, no. March, pp. 206–218, 2019.
 - [51] Y. Li, M. Afzaal, and P. O’Brien, “The synthesis of amine-capped magnetic (Fe, Mn, Co, Ni) oxide nanocrystals and their surface modification for aqueous dispersibility,” *J. Mater. Chem.*, vol. 16, no. 22, pp. 2175–2180, 2006.
 - [52] J. Rockenberger, E. C. Scher, and A. P. Alivisatos, “A new nonhydrolytic single-precursor approach to surfactant-capped nanocrystals of transition metal oxides [15],” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, no. 49, pp. 11595–11596, 1999.
 - [53] A. C. S. Samia *et al.*, “Ligand effect on the growth and the digestion of Co nanocrystals,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 12, pp. 4126–4127, 2005.
 - [54] Y.-M. Huh *et al.*, “Nanoscale Size Effect of Magnetic Nanocrystals and Their Utilization for Cancer Diagnosis via Magnetic Resonance Imaging,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 16, pp. 5732–5733, 2005.
 - [55] T. Hyeon, S. S. Lee, J. Park, Y. Chung, and H. Bin Na, “Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process.pdf,” no. 8, pp. 12798–12801, 2001.
 - [56] and G. L. Shouheng Sun, Hao Zeng, David B. Robinson, Simone Raoux, Philip M. Rice, Shan X. Wang, “Monodisperse MFe₂O₄ (M=Fe, Co, Mn) Nanoparticles,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol.

- 126, no. 1, pp. 273–279, 2003.
- [57] U. Jeong, X. Teng, Y. Wang, H. Yang, and Y. Xia, “Superparamagnetic colloids: Controlled synthesis and niche applications,” *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 1, pp. 33–60, 2007.
 - [58] W. Baaziz *et al.*, “Tuning of synthesis conditions by thermal decomposition toward core-shell $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$ and CoFe_2O_4 nanoparticles with spherical and cubic shapes,” *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 17, pp. 5063–5073, 2014.
 - [59] W. Baaziz *et al.*, “Magnetic iron oxide nanoparticles: Reproducible tuning of the size and nanosized-dependent composition, defects, and spin canting,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 7, pp. 3795–3810, 2014.
 - [60] S. Bégin-Colin *et al.*, “Unravelling the Thermal Decomposition Parameters for The Synthesis of Anisotropic Iron Oxide Nanoparticles,” *Nanomaterials*, vol. 8, no. 11, p. 881, 2018.
 - [61] J. Park *et al.*, “Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals,” *Nat. Mater.*, vol. 3, no. 12, pp. 891–895, 2004.
 - [62] S. Sun and H. Zeng, “Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 28, pp. 8204–5, 2002.
 - [63] C. J. Meledandri, J. K. Stolarczyk, S. Ghosh, and D. F. Brougham, “Nonaqueous magnetic nanoparticle suspensions with controlled particle size and nuclear magnetic resonance properties,” *Langmuir*, vol. 24, no. 24, pp. 14159–14165, 2008.
 - [64] T. H. Soon Gu Kwon,[†] Yuanzhe Piao,[†] Jongnam Park,[†] Subramanian Angappane,[‡] Younghun Jo,[§] Nong-Moon Hwang,[|] Je-Geun Park, “Kinetics of Monodisperse Iron Oxide Nanocrystal Formation by ‘Heating-Up’ Process Soon,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, pp. 12571–12584, 2007.
 - [65] A. Demortière *et al.*, “Size-dependent properties of magnetic iron oxide nanocrystals,” *Nanoscale*, vol. 3, no. 1, pp. 225–232, 2011.
 - [66] J. M. Vargas and R. D. Zysler, “Tailoring the size in colloidal iron oxide magnetic nanoparticles,” *Nanotechnology*, vol. 16, no. 9, pp. 1474–1476, 2005.
 - [67] L. M. Bronstein *et al.*, “Nanoparticles by Decomposition of Long Chain Iron Carboxylates : From Spheres to Stars and Cubes,” pp. 3044–3050, 2011.
 - [68] J. Jeong *et al.*, “Nonaqueous synthesis and magnetic properties of ZnFe_2O_4 nanocrystals with narrow size distributions,” *J. Appl. Phys.*, vol. 109, 2011.
 - [69] C. Yang, J. Wu, and Y. Hou, “ Fe_3O_4 nanostructures: synthesis, growth mechanism, properties and applications,” *ChemComm*, vol. 47, pp. 5130–5141, 2011.
 - [70] L. Zhang, J. Wu, H. Liao, and S. Gao, “Octahedral Fe_3O_4 nanoparticles and their assembled structures w,” *ChemComm*, no. 89, pp. 4378–4380, 2009.
 - [71] B. P. Pichon *et al.*, “Microstructural and Magnetic Investigations of Wüstite-Spinel Core-Shell Cubic-Shaped Nanoparticles,” *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 11, pp. 2886–2900, 2011.
 - [72] A. Shavel, B. Rodríguez-gonzález, M. Spasova, M. Farle, and L. M. Liz-marzán, “Synthesis and Characterization of Iron / Iron Oxide Core / Shell Nanocubes **,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, pp. 3870–3876, 2007.
 - [73] J. Jang, H. Nah, J. Lee, S. H. Moon, M. G. Kim, and J. Cheon, “Critical Enhancements of MRI Contrast and Hyperthermic Effects by dopant-controlled magnetic nanoparticles,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 48, pp. 1234–1238, 2009.
 - [74] S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, and E. Duguet, “Magnetic nanoparticle design for medical diagnosis and therapy,” *J. Mater Chem*, vol. 14, pp. 2161–2175, 2004.

- [75] N. Lee and T. Hyeon, "Designed synthesis of uniformly sized iron oxide nanoparticles for efficient magnetic resonance imaging contrast agents," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, pp. 2575–2589, 2012.
- [76] C. Blanco-Andujar *et al.*, "Design of iron oxide-based nanoparticles for MRI and magnetic hyperthermia," *Nanomedicine*, vol. 11, no. 14, pp. 1889–1910, 2016.
- [77] I. Milosevic *et al.*, "Effects of coating spherical iron oxide nanoparticles," *Biochim. Biophys. Acta - Gen. Subj.*, vol. 1861, no. 1, pp. 3621–3626, 2017.
- [78] A. Walter, A. Garofalo, A. Parat, H. Martinez, D. Felder-flesh, and S. Begin-Colin, "Functionalization strategies and dendronization of iron oxide nanoparticles," *Nanotechnol. Rev.*, 2015.
- [79] G. M. Cooper and R. E. Hausman, "The Cell: A Molecular Approach, Seventh Edition," 2015.
- [80] S. Modi, M. G. Swetha, D. Goswami, G. D. Gupta, S. Mayor, and Y. Krishnan, "A DNA nanomachine that maps spatial and temporal pH changes inside living cells," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 5, pp. 325–330, 2009.
- [81] J. C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, and R. Massart, "Ionic ferrofluids: A crossing of chemistry and physics," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 85, no. 1–3, pp. 27–32, 1990.
- [82] L. H. Reddy, J. L. Arias, J. Nicolas, and P. Couvreur, "Magnetic Nanoparticles: Design and Characterization, Toxicity and Biocompatibility, Pharmaceutical and Biomedical Applications," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 11, pp. 5818–5878, 2012.
- [83] M. Colombo, S. Carregal-Romero, and W. J. Parak, "Medical applications of magnetic nanoparticles," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, pp. 4306–4334, 2012.
- [84] K. Zhu, Y. Ju, J. Xu, Z. Yang, S. Gao, and Y. Hou, "Magnetic Nanomaterials: Chemical Design, Synthesis, and Potential Applications," *Acc. Chem. Res.*, vol. 51, no. 2, pp. 404–413, 2018.
- [85] M. Barrow, A. Taylor, P. Murray, M. J. Rosseinsky, and D. J. Adams, "Design considerations for the synthesis of polymer coated iron oxide nanoparticles for stem cell labelling and tracking using MRI," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 19, pp. 6733–6748, 2015.
- [86] A. Grenha, "Chitosan nanoparticles: A survey of preparation methods," *J. Drug Target.*, vol. 20, no. 4, pp. 291–300, 2012.
- [87] U. O. Häfeli *et al.*, "Cell uptake and in vitro toxicity of magnetic nanoparticles suitable for drug delivery," *Mol. Pharm.*, vol. 6, no. 5, pp. 1417–1428, 2009.
- [88] J. Zhang, S. Rana, R. S. Srivastava, and R. D. K. Misra, "On the chemical synthesis and drug delivery response of folate receptor-activated, polyethylene glycol-functionalized magnetite nanoparticles," *Acta Biomater.*, vol. 4, no. 1, pp. 40–48, 2008.
- [89] M. R. Mohammadi *et al.*, "PEG/Dextran Double Layer Influences Fe Ion Release and Colloidal Stability of Iron Oxide Nanoparticles," *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–11, 2018.
- [90] J. V. Jokerst, T. Lobovkina, R. N. Zare, and S. S. Gambhir, "Nanoparticle PEGylation for imaging and therapy," *Nanomedicine*, vol. 6, no. 4, pp. 715–728, 2011.
- [91] G. C. Han *et al.*, "(Carboxymethyl-Dextran)-modified magnetic nanoparticles conjugated to octreotide for MRI applications," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 201000715, no. 34, pp. 5455–5461, 2010.
- [92] A. J. Cole, A. E. David, J. Wang, C. J. Galbán, H. L. Hill, and V. C. Yang, "Polyethylene glycol modified, cross-linked starch-coated iron oxide nanoparticles for enhanced magnetic tumor targeting," *Biomaterials*, vol. 32, no. 8, pp. 2183–2193, 2011.

- [93] P. J. Chen, S. H. Hu, C. S. Hsiao, Y. Y. Chen, D. M. Liu, and S. Y. Chen, "Multifunctional magnetically removable nanogated lids of Fe₃O₄-capped mesoporous silica nanoparticles for intracellular controlled release and MR imaging," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 8, pp. 2535–2543, 2011.
- [94] S. Giri, B. G. Trewyn, M. P. Stellmaker, and V. S. Y. Lin, "Stimuli-responsive controlled-release delivery system based on mesoporous silica nanorods capped with magnetic nanoparticles," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 44, no. 32, pp. 5038–5044, 2005.
- [95] S. Ning *et al.*, "Carboxymethyl dextran-coated liposomes: Toward a robust drug delivery platform," *Soft Matter*, vol. 7, no. 19, pp. 9394–9401, 2011.
- [96] M. Creixell, M. Torres-lugo, C. Rinaldi, and A. C. Boh, "EGFR-Targeted Magnetic Nanoparticle Heaters Kill Cancer Cells without a," *ACS Nano*, vol. 5, no. 9, pp. 7124–7129, 2011.
- [97] C. S. S. R. Kumar and F. Mohammad, "Magnetic nanomaterials for hyperthermia-based therapy and controlled drug delivery," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 63, no. 9, pp. 789–808, 2011.
- [98] R. K. GILCHRIST, R. MEDAL, W. D. SHOREY, R. C. HANSELMAN, J. C. PARROTT, and C. B. TAYLOR, "Selective inductive heating of lymph nodes.," *Ann. Surg.*, vol. 146, no. 4, pp. 596–606, 1957.
- [99] P. Moroz, S. K. Jones, and B. N. Gray, "Magnetically mediated hyperthermia: Current status and future directions," *Int. J. Hyperth.*, vol. 18, no. 4, pp. 267–284, 2002.
- [100] U. Gneveckow *et al.*, "Description and characterization of the novel hyperthermia- and thermoablation-system MFH®300F for clinical magnetic fluid hyperthermia," *Med. Phys.*, vol. 31, no. 6, pp. 1444–1451, 2004.
- [101] S. Laurent, S. Dutz, U. O. Häfeli, and M. Mahmoudi, "Magnetic fluid hyperthermia: focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles.," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 166, no. 1–2, pp. 8–23, 2011.
- [102] G. Vallejo-Fernandez *et al.*, "Mechanisms of hyperthermia in magnetic nanoparticles," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 31, 2013.
- [103] K. El-Boubbou, "Magnetic iron oxide nanoparticles as drug carriers: Clinical relevance," *Nanomedicine*, vol. 13, no. 8, pp. 953–971, 2018.
- [104] A. E. Deatsch and B. A. Evans, "Heating efficiency in magnetic nanoparticle hyperthermia," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 354, pp. 163–172, 2014.
- [105] R. E. E. Rosensweig, "Heating magnetic fluid with alternating magnetic field," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 252, no. 0, pp. 370–374, 2002.
- [106] P. De La Presa *et al.*, "Study of heating efficiency as a function of concentration, size, and applied field in γ -Fe₂O₃ nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 48, pp. 25602–25610, 2012.
- [107] F. Gazeau *et al.*, "Water-Soluble Iron Oxide Nanocubes with High Values of Specific Absorption Rate for Cancer Cell Hyperthermia Treatment," *ACS Nano*, vol. 6, no. 4, pp. 3080–3091, 2012.
- [108] M. Unni *et al.*, "Thermal Decomposition Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles with Diminished Magnetic Dead Layer by Controlled Addition of Oxygen," *ACS Nano*, vol. 11, no. 2, pp. 2284–2303, 2017.
- [109] D. F. Coral *et al.*, "Effect of Nanoclustering and Dipolar Interactions in Heat Generation for Magnetic Hyperthermia," *Langmuir*, vol. 32, no. 5, pp. 1201–1213, 2016.

- [110] C. Guibert, V. Dupuis, V. Peyre, and J. Fresnais, “Hyperthermia of Magnetic Nanoparticles: Experimental Study of the Role of Aggregation,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 50, pp. 28148–28154, 2015.
- [111] F. Cousin, E. Dubois, and V. Cabuil, “Tuning the interactions of a magnetic colloidal suspension,” *Phys. Rev. E - Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.*, vol. 68, no. 2, p. 9, 2003.
- [112] L. M. Bauer, S. F. Situ, M. A. Griswold, and A. C. S. Samia, “High-performance iron oxide nanoparticles for magnetic particle imaging-guided hyperthermia (hMPI),” *Nanoscale*, vol. 8, no. 24, pp. 12162–12169, 2016.
- [113] C. Martinez-Boubeta *et al.*, “Learning from nature to improve the heat generation of iron-oxide nanoparticles for magnetic hyperthermia applications,” *Sci. Rep.*, vol. 3, pp. 1–8, 2013.
- [114] S. H. Noh *et al.*, “Nanoscale magnetism control via surface and exchange anisotropy for optimized ferrimagnetic hysteresis,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 7, pp. 3716–3721, 2012.
- [115] V. Pilati *et al.*, “Core/Shell Nanoparticles of Non-Stoichiometric Zn-Mn and Zn-Co Ferrites as Thermosensitive Heat Sources for Magnetic Fluid Hyperthermia,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 5, pp. 3028–3038, 2018.
- [116] R. Hergt and S. Dutz, “Magnetic particle hyperthermia-biophysical limitations of a visionary tumour therapy,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 311, no. 1 SPEC. ISS., pp. 187–192, 2007.
- [117] J. Fortin *et al.*, “Size-Sorted anionic iron oxide nanomagnets as colloidal mediators for magnetic hyperthermia,” *J. Am. Chem. S.*, vol. 129, pp. 2628–2635, 2007.

Chapitre II : Méthodes expérimentales utilisées pour la caractérisation de nanoparticules synthétisées par coprécipitation et par décomposition thermique

Chapitre II : Méthodes expérimentales utilisées pour la caractérisation de nanoparticules synthétisées par coprécipitation et par décomposition thermique.....	55
I. Analyse structurale Diffraction des rayons X.....	55
1. Préparation des échantillons.....	55
2. Structure cristalline	55
3. Paramètre de la maille	56
4. Taille des grains des nanoparticules.....	56
II. Analyse thermogravimétrique (ATG) de ZnFe_2O_4	57
III. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	58
IV. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)	60
1. Préparation des échantillons.....	60
2. Principe et les différents modes d'utilisation du Zetasizer	61
V. Mesures magnétiques : magnétomètre SQUID	61
1. Préparation des échantillons.....	62
2. Aimantation en fonction du champ	63
3. Aimantation en fonction de la température	63
VI. Mesure d'hyperthermie magnétique	64
VII. Microscopie électronique en transmission.....	67
1. Préparation des échantillons.....	67
2. Présentation des différents modes utilisées lors de la caractérisation des nanoparticules par MET	68
Références	71

Chapitre II : Méthodes expérimentales utilisées pour la caractérisation de nanoparticules synthétisées par coprécipitation et par décomposition thermique

Ce chapitre est consacré à la présentation et à la détermination des objectifs des différentes techniques utilisées pour la caractérisation des nanoparticules étudiées.

I. Analyse structurale Diffraction des rayons X

Le diffractomètre utilisé est un modèle D8000 (Bruker D8) Advance équipé d'une source monochromatique de cuivre $K_{\alpha 1} = 0,154056 \text{ nm}$. Le temps utilisé pour le comptage est de 0,02 s par pas.

La caractérisation par diffraction des rayons X permet, dans un premier temps, de déterminer la phase d'oxyde de fer, puis la taille des cristallites en appliquant la formule de Debye-Scherrer[1] et enfin le paramètre de maille.

1. Préparation des échantillons

Les nanoparticules synthétisées par coprécipitation sont séchées et déposées au centre d'une lame de verre utilisée comme porte échantillon. Une goutte d'éthanol est déposée à l'aide d'une pipette pasteur pour étaler l'échantillon à la surface, et ainsi le fixer au moment de la rotation de la lame de verre. Dans le cas des nanoparticules synthétisées par décomposition thermique, initialement en solution dans le chloroforme, on prélève quelques gouttes depuis la solution mère qu'on transvase dans un autre flacon. Ensuite, on ajoute quelques milligrammes de Silicium en poudre pour servir d'étalon interne pour la détermination du décalage à zéro. L'ensemble est mis sous sorbonne ou dans un évaporateur rotatif afin d'éliminer le maximum de chloroforme par effet d'évaporation. Les diffractogrammes présentés dans le chapitre VI, spécifiquement ceux pour les nanoparticules de ferrites avec les différents taux d'insertion en zinc, ont été affinés avec le logiciel FullProf [2].

2. Structure cristalline

Les échantillons préparés par coprécipitation et par décomposition thermique sont analysés par la diffraction des rayons X pour identification de la structure cristalline.

L'indexation des pics a été réalisée en utilisant les logiciels EVA et les fiches JCPDS (22-1012) et (01-080-7683) pour s'assurer que les phases obtenues sont des phases spinelles pures de ZnFe_2O_4 , de Fe_3O_4 ou une phase intermédiaire entre les deux.

3. Paramètre de la maille

L'application des deux formules suivantes 1 et 2 nous permet de déterminer le paramètre de la maille :

La distance inter-réticulaire d_{hkl} :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

La loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = \lambda$$

Avec :

- d_{hkl} : la distance inter-réticulaire des plans hkl
- h, k et l : les indices de Miller des plans réticulaires
- a, b et c : les dimensions élémentaires dans la maille
- λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X, dans ce cas la longueur d'onde utilisée est celle de cuivre ($\lambda = 0,154056 \text{ nm}$)
- θ_{hkl} ou θ est l'angle d'incidence en degrés

D'après les formules 1 et 2 on obtient une troisième formule (pour le cas des spinelles) :

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin^2 \theta}$$

Pour le calcul on choisit toujours dans le cas des spinelles le pic le plus intense [1], d'après les diffractogrammes obtenus le pic le plus intense est celui du plan hkl (311).

4. Taille des grains des nanoparticules

La taille moyenne des grains des poudres de type nano, synthétisés par la réaction de coprécipitation, est calculée par la formule de Debye-Scherrer :

$$D = \frac{0,89 \lambda}{\Delta\theta \cos\theta}$$

Avec :

- D est le diamètre des nanoparticules en nm.
- $\Delta\theta$ est la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense du spectre DRX, son unité est en radians (Figure 1).
- θ correspond à l'angle du pic le plus intense en degrés (Figure 1).

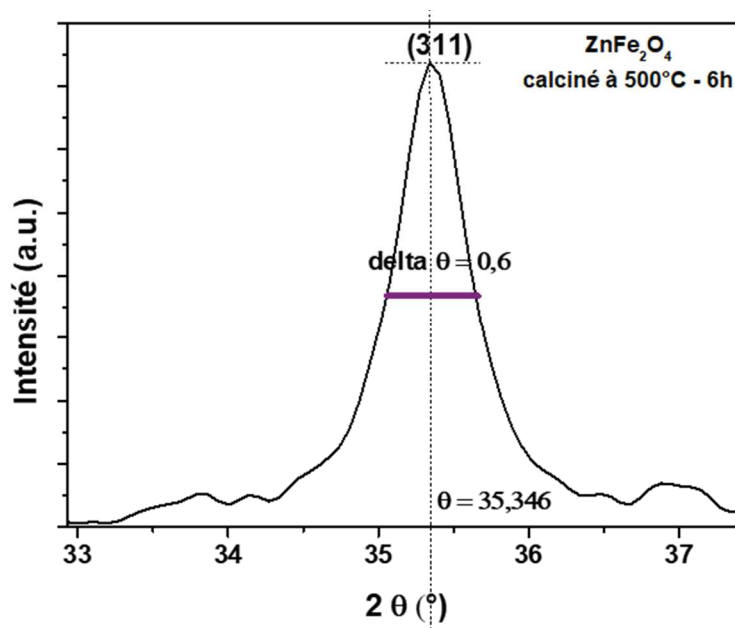


Figure 1 : Les paramètres θ et $\Delta\theta$ calculés à partir du pic le plus intense (311)

II. Analyse thermogravimétrique (ATG) de ZnFe_2O_4

L'analyse thermogravimétrique est une technique dans laquelle la masse d'une substance est contrôlée en fonction de la température ou du temps lorsque l'échantillon est soumis à un programme de température dans une atmosphère contrôlée. En ce qui concerne les échantillons synthétisés par décomposition thermique l'analyse thermogravimétrique est effectuée afin de connaître la quantité de matière organique présente dans l'échantillon pour qu'on puisse la soustraire de la masse d'oxyde lors des mesures magnétiques.

La poudre sèche de ZnFe_2O_4 obtenue par la réaction de coprécipitation est analysée par l'ATG pour déterminer la température de la calcination et le pourcentage de perte en poids (Figure 2). Les analyses ont été réalisées sur un appareil de type TGA Q500 V6.7 build 203. Tous les échantillons obtenus dans la méthode de coprécipitation ont été analysés dans les conditions suivantes :

- La quantité de matière de départ est comprise entre 10 et 20 mg.
- L'atmosphère d'analyse est l'air.

- La vitesse de montée en température est de 10°C/min.
- L'intervalle de température est entre 25 et 700 °C.

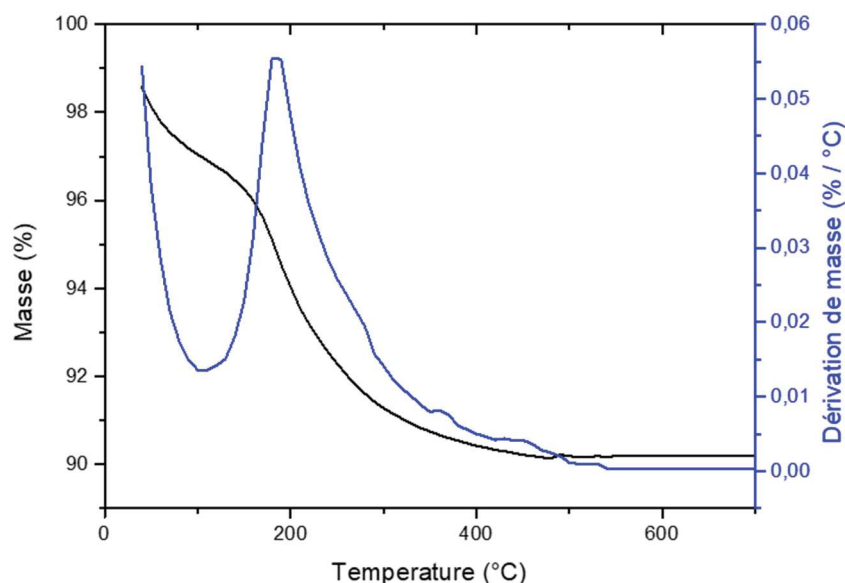


Figure 2 : Courbe ATG de ZnFe_2O_4 préparé par coprécipitation

Cette courbe présente une perte maximale de poids à une température d'environ 200 °C (courbe : dérivé du poids en fonction de la température). Cette perte est due à la décomposition des groupements hydroxyles (-OH) qui se sont formés lors de la réaction de coprécipitation. D'après la Figure 2, la température de calcination est de 500 °C, et la perte en poids est d'environ 7 %. La poudre de ZnFe_2O_4 obtenue par la réaction de Coprécipitation a été calcinée à 500°C pendant 6h.

III. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse infrarouge permet de déterminer les différentes liaisons vibratoires et la localisation des bandes caractéristiques des molécules chimiques présentes dans les systèmes oxydes métalliques des ferrites spinelles[3]. Lorsque la longueur d'onde du faisceau lumineux incident est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité transmise ou réfléchi. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Les vibrations des molécules dépendent de la géométrie des molécules étudiées, de leurs symétries et des forces de liaisons entre atomes. Les analyses ont été effectuées sur des poudres déposées directement sur le cristal ATR (Attenuated Total Reflectance) retenue en contact par une presse. Le spectromètre utilisé est un spectromètre DIGILAB FTS 3000 séries Excalibur.

Les spectres FTIR de tous les spinelles, dont les ferrites en particulier, présentent deux principales bandes larges de métal-oxygène. La bande la plus intense, ν_1 , généralement observée dans la gamme 600-540 cm^{-1} , correspondant à des vibrations d'étirement intrinsèques du métal sur le site tétraédrique, $M_{\text{tétra}} \leftrightarrow \text{O}$, tandis que la bande basse fréquence ν_2 , habituellement observée dans la gamme 450-385 cm^{-1} , est attribuée à des vibrations d'étirements octaédriques-métal, $M_{\text{octa}} \leftrightarrow \text{O}$ [4].

Les bandes ν_1 , qui sont observées à $\sim 544 \text{ cm}^{-1}$ et 554 cm^{-1} pour la ferrite spinelle ZnFe_2O_4 , peuvent être affectées à des vibrations d'étirements tétraédriques Fe^{3+} . Pour les bandes ν_2 , observées à $\sim 406 \text{ cm}^{-1}$ et 389 cm^{-1} elles sont attribuées aux vibrations concernant les ions Fe^{3+} du site octaédrique (Figure 3).

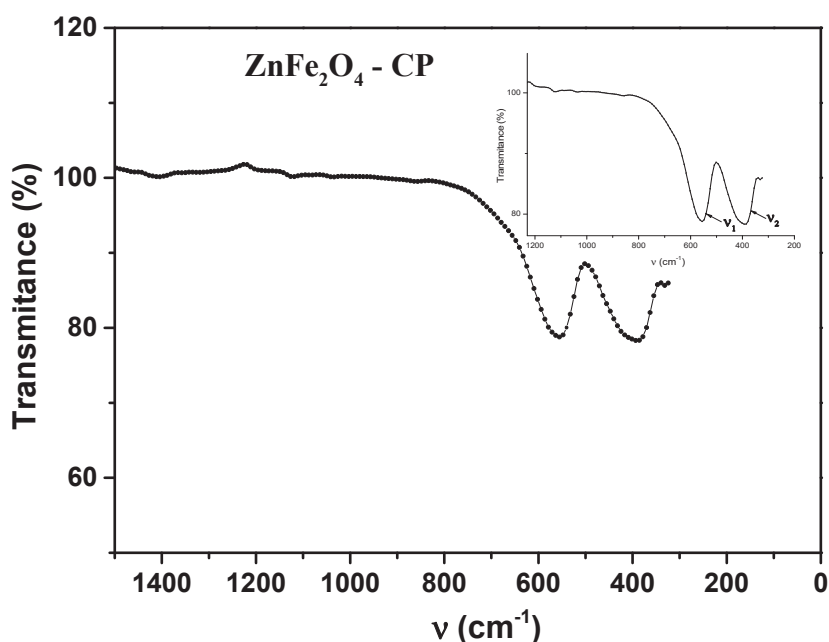


Figure 3 : Spectre FTIR de nanoparticules de ZnFe_2O_4 par coprécipitation

Dans le cas des échantillons synthétisés par décomposition thermique (Figure 4), les spectres FTIR sont enregistrés pour des nanoparticules déposées sous forme de goutte sur une poudre de KBr. En général 10 % de nanoparticules est mélangé avec du KBr, cette poudre est par la suite pastillée par une presse.

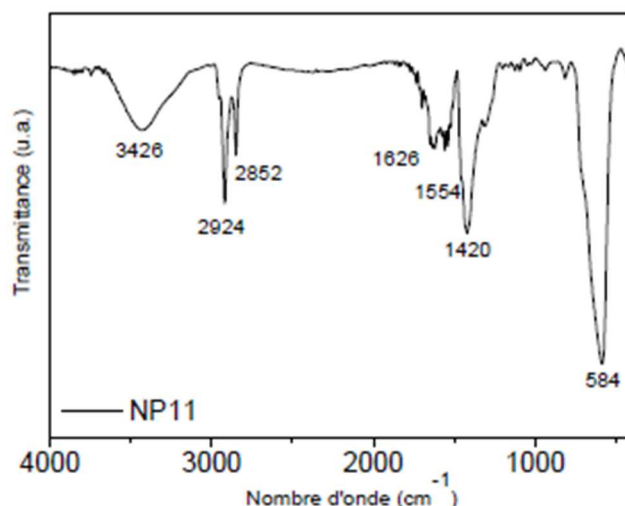


Figure 4 : Spectre infrarouge de nanoparticules de magnétite synthétisées par décomposition thermique

Le spectre infrarouge de la Figure 4 présente quatre zones différentes : i) la première zone entre 3500 et 3000 cm^{-1} correspond aux bandes d'absorbances dues aux vibrations des groupements OH pouvant provenir de l'eau, ii) la deuxième zone entre 3000 et 2800 cm^{-1} montre les vibrations des chaînes alkyles de surface, iii) la troisième zone de 1800 à 900 cm^{-1} concerne les vibrations des groupement asymétrique et symétriques des COO^- et enfin iv) la dernière zone correspond aux vibrations des liaisons « métal – oxygène » de 800 à 400 cm^{-1} .

IV. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Cette technique permet de mesurer le rayon hydrodynamique des particules en suspension dans l'eau ou dans les solvants organiques tels que le chloroforme. Cette mesure permet aussi d'étudier ou d'estimer la monodispersité des particules, et de savoir l'état d'agglomération de l'échantillon. L'appareil utilisé est un Zetasizer NanoZS de Malvin Instruments.

1. Préparation des échantillons

Les solutions utilisées pour les mesures en DLS sont fortement diluées afin d'obtenir une bonne réponse (cas des NPs fonctionnalisées de $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$). La dilution peut aller jusqu'à 50 fois par rapport aux solutions de départ. Pour les poudres dispersées dans le milieu aqueux on utilise des cuvettes en verre, tandis-que pour les particules en suspension dans les solutions organiques une cuvette en quartz est nécessaire. On effectue la mesure après 1 minute de repos, le temps de stabilisation de la solution dans l'instrument. On réalise chaque mesure 3 fois pendant une minute avec un temps d'attente de 10 secondes entre chaque mesure.

2. Principe et les différents modes d'utilisation du Zetasizer

Les résultats obtenus sont présentés en intensité, en nombre et en volume. En effet, le système de traitement du ZetaSizer, en utilisant la fonction de corrélation, permet de différencier entre ces différents modes de lectures. Dans notre cas on peut voir des résultats dans une gamme comprise entre 0,6 nm et 6 micromètres.

La Figure 5 présente de manière schématisée les différents modes de l'appareil pour le même échantillon. L'exemple schématisé présente deux populations de particules notées A et B, les particules de type A mesurent 5 nm, tandis que les particules sous forme d'agglomérat sont notées B et mesurent 50 nm de diamètre hydrodynamique.

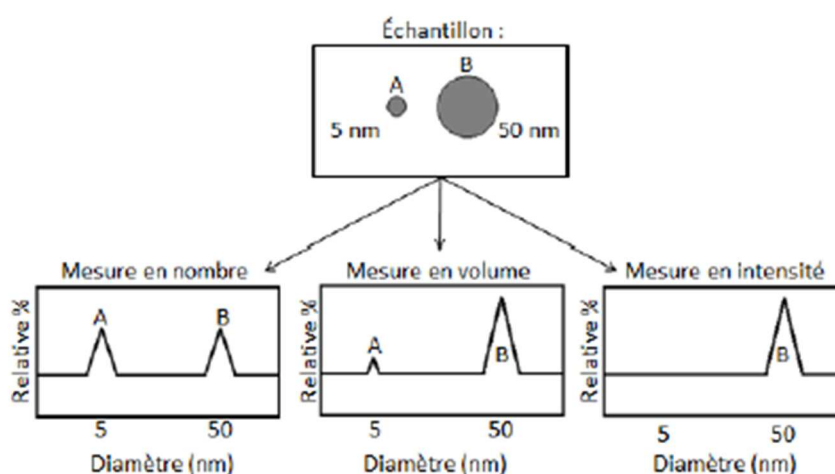


Figure 5 : Schéma représentant deux populations de particule de type A et B mesurées sous différent mode par le zetasizer (figure prise depuis le manuel).

Dans le cas d'un résultat représenté en nombre de particules, pour simplifier l'exemple, on suppose qu'il y a autant de particules A et d'agglomérats B. Ce qui signifie que l'amplitude est égale entre les deux types. Pour la mesure en volume, les particules A ont un pic 1000 fois moins intense que celui des agglomérats B. Alors que pour la mesure en intensité, la population A disparaît complètement, étant donné que les agrégats de 50 nm diffusent bien plus la lumière, ceci est expliqué par l'approximation de Rayleigh[5], qui dit que la diffusion d'une particule est proportionnelle à son diamètre à la puissance 6.[6]

V. Mesures magnétiques : magnétomètre SQUID

Les mesures magnétiques, y compris les cycles d'aimantation en fonction du champ à différentes températures, ainsi que l'aimantation en fonction de la température sous champ statique sont analysées pour les différents échantillons. Le magnétomètre SQUID

(Superconducting Quantum Interference Device) permet de mesurer les propriétés magnétiques des solides.

L'étude des propriétés magnétiques en fonction de la température et/ou du champ magnétique permet de déterminer la nature du magnétisme de l'échantillon (ferromagnétisme, antiferromagnétisme, superparamagnétisme, etc.).

1. Préparation des échantillons

Dans le cas des NPs synthétisées par coprécipitation, les particules sont lyophilisées. Une quantité bien déterminée des poudres (généralement une masse inférieure à 10mg est suffisante) est introduite directement dans la gélule du SQUID. On pèse la gélule afin de soustraire la quantité des poudres, pour avoir une aimantation à saturation en emu / g d'oxyde de fer. La mesure ne nécessite que quelques milligrammes de composés pour obtenir une réponse magnétique suffisante de l'échantillon. Pour empêcher la poudre d'osciller au cours de la mesure nous introduisons de l'eicosane à l'état solide dans la gélule au-dessus de la poudre qui est liquéfiée par chauffage (Figure 6), ceci permet d'homogénéiser l'ensemble en un seul bloc. Puis on laisse la gélule refroidir à température ambiante.

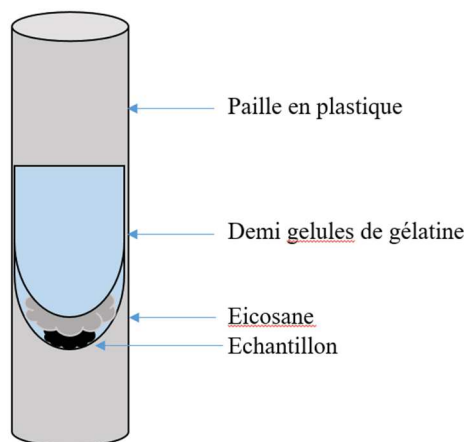


Figure 6 : Schéma d'un échantillon sous forme de poudre préparé et prêt à être introduit dans le PPMS (Physical Property Measurement System)

Dans le cas des composés synthétisés par décomposition thermique, les nanoparticules sont en suspension dans le chloroforme. Les solutions sont séchées à température ambiante par évaporation du solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif. Puis les nanoparticules gélifiées sont introduites dans la gélule du SQUID. La suite du protocole est identique à celui présenté ci-dessus pour les NPs obtenues par coprécipitation. Ensuite, l'aimantation à saturation est déterminée d'après la masse de l'échantillon y compris la masse d'acide oléique et du solvant résiduel calculée à partir des courbes d'ATG.

2. Aimantation en fonction du champ

La mesure des propriétés magnétiques des spinelles de ZnFe_2O_4 et $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ synthétisés par coprécipitation a été effectuée par le magnétomètre SQUID. Le but est d'analyser le comportement magnétique et de comparer les résultats obtenus entre des échantillons de ferrite à base de zinc. Les caractérisations magnétiques consistent à étudier les cycles d'aimantation à une température donnée en fonction du champ, qui varient entre +6T et -6 T, puis entre -6 T et +6T. Pour bien définir nos paramètres notre étude est basée sur la mesure des paramètres suivants :

- L'aimantation M en fonction du champ à température ambiante (300 K) et à basse température (5 K).

Nous avons enregistré les cycles d'aimantations à ces deux températures qui sont habituellement utilisées dans la littérature pour caractériser l'aimantation des nanoparticules. Le cycle d'hystérésis est effectué à une température de 300 et 5 K, les valeurs de l'aimantation à saturation M_s , de l'aimantation rémanente M_r ainsi que champ coercitif H_c obtenues sont extraites depuis la courbe. L'aimantation à saturation est déterminée d'après la masse d'échantillon pesée.

3. Aimantation en fonction de la température

Le comportement magnétique est étudié à partir de la mesure de l'aimantation FC/ZFC (Field Cooled/ Zero Field Cooled). Pour cette caractérisation nous avons étudié le comportement de l'aimantation en fonction de la température sous un champ magnétique statique. L'aimantation est enregistrée entre 5K et 300K sous un champ magnétique statique de 0.01T Cette mesure se traduit par une courbe nommée ZFC. Cependant, pour la courbe FC, l'échantillon est refroidi sous champ appliqué depuis la température ambiante. Les courbes ZFC présentent un maximum nommé $T_{\max}$, ce maximum provient de la compétition entre le déblocage des plus grosses particules et la réduction par l'agitation thermique de l'aimantation des particules déjà débloquentes. La température $T_{\max}$ représente une moyenne des températures de blocage de chaque particule du système ; c'est donc la température de blocage relative à un certain volume moyen qui dépend du champ appliqué, des vitesses de réchauffement et de refroidissement, et de la forme de la distribution de la taille.

La courbe de l'aimantation en fonction de la température à champ constant permet de déterminer la nature de la phase du matériau, ainsi que la température de transition (température

de Curie T_c : passage de la phase ferromagnétique à la phase paramagnétique, température de Néel T_N : passage de la phase antiferromagnétique à la phase paramagnétique).

VI. Mesure d'hyperthermie magnétique

Pour caractériser les propriétés magnéto-caloriques des nanoparticules magnétiques synthétisées, nous avons utilisé un dispositif EasyHeat 0224 (Ambrell, Scottsville, NY, États-Unis), fonctionnant à des fréquences comprises entre environ 100 et 400 kHz et capable de générer des champs magnétiques d'une intensité allant jusqu'à 0.082 T (Figure 7.a). Nous avons utilisé une bobine de 8 tours avec un diamètre interne de 2,5 mm et une longueur totale de 40 mm (Figure 7.b). Cette bobine est mise dans un tuyau de cuivre dans lequel circule l'eau pour assurer le refroidissement. L'inductance de la bobine a été calculée à partir de sa géométrie et de la fréquence de résonance du circuit dans lequel elle a été introduite. Elle a été déterminée à 10-6 H. Les valeurs de fréquence et de tension effectives de la bobine ont été contrôlées à l'aide d'un oscilloscope numérique PeakTech 1170 fonctionnant jusqu'à 250 MHz.

Afin de calibrer l'intensité du champ magnétique à l'intérieur de la bobine du solénoïde, nous avons placé un seul fil de cuivre à boucle circulaire de 10 mm de diamètre, entourant le flacon dans lequel les échantillons ont été introduits. La boucle a été centrée sur l'axe de symétrie du solénoïde et perpendiculaire à celui-ci, au centre, et nous avons mesuré la force électromotrice induite à l'aide de l'oscilloscope. En raison de la modulation du signal, l'amplitude de la force électromotrice induite a été calculée comme étant la valeur moyenne d'environ 30 sinusoïdes. En appliquant la loi d'induction de Faraday, nous avons déduit les valeurs de densité de flux magnétique B , normales à la surface de la boucle :

$$e = -\frac{\partial \Phi}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial t} \iint_{\text{cercle}} B dS = -\frac{\partial}{\partial t} \iint_{\text{cercle}} B_n dS = -\omega B_{nmax} \pi r^2 \cos \omega t$$

Où $B_{nmax} = \mu_0 H_{nmax}$ représente l'amplitude de la densité du champ magnétique transmise par médiation sur la surface de la boucle et sert à calculer l'amplitude de l'intensité du champ magnétique, r et ω représentent respectivement le rayon de la boucle circulaire et la pulsation du champ. En raison de la symétrie axiale élevée des lignes de champ, la composante radiale du champ a été négligée. La densité magnétique varie le long de l'axe z du solénoïde selon la formule[7]:

$$H = \frac{NI}{2L} \left[\frac{-z + \frac{L}{2}}{\sqrt{\left(-z + \frac{L}{2}\right)^2 + R^2}} + \frac{z + \frac{L}{2}}{\sqrt{\left(z + \frac{L}{2}\right)^2 + R^2}} \right]$$

où N est le nombre de tours, I est l'intensité du courant électrique, L est la longueur du solénoïde, R est le rayon du solénoïde et z est la distance entre le centre du solénoïde et le point de l'axe où l'intensité du champ magnétique est calculée. Les valeurs calculées d'intensité de champ magnétique obtenues à l'aide de cette formule ont été comparées aux valeurs expérimentales obtenues en déplaçant pas à pas la boucle le long de l'axe z du solénoïde et en mesurant la force électromotrice. Elles sont représentées à la Figure 7.b.

Sur la base de cette variation axiale de l'intensité du champ magnétique, nous avons calculé sa valeur moyenne à 5 mm au-dessus et au-dessous du centre du solénoïde (limites supérieure et inférieure des suspensions de nanoparticules magnétiques dans les flacons d'essai) en intégrant numériquement la courbe et nous avons obtenu une valeur moyenne de l'intensité du champ magnétique qui est à 98,6% de son maximum au centre du solénoïde. Ces valeurs ont été utilisées pour calculer plus en détail les valeurs d'intensités du champ magnétique pour différentes amplitudes d'intensité de courant électrique dans la bobine.

Expérimentalement, la perte de puissance spécifique (ILP) ou le taux d'absorption spécifique (SAR) est défini comme étant la chaleur générée par une suspension de nanoparticules magnétiques dans un intervalle de temps, exprimé en W/g :

$$SAR = \frac{P}{m_{Fe}} = \frac{Q}{\Delta t m_{Fe}} ; Q = mc\Delta T$$

Où Q est la chaleur nécessaire pour augmenter la température de l'échantillon avec le même nombre de K dans un intervalle de temps donné, m est la masse de l'échantillon soumis au chauffage dans un champ magnétique alternatif, c la chaleur spécifique de l'échantillon (avec une bonne approximation, on peut considérer la chaleur spécifique de l'eau pour les nanoparticules magnétiques diluées en suspension dans l'eau), ΔT est l'augmentation de la température de l'échantillon et Δt est la durée pendant laquelle le champ magnétique alternatif a été appliqué.

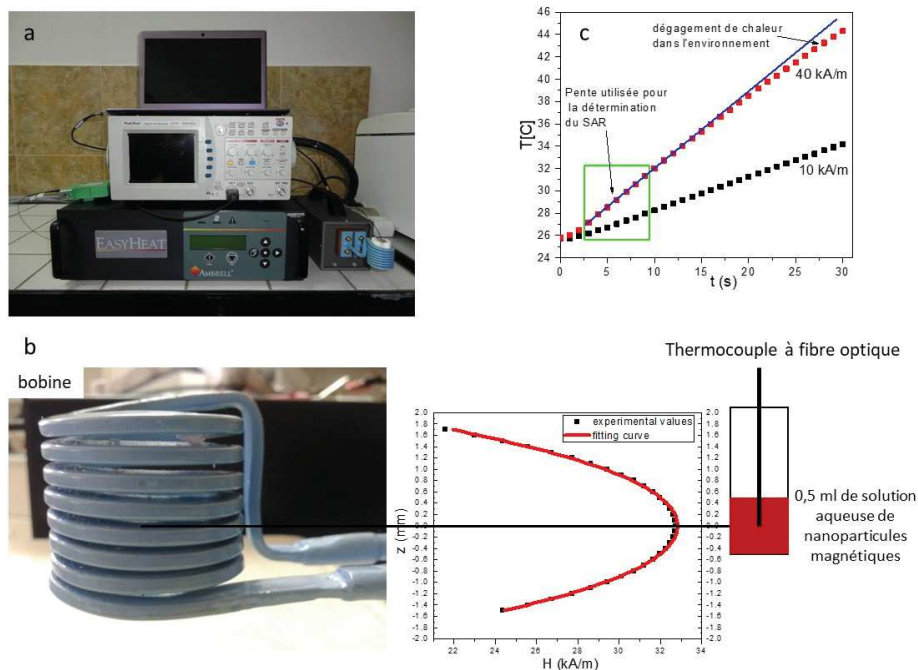


Figure 7 : a) Équipement de mesure de l'hyperthermie magnétique, , (b) Bobine à 8 spires (les valeurs expérimentales et théoriques de l'intensité du champ magnétique le long de l'axe Oz de la bobine sont prélevés au milieu); à droite flaon contenant 0,5 ml de solution aqueuse de nanoparticules, le thermocouple à fibre optique est placé au milieu du volume occupé par la solution des NPs, (c) Les changements des températures typiques enregistrés pour une suspension de nanoparticules magnétique soumises à un champ magnétique alternatif.

Afin de mesurer leurs propriétés hyperthermiques, 0,5 ml de solution aqueuse des nanoparticules magnétiques aux concentrations désirées a été placée dans un flaon à fond rond d'une capacité totale de 2 ml qui a été ensuite positionné dans un tube de plastique situé au centre de la bobine. Afin de préserver un environnement à température constante à l'intérieur de la bobine, le tube de plastique a été entouré par un tuyau de faible diamètre à travers lequel de l'eau circule à la température souhaitée. L'ensemble est bien isolé de la bobine par un support spécial d'isolation thermique.

La température a été mesurée avec un thermocouple à fibre optique couplé à un ordinateur permettant une mesure de la température toutes les secondes. Notez que le thermocouple à fibre optique permet une mesure précise de la température sans être influencé par le champ magnétique. Le thermocouple à fibre optique a été placé à chaque fois au milieu du volume occupé par la solution aqueuse de nanoparticules magnétiques (Figure 7.b). Il a été constaté qu'en cas de placement du thermocouple au bas du volume de la solution, la dépendance temporelle de la température est non linéaire, avec une pente variable qui diminue avec le temps. Si le thermocouple a été placé au centre du volume de la solution, la température dépend linéairement du temps dans les premières dizaines de secondes au moins et à condition

que l'échantillon ne soit pas chauffé à des températures supérieures de 10 K à celles de l'environnement, ces observations étant cohérentes avec celles faites récemment par Wildeboer et al. [8]. Pour ces raisons, nous avons préféré utiliser un temps de mesure plus court, de plusieurs dizaines de secondes, et ne prendre en compte que la partie linéaire de la dépendance temporelle de la température (Figure 7.c) au lieu d'utiliser l'équation de Box-Lucas pour l'ajustement. Tous les échantillons ont été mesurés au moins 3 fois et soumis à une sonication pendant 15 secondes avant la mesure afin d'assurer une dispersion uniforme des particules dans le milieu de suspension.

VII. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission est une technique puissante qui permet d'obtenir plusieurs informations simultanément sur nos échantillons. Tels que la dispersion de la taille des nanoparticules, de la composition chimique ou encore la détermination de la structure cristalline par diffraction des électrons.

Dans cette partie, nous présentons les protocoles de préparation d'échantillons pour l'observation en MET et une description des différents modes utilisés au cours de la thèse pour la caractérisation de nos échantillons.

1. Préparation des échantillons

Pour les poudres, la préparation est simple, une quantité de 1 à 3 mg d'échantillon est dispersé dans un pilulier contenant de l'éthanol. Ensuite, une goutte de cette solution est déposée sur une grille de cuivre de 300 Mesh recouverte d'une membrane de carbone avec des trous. L'analyse est effectuée après l'évaporation de l'éthanol.

La grille est ensuite fixée sur le porte objet standard « single tilt » qui est par la suite introduit dans le microscope (JEOL 2100F LaB6 opérant à 200 kV) pour observations. Pour la détermination de la distribution de taille des différents échantillons, nous effectuons les mesures de diamètres des particules sur un nombre de 200 à 300 particules sans distinction.

Les nanoparticules synthétisées par décomposition thermiques sont déjà en solution dans le chloroforme. Avant le dépôt sur une grille de MET, la solution est diluée plusieurs fois. Dans le cas d'utilisation du mode balayage (STEM), la grille est préalablement nettoyée par plasma Cleaner sous un mélange de plasma d'hydrogène et d'oxygène pendant 30 s afin d'éliminer l'excès de la matière organique et ainsi éviter la contamination.

2. Présentation des différents modes utilisés lors de la caractérisation des nanoparticules par MET

Mode TEM [9] : en mode image, les électrons traversent l'échantillon. Selon l'épaisseur, la densité ou encore la nature chimique locale de cet échantillon, les électrons sont plus ou moins absorbés. On observe ainsi en plaçant une caméra dans le plan image, une image agrandie de la zone soumise au faisceau d'électrons. En haute résolution, on fait interférer un faisceau transmis en ligne directe avec un faisceau diffracté, obtenant ainsi une figure d'interférence ou apparaissent des colonnes atomiques (points blanc, noirs ou entre les deux). Ces images, après traitement, nous permettent tout de même de tirer des informations sur la distribution de taille, la morphologie ainsi que sur l'organisation cristalline. L'observation en microscopie électronique en transmission repose donc sur ces interactions entre l'échantillon et les électrons (Figure 8).

Mode STEM [10] : contrairement au mode TEM, dans l'imagerie STEM la sonde électronique est focalisée sur l'échantillon et l'image est formée en mode balayage (comme dans un MEB). En effet, un faisceau d'électrons est focalisé dans une sonde avec une taille qui peut être inférieure au nanomètre au niveau de la zone étudiée de l'échantillon. L'acquisition d'une image se fait par balayage de la sonde sur la zone d'intérêt point par point et à chaque position de la sonde il y a collection des électrons transmis. Un grand avantage de ce mode d'analyse est la variété d'informations que l'on peut recueillir. Effectivement, on a deux modes d'observation en même temps le champ clair (BF) et le champ sombre annulaire (ADF). Les électrons transmis diffusés élastiquement sont captés par le détecteur BF ainsi que par le détecteur ADF pour ceux diffusés à un angle généralement inférieur à 10 mrad. Par conséquent, le contraste de diffraction (contraste de Bragg) ainsi que le contraste masse-épaisseur sont simultanément observés dans les images STEM. Cependant, le contraste qui résulte principalement de la composition atomique (appelé Z-contraste) est dû à la diffusion de Rutherford. Cette dernière est caractérisée par une grande déviation angulaire supérieur à 50 mrad par rapport à l'axe optique correspondant à l'axe de la colonne du MET. En utilisant un détecteur à grand champ angulaire (HAADF) capable de collecter ces électrons avec cette grande déviation le contraste de masse (Z-contraste) devient le mécanisme dominant dans une image HAADF STEM. Les différents détecteurs sont présentés dans la Figure 9.

Mode diffraction : la diffraction résulte des électrons diffusés élastiquement. Ce mode nous permet d'obtenir l'information sur la structure cristalline de nos échantillons. Ceci grâce au

postulat de la dualité onde corpuscule dans le cas des électrons, qui interagissent fortement avec l'échantillon. Pour des échantillons cristallisés, la diffraction des électrons par les plans réticulaires donne lieu à des taches lumineuses (appelées spot) correspondant à des interférences constructives dans l'espace réciproque. L'espace présent entre ses taches lumineuses est caractéristique des distances interréticulaires présentes dans l'échantillon.

Mode EDXS [11]: La spectroscopie X à dispersion d'énergie (Energy dispersive X-ray spectrometry) permet de connaître la composition chimique et de réaliser des études qualitatives et quantitatives des éléments chimiques présents dans l'échantillon. En effet, lorsque le faisceau d'électrons incident interagit avec l'échantillon, des photons X sont émis et sont caractéristiques des éléments présents. Il faut préciser que les rayons X émis se propagent dans toutes les directions de l'espace. En pratique, seule une fraction de ces rayons X est collectée par le spectromètre, ce qui est principalement dû à un angle de collecte limité et à des difficultés d'insertion d'un détecteur de grande taille dans une colonne à faisceau d'électrons sans affecter les autres performances du microscope. Dans l'analyse des matériaux fragiles composés essentiellement d'éléments légers par EDS, les spectres obtenus peuvent être impactés par la superposition des pics de rayons X de faible énergie avec le bruit électronique du détecteur.

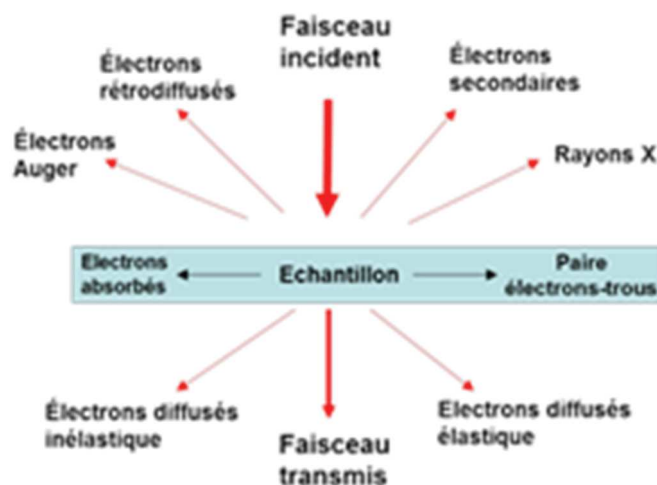


Figure 8 : Rayonnements provoqués par interaction électrons et matière

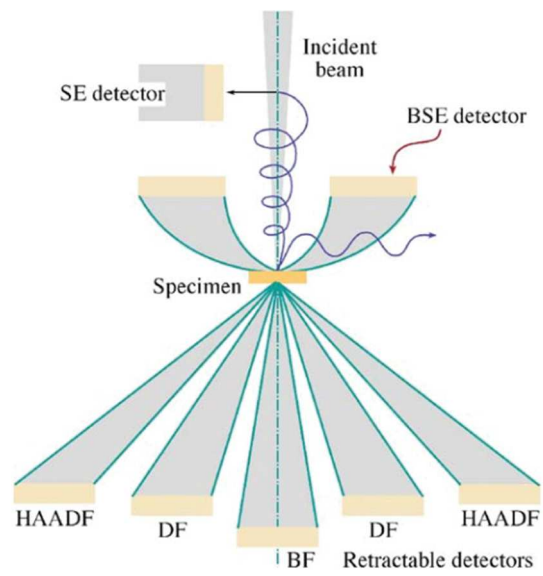


Figure 9 : les différents détecteurs en mode STEM. D'après C. Willimas[7]

Références

- [1] A. L. Patterson, 'The scherrer formula for X-ray particle size determination', *Phys. Rev.*, vol. 56, no. 10, pp. 978–982, 1939.
- [2] J. Rodríguez-Carvajal, 'Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction', *Phys. B Phys. Condens. Matter*, vol. 192, no. 1–2, pp. 55–69, 1993.
- [3] F. Rouessac and A. Rouessac, 'Analyse Chimique Méthodes et techniques instrumentales modernes', *Anal. Chim. Acta*, vol. 281, no. 1, pp. 226–227, 2002.
- [4] B. Cichy, J. Kwiecień, M. Piątkowska, E. Kuzdzał, E. Gibas, and G. Rymarz, 'Polyolefin oxo-degradation accelerators - A new trend to promote environmental protection', *Polish J. Chem. Technol.*, vol. 12, no. 4, pp. 44–52, 2010.
- [5] V. G. Farafonov and V. B. Il'in, 'Rayleigh approximation for light scattering at parallelepipeds', *J. Opt. Technol.*, vol. 81, no. 7, p. 375, 2014.
- [6] X. Fran, W. Zheng, and D. J. Singh, 'Light scattering and surface plasmons on small spherical particles Xiaofeng Fan', *Mater. Sci. Technol.*, pp. 1–37.
- [7] M. ZAHN, *Electromagnetic Field Theory: A Problem Solving Approach*. 2003.
- [8] R. R. Wildeboer, P. Southern, and Q. A. Pankhurst, 'On the reliable measurement of specific absorption rates and intrinsic loss parameters in magnetic hyperthermia materials', *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 49, 2014.
- [9] D. Williams, *Transmission Electron Microscopy*. .
- [10] S. J. Pennycook and P. D. Nellist, 'Scanning Transmission Electron Microscopy', *Sci. Microsc.*, pp. 65–132, 2008.
- [11] B. Jouffrey and É. C. Paris, 'Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) Analyse chimique locale', *Tech. l'ingénieur*, vol. 33, no. 0, pp. 0–8, 2012.

Chapitre III : Synthèse et caractérisation microstructurale et magnétique des nanoparticules de $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ synthétisées par coprécipitation

Chapitre III : Synthèse et caractérisation microstructurale et magnétique des nanoparticules de $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ synthétisées par coprécipitation	75
I. Principe de la synthèse par coprécipitation.....	75
II. Synthèse et caractérisation des nanoparticules de ferrite de zinc ZnFe_2O_4	77
1. Protocol de synthèse.....	77
2. Optimisation des paramètres de synthèse.....	79
2.1. Influence de la température de synthèse	79
2.1.1. Morphologie et taille des nanoparticules	80
2.1.2. Structure cristalline des nanoparticules.....	81
2.2. Influence du pH.....	84
2.2.1. Morphologie et taille des nanoparticules	84
2.2.2. Structure cristallographique des nanoparticules.....	85
2.2.3. Propriétés magnétiques	88
III. Conclusion.....	91
IV. Synthèse et caractérisation microstructurale et magnétique des nanoparticules de magnétite dopé avec du zinc $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0,1, 0,3$ et $0,5$)	91
1. Protocole de synthèse.....	91
2. Propriétés microstructurales.....	92
2.1. Morphologie et taille des NPs	92
2.2. Structure cristalline	94
2.2.1. Diffraction des rayons X et MET-HR.....	94
2.2.2. Composition chimique des nanoparticules de $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0,1, 0,3$ et $0,5$).....	96
3. Propriétés magnétiques	99
3.1. Cycles d'aimantation.....	99
3.2. Aimantation en fonction de la température sous champ statique : courbes ZFC/FC..	103
V. Conclusion.....	104
Références	106

Chapitre III : Synthèse et caractérisation microstructurale et magnétique des nanoparticules de $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ synthétisées par coprécipitation

Dans ce chapitre, nous étudions de nanoparticules de ferrite de zinc (ZnFe_2O_4), de magnétite (Fe_3O_4) et de magnétite dopée avec le zinc ($\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, avec $x = 0,1, 0,3, 0,5$) synthétisées par la méthode de coprécipitation. Il s'agit de la voie de synthèse la plus utilisée et reportée dans la littérature pour synthétiser des nanoparticules d'oxyde et/ou de métal. Dans ce contexte, plusieurs séries de synthèse ont été réalisées afin de trouver les conditions optimales de synthèse et d'obtenir des nanoparticules de compositions souhaitées d'une part, et monodisperses en taille d'autre part. La première partie est consacrée à la synthèse et la caractérisation des nanoparticules de ferrite de zinc (ZnFe_2O_4) pour lesquelles plusieurs paramètres de synthèse ont dû être optimisés pour obtenir les caractéristiques structurales visées. Une attention particulière a été donnée à l'étude de l'effet de la température et du pH. Ces conditions optimales de synthèse ont été utilisées, dans la deuxième partie, pour synthétiser une série de nanoparticules de $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ avec $x = 0, 0,1, 0,3$ et $0,5$. Les propriétés morphologiques, structurales et magnétiques des nanoparticules synthétisées ont été par la suite investiguées.

I. Principe de la synthèse par coprécipitation

La coprécipitation est l'une de méthodes les plus utilisées pour la synthèse d'oxyde de fer magnétique dans un milieu aqueux. Elle a été développée par R. Massart en 1980 [1] et consiste en la précipitation simultanée des ions ferreux et ferriques, dans le cas de la magnétite Fe_3O_4 , dans un milieu aqueux par l'ajout d'une base. Nous avons choisi cette méthode pour les avantages qu'elle présente tels que le coût, la durée de synthèse et en particulier le rendement. La synthèse par coprécipitation se déroule en quatre étapes qui sont expliquées en détails par J. Jolivet [2] dans son livre « De la solution à l'oxyde » en 1994 et décrites par le modèle de V. K. LaMer [3](Figure 1).

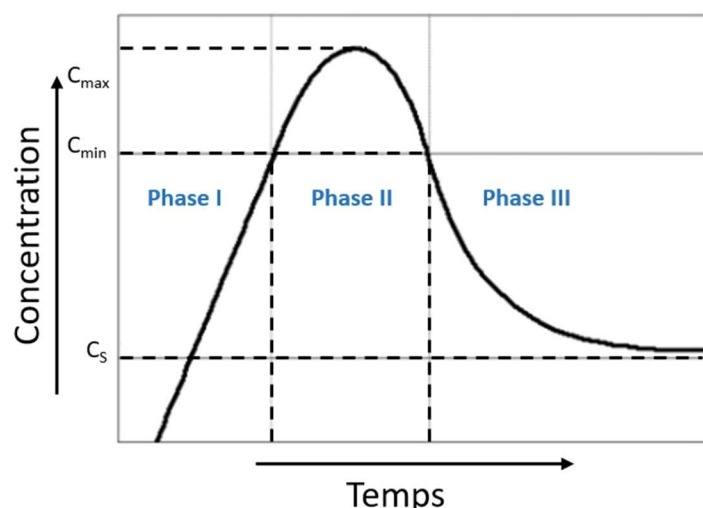


Figure 1 : Modèle de K. LaMer

La première étape est la génération de deux précurseurs de charge nulle $[M(OH)_Z(OH_2)_{N-Z}]^0$ par polycondensation inorganique (zone I, Figure 1); dans le cas des ions ferreux Fe^{2+} et ferriques Fe^{3+} on aura respectivement $[Fe_2(OH)_4(H_2O)_8]^0$ et $[Fe_2(OH)_6(H_2O)_6]^0$. La formation de ces précurseurs varie en fonction du pH, selon l'acidité du milieu.

La deuxième étape est la nucléation ; elle a lieu par condensation des précurseurs de charge nulle lorsque la concentration des précurseurs atteint un seuil critique C_{min} ; à ce moment bien précis, la vitesse de condensation augmente et donne lieu à des nucléi. Les germes ou nucléi qui sont formés la solution (zone II, Figure 1) sont des petites espèces instables qui se dissolvent rapidement tant que la concentration des précurseurs est au voisinage de C_{min} . Ces phénomènes de formation et de redissolution des germes se poursuivent tant que la concentration des précurseurs continue à augmenter. Une fois le seuil critique atteint, la formation des germes stables se produit, qui est accompagnée par une diminution brutale de la concentration en précurseurs. Si la concentration du précurseur atteint à nouveau C_{min} , la formation de nouveaux nucléi est bloquée.

La troisième étape est la croissance des germes qui s'effectue par des réactions d'olation et/ou d'oxolation. Lorsque la concentration est de l'ordre de C_{min} , la vitesse de nucléation est faible, ce qui provoque une condensation des précurseurs à la surface des germes existants dans le milieu. La croissance a lieu tant que la concentration en précurseurs n'atteignent pas la saturation de la solution C_s (zone III, Figure 1). Les étapes de nucléation et de croissance se déroulent simultanément ou se chevauchent, une séparation nette entre les deux phases conduit à l'obtention des nanoparticules de taille homogène. Il est nécessaire que l'étape de nucléation soit courte et que la concentration en précurseur atteigne la concentration critique C_{min} le plus

rapidement possible, afin que les germes stables croissent pour donner lieu à des particules avec une distribution en taille étroite.

La quatrième étape est le vieillissement ; il s'agit de l'étape la plus importante car elle donne les caractéristiques finales des particules et peut entraîner une modification de structure cristalline, de forme et même une recristallisation des particules faiblement cristallisées. L'augmentation de la taille des particules peut se produire à travers le murissement d'Ostwald [4], [5] en raison de la grande solubilité des petites particules dans la solution et des phénomènes de surface associés ; ces petites particules peuvent se redissoudre en permettant aux grandes particules de croître encore plus.

II. Synthèse et caractérisation des nanoparticules de ferrite de zinc ZnFe_2O_4

1. Protocol de synthèse

Dans un premier temps, nous nous sommes inspirés des travaux de R. Massart et al, qui ont obtenu des nanoparticules d'oxyde de fer par la précipitation d'une solution de sels de fer divalents et trivalents en présence d'une base organique de tetraméthyleammonium qui joue le rôle d'agent de précipitation.[1] Nous avons modifié leurs conditions expérimentales en changeant la base et le milieu dans lequel les précurseurs sont solubilisés, l'objectif étant de mettre au point un protocole de synthèse qui permet d'obtenir des nanoparticules de ZnFe_2O_4 , de taille et de forme homogène.

Les précurseurs utilisés sont à base de chlorure de fer III hexahydraté ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et de chlorure de zinc (ZnCl_2). L'agent responsable de la coprécipitation est l'hydroxyde de sodium NaOH. La réaction chimique est la suivante :



Le protocole que nous avons utilisé est résumé ci-dessous :

- Deux solutions distinctes de Fe^{3+} et Zn^{2+} ont été préparées par solubilisation de 3,6 g et 0,816 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et ZnCl_2 , chacune dans 30 ml d'eau distillée.
- Une troisième solution d'hydroxyde de sodium de concentration 0,5 M a été ensuite préparée par solubilisation de 2 g de NaOH dans 100 ml.
- Les deux premières solutions ont été mélangées dans un ballon tricol de 250 ml.
- L'étape d'homogénéisation a été faite par agitation à une température de 50 °C dans un montage à reflux.

- Au bout de 30 min, la solution d'hydroxyde sodium a été ajoutée goutte à goutte (à l'aide d'une ampoule de coulée Rodaviss de 100ml) jusqu'à atteindre la valeur de pH souhaitée (9, 10, 11 ou 12).
- La durée d'ajout de l'agent de précipitation a été de 40 – 60 min. Au bout de ce temps, un précipité de couleur marron a été formé. Cette couleur témoigne de la formation de la phase de ferrite de zinc.
- Le milieu réactionnel a été maintenu sous agitation pendant 2 h à une température fixée (50, 60, 70 et 80 °C). La Figure 2 présente un schéma du montage de la synthèse par coprécipitation.
- A la fin de la réaction, les nanoparticules ont été récupérées par centrifugation et lavées plusieurs fois avec l'eau distillée. Le but de cette étape de lavage est d'éliminer l'excès de base dans le milieu, étape arrêtée une fois que le pH devient neutre.
- La poudre marronne a été séchée à l'étuve à une température 100°C pendant 24 h et calcinée sous air à une température de 500 °C pendant 6 h. (voir les courbes d'ATG)
Les nanoparticules sont conservées sous forme de poudre pour les étapes de caractérisation.

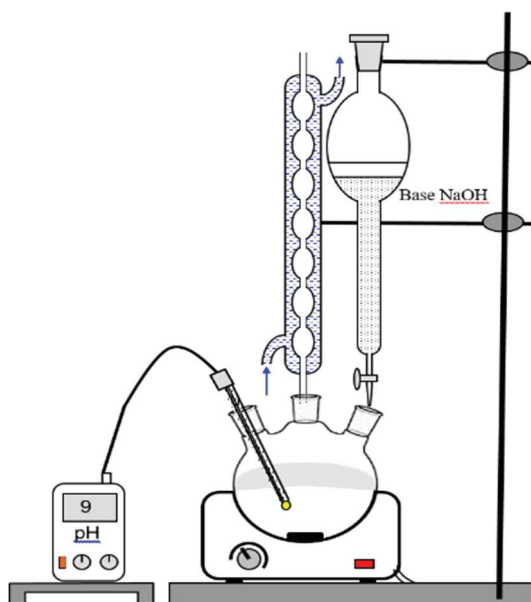


Figure 2 : Schéma représentatif du montage de la synthèse par coprécipitation

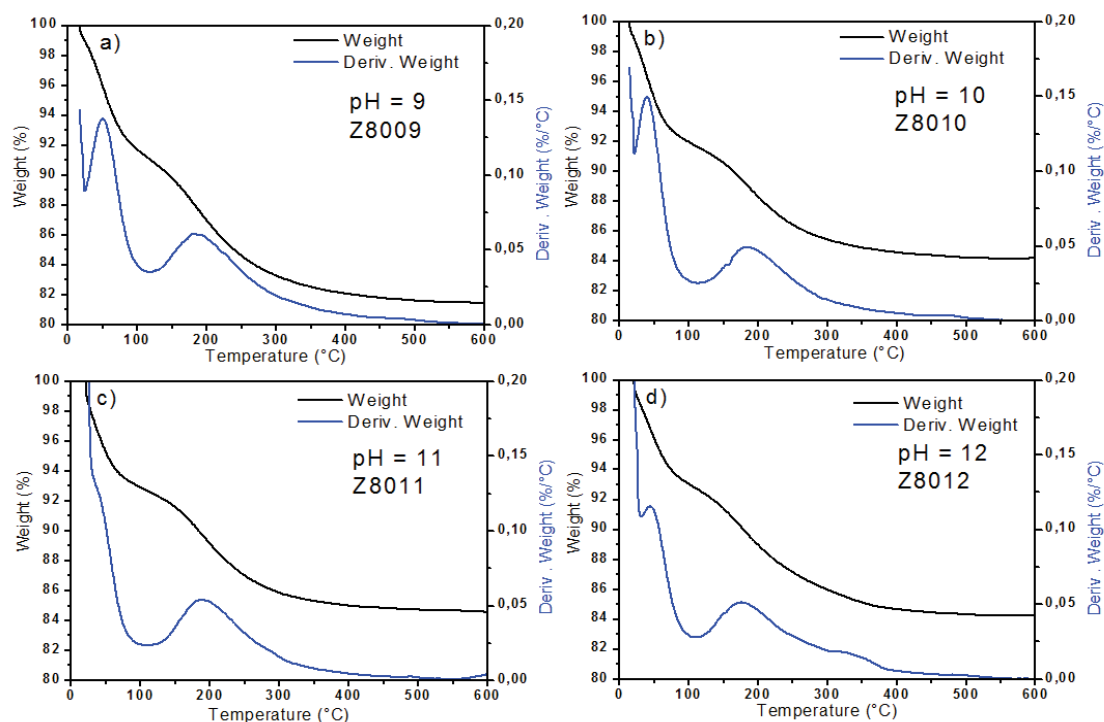


Figure 3 : Courbes d'analyse thermogravimétrique des poudres de ferrite de zinc préparées par coprécipitation à 80 °C et pH variable.

Les analyses (ATG) ont été réalisées sous air avec une vitesse de montée en température de 10°C/min jusqu'à 600 °C (Figure 3). Les courbes traduisent une perte de masse de 18 wt% pour l'échantillon préparé à un pH égal à 9 et de 16 wt% pour les échantillons préparés à des pH de 10, 11 et 12. Ces pertes de masse correspondent à deux températures différentes : une première à environ 70 °C et un deuxième vers 200 °C et qui peuvent être attribuées à l'élimination de l'eau physisorbé dans la poudre. [6], [7] Après 500°C, aucune perte de masse n'est observée. Sur la base de ces résultats, les échantillons sont ensuite calcinés sous air à 500 °C pendant 6 h.

2. Optimisation des paramètres de synthèse

2.1. Influence de la température de synthèse

Afin d'étudier l'influence de la température lors de la synthèse par co-précipitation, quatre valeurs de température ont été considérées : 50, 60, 70 et 80 °C. Nous avons choisi le pH 12 en utilisant l'hydroxyde de sodium NaOH comme base. Le protocole de synthèse reste le même (les autres paramètres ont été fixés comme décrit dans le paragraphe II.1), le seul paramètre qui a changé pour cette étude est la température de synthèse. Les échantillons synthétisés à une température de 50, 60, 70 et 80 °C sont nommés ainsi Z5012, Z6012, Z7012 et Z8012, respectivement.

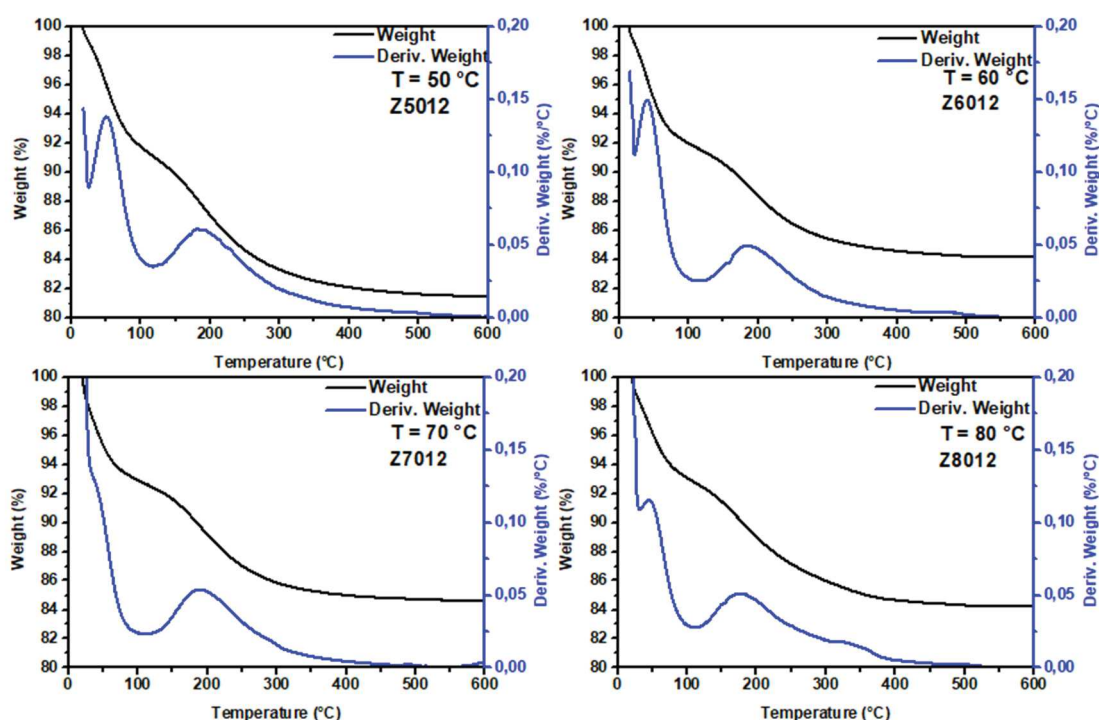


Figure 4 : Courbes d'analyse thermogravimétrique des poudres de ferrite de zinc préparées par coprécipitation à température variable allant de 50°C à 80°C avec un pH de 12

Les quatre échantillons ainsi synthétisés sont séchés et caractérisés par analyse thermogravimétrique (ATG) pour déterminer la température de calcination et les éventuelles pertes de masses due aux impuretés. La Figure 4 présente les pertes de masse (entre 15 et 19 wt%) des échantillons synthétisés à des températures allant de 50 °C à 80 °C, permettant de déduire une température de calcination de 500°C.

2.1.1. Morphologie et taille des nanoparticules

Les images MET des quatre échantillons synthétisés à différentes températures sont présentés dans la Figure 5. Les nanoparticules synthétisées à des températures de 50 °C, 60°C, 70 °C et 80 °C présentent des tailles moyennes de $9,4 \pm 1,3$ nm, $10 \pm 1,5$ nm et $26 \pm 4,1$ nm et $33,3 \pm 4,2$ nm, respectivement avec des formes quasi-sphérique et/ou légèrement allongées. Il est à noter que les particules issues de ces échantillons ont tendance à s'agréger. Quand la température de synthèse est de 60°C (Figure 5b), la taille moyenne des particules augmente légèrement pour atteindre $10 \pm 1,5$ nm et la morphologie est plutôt sphérique. Lorsque la température passe à 70°C les nanoparticules sont majoritairement sphériques avec l'existence toutefois des particules facettées, la taille moyenne des nanoparticules étant $26 \pm 4,1$ nm. Finalement, les NPs synthétisées à 80°C présentent une forme quasi-sphérique avec une taille

moyenne de $33 \pm 4,16$ nm. Pour les différents échantillons, la distribution de tailles des NPs de ZnFe_2O_4 est relativement étroite (écart type inférieur à 4 nm).

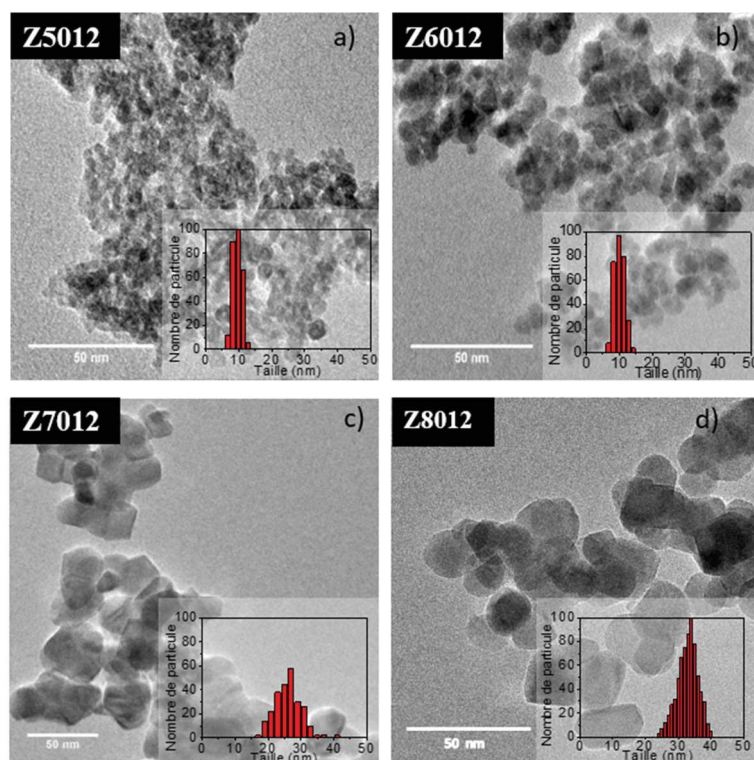


Figure 5 : (a-d) Images MET des nanoparticules préparées par coprécipitation à un pH de 12 et à températures de 50, 60, 70 et 80 °C.

L'augmentation de taille des nanoparticules en fonction de la température de synthèse peut être expliquée par une étape de croissance plus avancée. En effet, une température plus élevée va augmenter la cinétique de décomposition des précurseurs et accélérer le mécanisme de germination i.e la concentration critique de formation de germes stables est atteinte rapidement. Ainsi, l'étape de croissance se déroule sur une durée plus étendue permettant d'avoir des nanoparticules de tailles plus importantes.

2.1.2. Structure cristalline des nanoparticules

2.1.2.1. Imagerie à haute résolution MET-HR

La Figure 6 présente les images à résolution atomique des nanoparticules synthétisées à différentes températures. Les particules sont bien cristallisées sur la totalité de leur volume, les distances mesurées entre les plans atomiques depuis les clichés étant proches de 0,29 nm qui est la distance correspondant à la famille des plans (220) de la structure spinelle. La microscopie électronique à haute résolution montre donc la formation d'une structure cristalline

spinelle bien cristallisée de ferrite de zinc pour l'ensemble des échantillons synthétisés à différentes températures.

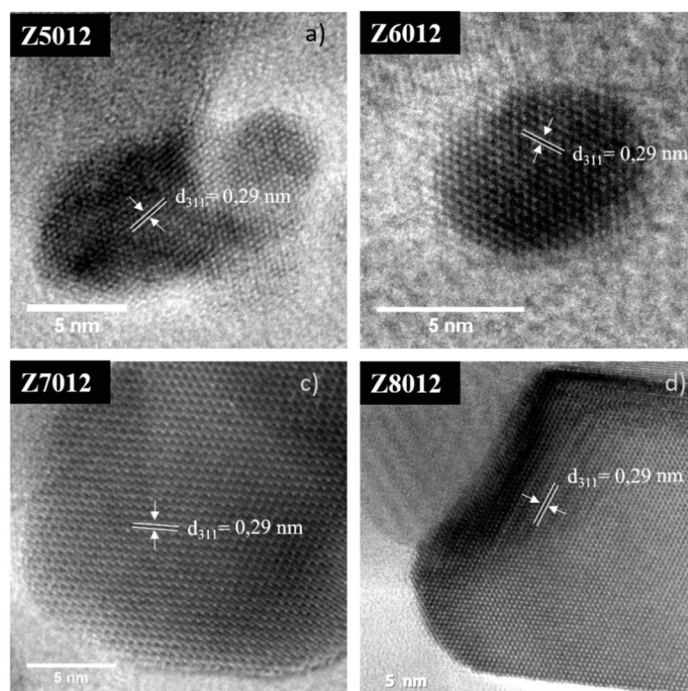


Figure 6 : (a-d) Images MET à haute résolution des nanoparticules préparées par coprécipitation à une température de 50 °C, 60 °C, 70 °C et 80 °C et à un pH de 12.

2.1.2.2. Diffraction des rayons X

Les échantillons ont été ensuite caractérisés par diffraction des rayons X entre 25 ° et 70 ° (en géométrie 2 θ). La Figure 7 montre les diffractogrammes enregistrés pour les quatre échantillons.

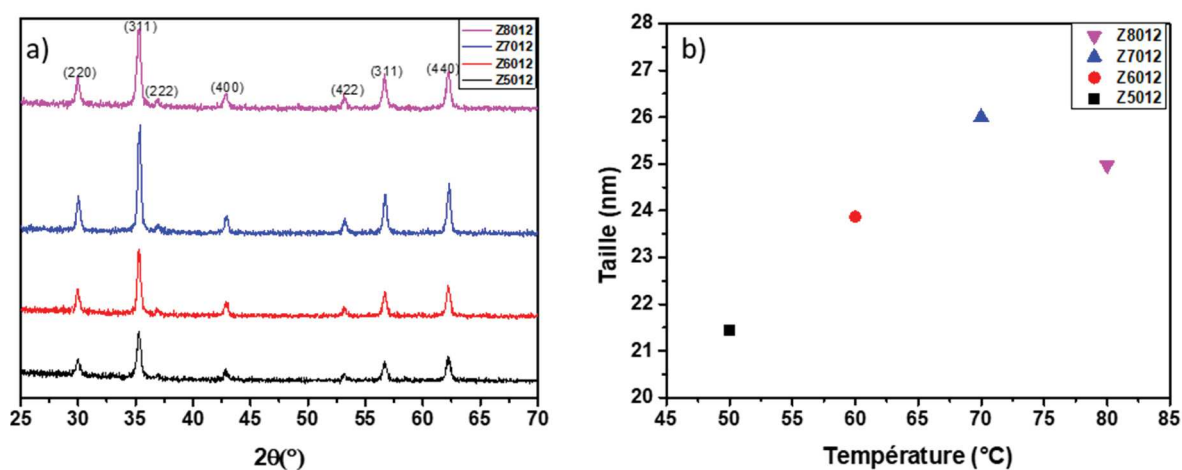


Figure 7 : a) Diffractogrammes X des nanoparticules synthétisées à différentes températures et à un pH de 12 ; b) Taille moyenne des particules en fonction de la température de synthèse déterminée à partir de ces diffractogrammes.

Les valeurs du paramètre de maille et de la taille moyenne des cristallites (domaines diffractants) obtenue par la relation de Debye-Sherrer en considérant la raie (311) sont présentés dans le Tableau 1. Pour les différents échantillons, toutes les raies de diffraction observées sont attribuées à la phase spinelle de la ferrite de zinc (structure cubique à faces centrées, groupe d'espace « Fd3m », Fiche JCPDS n°22-1012), aucune phase secondaire n'étant pas observée.

Tableau 1 : Taille des particules synthétisées à des températures allant de 50 °C à 80 °C avec un pH de 12 (D_{311} est la taille moyenne de cristallite calculée à partir des diffractogrammes)

Echantillons	Température (°C)	a (Å)	D_{311} (nm)	D_{TEM} (nm)
Z5012	50	8,429	21,43 ± 2	9,4 ± 1,31
Z6012	60	8,425	23,87 ± 2	10,1 ± 1,55
Z7012	70	8,420	26,00 ± 2	26,2 ± 4,13
Z8012	80	8,417	25,97 ± 2	33,3 ± 4,16

Notons que le paramètre de maille calculé est inférieur à celui reporté dans la littérature pour la ferrite de zinc (8,441 Å, Fichier JCPDS n°22-1012). En effet, le paramètre de maille théorique de 8,441 Å est mesuré dans le cas où les ions Zn^{2+} sont localisées préférentiellement dans les sites tétraédriques de la structure spinelle. [8], [9] Il a été reporté qu'une diminution de la valeur de ce paramètre de maille est souvent observé en cas de l'augmentation du taux d'inversion de ces ions entre les deux types de sites c.à.d la localisation des ions Zn^{2+} dans les sites octaédriques. [10], [11]

La variation de la taille des cristallites des particules synthétisées à différentes températures est représentée dans la Figure 7.b. Pour les deux échantillons synthétisés à 50°C et 60°C, on remarque que les tailles des cristallites déterminées par DRX sont plus grandes que celles obtenues par TEM. Ceci peut être dû à l'agrégation importante des particules (voir Figure 5a-b) et que les tailles données prennent en considération des petits agrégats. Pour l'échantillon synthétisé à 70°C, les tailles des particules déterminées par DRX et par MET sont proches avec une valeur autour de 26 nm. Pour les NPs obtenues à 80°C, la taille déterminée par DRX est relativement plus petite que celle déterminée par TEM. Il est à noter, ici, que les tailles mesurées par MET sont déterminées à travers des statistiques réalisées sur environ 300-400 particules représentatives de l'échantillon.

2.2. Influence du pH

Afin d'étudier l'influence du pH lors de la synthèse par co-précipitation, quatre valeurs du pH de la solution ont été considérées à une température fixe de 80 °C. Des échantillons ont été synthétisés à un pH de 9, 10, 11 et 12 et sont nommés ainsi Z8009, Z8010, Z8011 et Z8012, respectivement.

2.2.1. Morphologie et taille des nanoparticules

La taille et la morphologie des nanoparticules issues de 4 échantillons ont été étudiées par microscopie électronique en transmission (MET). La Figure 8 présente des images représentatives obtenues pour l'ensemble des échantillons. De même, des statistiques réalisées sur environ 400 NPs ont permis de déterminer la distribution des tailles des NPs (Figure 8, en insert). Les tailles moyennes mesurées pour les quatre échantillons par MET sont présentées dans le Tableau 2.

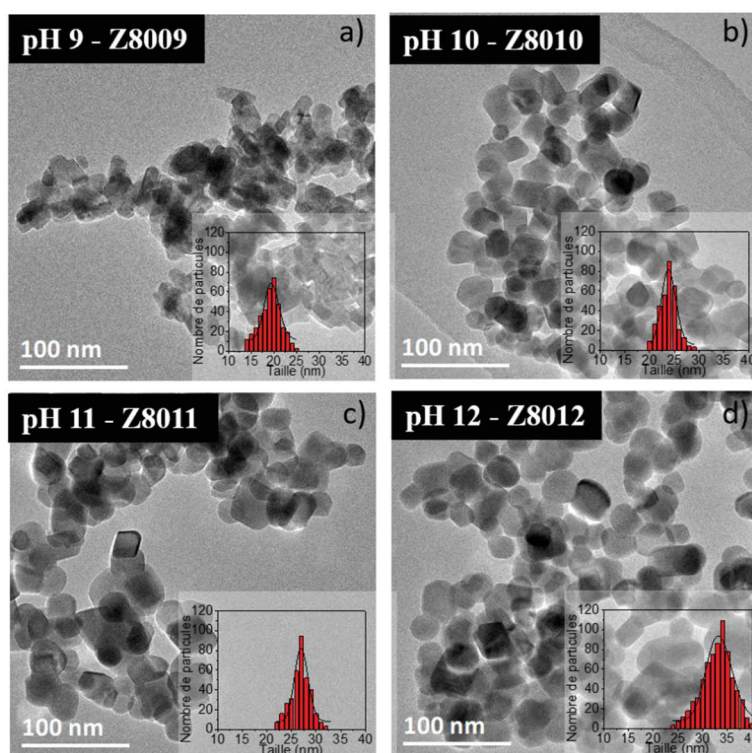


Figure 8 : (a-d) Images MET des nanoparticules préparées par coprécipitation à une température de 80 °C et pH variable (9, 10, 11, 12). (En insert, les distributions en tailles correspondantes sont présentées)

L'ensemble des images MET montre que les NPs issues de 4 échantillons présentent des tailles relativement homogènes avec des morphologies plus ou moins sphériques et/ou facettées. Des tailles de 15,4 nm, 18,9 nm, 21,1 nm et 24,9 nm ont été mesurées pour les

échantillons Z8009, Z8010, Z8011 et Z8012, respectivement. Les nanoparticules Z8009 synthétisées par coprécipitation à une température de 80 °C et à pH de 9 ont une taille moyenne de $19,5 \pm 4,2$ nm, des formes plutôt « allongées » et sont plus agrégées. Quand le pH du milieu augmente (pH = 10), la taille moyenne des particules augmente pour atteindre $23,8 \pm 6,7$ nm et les nanoparticules ont une forme entre « quasi-sphérique » et « allongée ». Lorsque le pH passe à 11 (échantillon Z8011), les nanoparticules deviennent majoritairement sphériques avec un diamètre moyen de $27 \pm 4,2$ nm. Finalement, pour le pH le plus grand (valeur 12, pour l'échantillon Z8012), les NPs gardent toujours la forme sphérique avec une taille moyenne de $33,3 \pm 4,2$ nm. La distribution en tailles des différentes NPs de ZnFe_2O_4 obtenues dans notre cas est relativement étroite comparée aux nanoparticules généralement synthétisées par la méthode coprécipitation.

Tableau 2 : Taille des particules synthétisées en considérant des valeurs de pH allant de 9 à 12 à une température de 80°C déterminées à partir des images MET.

Echantillon	pH	D_{TEM} (nm)
Z8009	9	$19,5 \pm 4,2$
Z8010	10	$23,8 \pm 6,7$
Z8011	11	$27,0 \pm 4,2$
Z8012	12	$33,3 \pm 4,2$

En effet, l'augmentation de la valeur de pH permet une précipitation plus importante à travers la formation et la condensation d'une quantité plus grande de précurseur. Ceci se traduit par une courte étape de germination car la concentration critique de formation des germes stables est rapidement atteinte. L'excès de précurseur ainsi formé sert pour l'étape de croissance. Après la germination et/ou au début de la phase de croissance, les petites particules sont plutôt facettées ; mais au cours de la phase de croissance (plus avancée pour les pH plus importants), la morphologie des particules tend vers la morphologie sphérique présentant l'énergie de surface la plus faible.

2.2.2. Structure cristallographique des nanoparticules

2.2.2.1. Analyse structurale par microscopie à haute résolution (MET-HR)

Pour remonter à la structure cristalline, nous avons analysé par microscopie électronique à haute résolution (MET-HR) les échantillons synthétisés avec un pH variable de 9 à 12 (Figure 9). Les particules sont bien cristallisées sur la totalité de leur volume ; de même, les distances

inter-réticulaires mesurées correspondent à celles de la structure spinelle (voir clichés FFT, en insert).

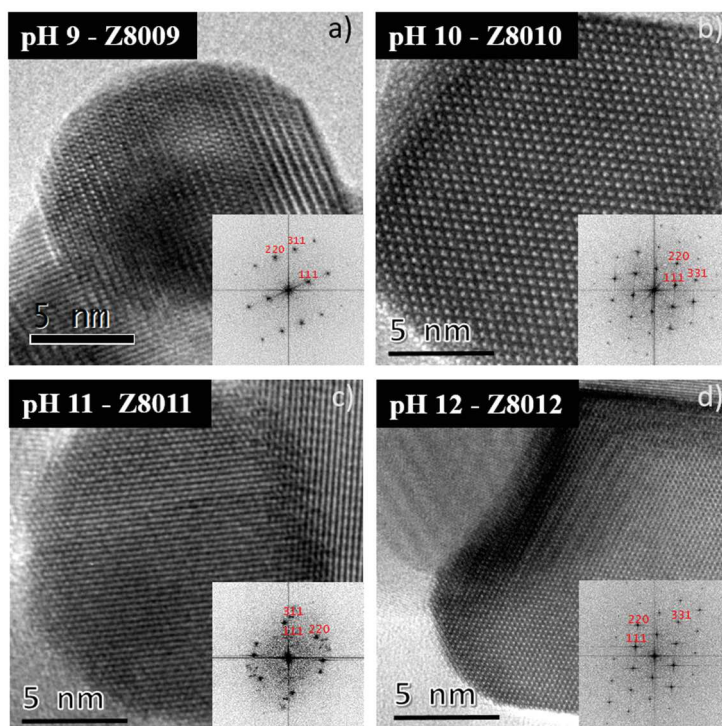


Figure 9 : (a-d) Images MET à haute résolution des nanoparticules préparées par coprécipitation à une température de 80 °C avec des pH allant de 9 à 12 ; l'insert présente à chaque fois, pour chaque image, la Transformée de Fourier correspondante.

2.2.2.2. Analyse structurale par diffraction des rayons X

Les échantillons calcinés ont été ensuite caractérisés par diffraction des rayons X afin de déterminer la phase cristalline, le paramètre de maille « moyen » et la taille des cristallites des nanoparticules synthétisées.

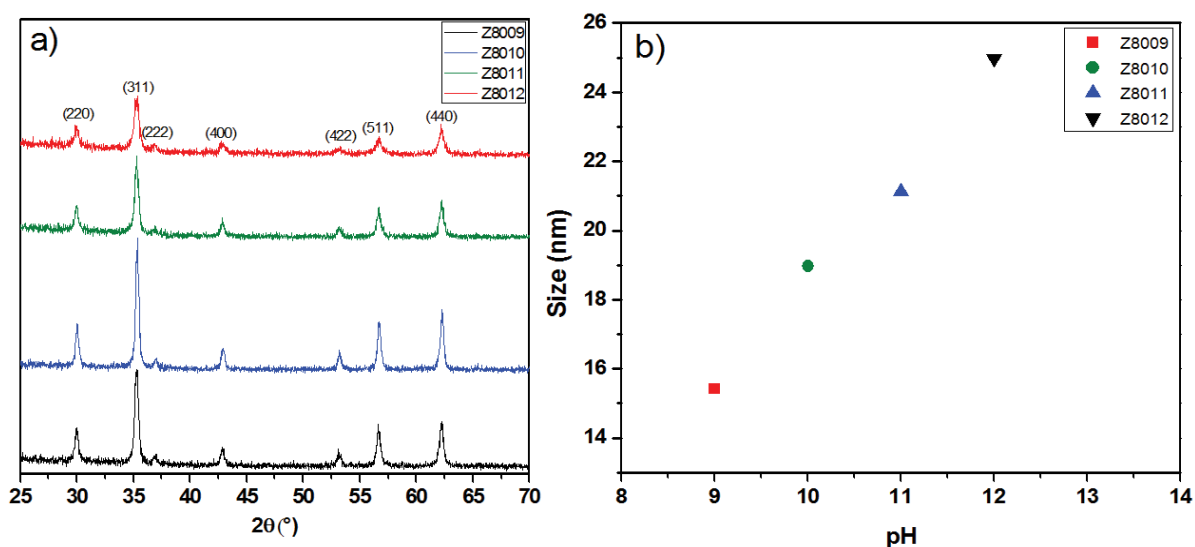


Figure 10 : a) Diffractogrammes des rayons X des nanoparticules synthétisées à des pH de 9, 10, 11 et 12. b) variation de la taille des particules en fonction de la valeur du pH.

La Figure 10 montre les diffractogrammes enregistrés entre 25° et 70° (en géométrie 2θ) pour les quatre échantillons. Toutes les raies de diffraction peuvent être attribuées à la phase spinelle de la ferrite de zinc (Fiche JCPDS n°22-1012) ; aucune phase secondaire n'est donc pas présente. Le Tableau 3 résume, pour les quatre échantillons, les valeurs des paramètres de maille et des tailles des cristallites calculées par la relation de Debye-Scherrer en utilisant la raie (311), selon le protocole mentionné dans le chapitre II partie I.3.

Tableau 3 : Influence du pH de la solution de synthèse sur le paramètre de maille et sur la taille des particules synthétisées par coprécipitation à une température de 80°C

Echantillon	pH	a (nm)	D_{311} (nm)
Z8009	9	0,8432	15,4
Z8010	10	0,8428	19,0
Z8011	11	0,8430	21,1
Z8012	12	0,8417	25,0

Pour les quatre échantillons analysés, correspondant aux différentes valeurs du pH, le paramètre de maille calculé est légèrement inférieur à la valeur théorique de la ferrite de zinc (qui est de 0,8441 nm, JCPDS n°22-1012). Ceci a été observé, également, dans la littérature et peut être expliqué par la distribution de cations métalliques de Fe^{3+} et Zn^{2+} dans la structure de type spinelle [12]. Comme discuté dans le paragraphe II.2.1.2, le paramètre de maille peut varier suite à la distribution des cations Zn^{2+} et Fe^{3+} qui ont respectivement, un rayon ionique de 0,074 nm et 0,06 nm, entre les sites tétraédriques et octaédriques de la structure spinelle [13]. Il faut

également mentionner que le paramètre de maille calculé en utilisant la loi de Bragg est inférieur au paramètre de maille des fiches JCDPS, cette différence étant également due aux distributions des cations entre les sites de la structure spinelle.[14]

La taille des cristallites a été déterminée à partir de la raie la plus intense (311) en utilisant la relation de Debye Scherrer. La variation de cette taille moyenne en fonction de la valeur de pH est présentée dans la Figure 10.b. Ces résultats confirment bien les tailles de particules obtenues par MET et montrent qu'il s'agit bien des nanoparticules qui présentent un seul domaine cristallin. L'augmentation de la taille des particules confirme bien qu'en augmentant la valeur du pH de synthèse (de 9 à 12), l'étape de croissance est plus favorisée grâce à une étape de précipitation plus importante des précurseurs métalliques.

2.2.3. Propriétés magnétiques

2.2.3.1. Cycles d'aimantation

Afin d'investiguer l'effet de la taille et/ou de la valeur du pH de synthèse sur les propriétés magnétiques des nanoparticules, les deux échantillons synthétisés à des valeurs de pH de 9 (Z8009) et 12 (Z8012), ont été analysés. Une première analyse s'est proposée d'étudier l'aimantation à une température donnée (5 K et 300 K) en fonction du champ magnétique appliqué entre +6 T et -6 T. Une deuxième analyse a consisté à enregistrer la variation de l'aimantation en fonction de la température (entre 5 K et 300 K) sous un champ magnétique statique de 75 Oe après un refroidissement sous ou sans un champ magnétique (ZFC/FC: Zéro Field Cool/ Field Cool). Plus de détails sur la signification de ces courbes sont données dans le chapitre expérimentation, partie V.2.

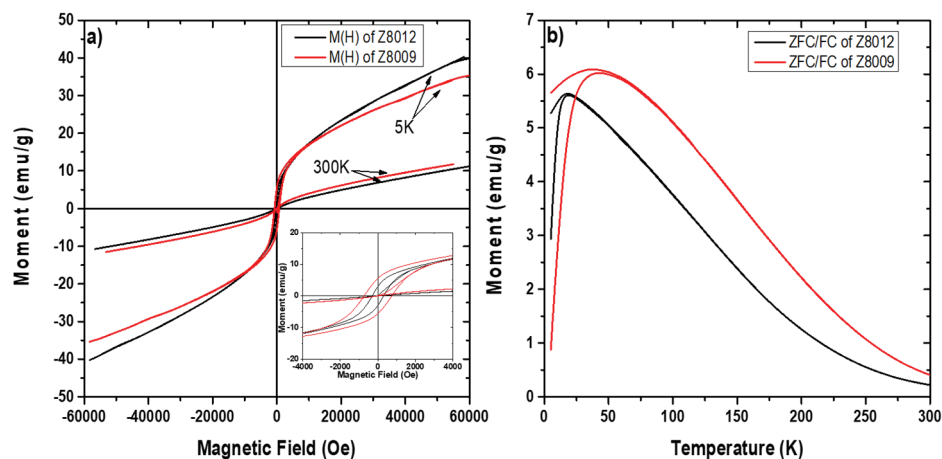


Figure 11 : a) Cycles d'aimantation obtenus à partir des NPs synthétisées par coprécipitation à 80 °C pour un pH de 9 (en rouge) et de 12 (en noir), b) Courbes ZFC/FC correspondantes.

La Figure 11.a. donne l'évolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué pour les deux échantillons considérés, Z8009 et Z8012. Les cycles ont été enregistrés à 300 K et à 5 K. Les valeurs de l'aimantation sont données avec comme unité « emu/g » déduites à partir des courbes et des masses des échantillons utilisés. A 5 K les deux échantillons montrent un comportement ferromagnétique avec un cycle d'hystérèse ouvert (voir la zone agrandie à l'origine des courbes introduite comme insert dans la Figure 11.a). Comme on peut le constater, l'aimantation des deux échantillons ne sature pas même lorsque le champ atteint les 60 kOe. Afin de comparer les deux échantillons, nous avons considéré les valeurs d'aimantation maximale mesurées à 60 kOe qui sont de 41 et 36 emu/g pour les échantillons avec un pH de 12 et 9, respectivement. La différence entre les deux valeurs de l'aimantation peut être expliquée par la variation du rapport surface/volume des nanoparticules magnétiques de deux échantillons : les particules plus petites de l'échantillon Z8009 présentent plus de surface et par la suite plus des effets de surface, en particulier la présence d'une couche « cantée » à la surface des nanoparticules comme cela a été souvent reporté dans la littérature (voir le chapitre I). Ce « canting » de spin peut provenir : (1) d'un désordre chimique interne modifiant ainsi le schéma des interactions entre les porteurs de moments magnétiques et/ou (2) des distorsions structurales provoquées par la rupture de symétrie cristalline et qui peut entraîner une diminution de l'aimantation. [15], [16] Les valeurs du champ coercitif H_c , de l'aimantation rémanente M_r et de l'aimantation maximale M_{max} calculées à partir des courbes d'aimantation sont résumées dans le Tableau 4. Les champs coercitifs H_c des NPs synthétisées à des pH de 9 et 12 sont respectivement 739 Oe et 300 Oe. Ces valeurs ne semblent pas en accord avec le fait que les particules de plus grande taille présentent une anisotropie magnétocristalline plus importante, comme souvent reporté dans la littérature [17]. Dans notre

cas, la valeur plus grande du champ coercitif, mesurée pour l'échantillon Z8009, peut résulter de la contribution à l'anisotropie induite par la présence des interactions dipolaires suite à l'agrégation plus importante des particules (voir la Figure 8.a). Les travaux de Gamarra *et al.* ont étudié l'effet des interactions entre les particules sur la constante d'anisotropie. Ils ont observé une augmentation de l'anisotropie pour les nanoparticules présentant plus des interactions d'échange ou des interactions dipolaires.[18]

Tableau 4 : Relation entre le pH de synthèse, la taille des particules mesurée par TEM D_{TEM} , la température de mesure T, le champs coercitif H_c , l'aimantation maximale M_{max} , l'aimantation rémanente M_r , la température de blocage T_B et la constante d'anisotropie K.

Echantillon	pH	Taille des particules D_{TEM} (nm)	T (K)	H_c (Oe)	M_{max} (emu/g)	M_r (emu/g)	T_B (K)	$K \times 10^5$ (ergs/cm ³)
Z8009	9	19,5 ± 4,25	5	739	35	5	42	0,43
			300	0	12,2	0		
Z8012	12	33,3 ± 4,16	5	300	41	3	20	0,037
			300	0	11	0		

A 300 K, l'aimantation rémanente et le champ coercitif sont nulles indiquant un comportement superparamagnétique avec un cycle d'hystérésis fermé pour les deux échantillons. Les valeurs d'aimantation maximale mesurées sont de 12 emu/g et 11 emu/g pour les échantillons Z8009 et Z8012, respectivement.

2.2.3.2. Aimantation en fonction de la température sous champ statique : courbe ZFC/FC

Nous avons procédé par la suite à une autre caractérisation magnétique qui consiste à enregistrer la variation d'aimantation en fonction de la température sous champ magnétique statique (les courbes « ZFC/FC » introduites dans la section II.2.1.3). Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 6.b. A partir d'une telle courbe, nous pouvons déterminer le maximum de la courbe ZFC qui est souvent assimilé à la température de blocage T_B caractérisant la transition entre la phase ferromagnétique et la phase superparamagnétique. Les valeurs de T_B sont d'environ 42 K et 20 K pour les échantillons synthétisés à pH 9 et 12, respectivement. Au-delà de cette température les courbes à ZFC rejoignent les courbes FC et l'aimantation diminue pour atteindre des valeurs très faibles à hautes températures. Le fait que la valeur de T_B pour

l'échantillon Z8009 soit plus importante que celle de l'échantillon Z8012, malgré la taille plus importante des particules de ce dernier, est en cohérence avec les valeurs du champ coercitif et s'explique dans la littérature par l'existence d'une forte interaction dipole-dipole entre les particules (processus d'agrégation).[19], [20] En effet, ce type d'interaction introduit une barrière d'énergie additionnelle et le besoin de fournir une énergie thermique plus importante pour débloquent le moment magnétique, ce qui se traduit par l'augmentation de la température de blocage. Les valeurs de la constante d'anisotropie sont reportées dans le Tableau 4. Les NPs synthétisées à pH 9 présentent une forte anisotropie, ce qui peut être effectivement associée à leur forte agrégation et aussi probablement à leurs formes polyédriques, qui sont plus anisotropes comparées aux particules de forme plutôt sphérique de l'échantillon obtenu avec un pH de 12.

III. Conclusion

La méthode de coprécipitation employée dans cette partie nous a permis de synthétiser des nanoparticules de ferrite de zinc avec des tailles moyennes entre 9 et 34 nm. Nous avons modifié dans un premier temps la température de synthèse pour obtenir des nanoparticules de forme « quasi-sphérique » dont la tendance d'agglomération diminue avec l'augmentation de la température de synthèse. Ensuite, nous avons modifié le pH de synthèse, ce qui nous a permis d'observer que la taille des particules augmente avec le pH de synthèse. D'après cette étude, l'échantillon synthétisé à 80°C avec un pH de 12 reste le plus intéressant en termes d'homogénéité de la forme et de la distribution en taille. Après cette étape d'optimisation des paramètres de synthèse, toutes les synthèses réalisées et présentées par la suite utiliseront ces mêmes conditions.

IV. Synthèse et caractérisation microstructurale et magnétique des nanoparticules de magnétite dopé avec du zinc $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x = 0, 0,1, 0,3$ et $0,5$)

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence du dopage sur les propriétés microstructurales et magnétiques des nanoparticules $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0, 0,1, 0,3$ et $0,5$) en utilisant différentes approches et techniques de caractérisation.

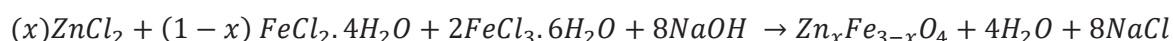
1. Protocole de synthèse

Le protocole de synthèse reste semblable à celui du paragraphe II.1. Pour synthétiser la magnétite ($x=0$), on utilisera deux précurseurs de fer le chlorure de fer III hexahydraté $FeCl_3.6H_2O$ et le chlorure de fer II tétrahydraté ($FeCl_2.4H_2O$). Pour le dopage, on ajoutera le

précurseur de chlorure de zinc (ZnCl_2) avec les rapports molaires adéquats. L'équation de la réaction correspondant à la formation des nanoparticules dans le cas de la magnétite est la suivante :



Selon le protocole précédent, les solutions des précurseurs sont préparées par la dissolution de chlorures, chacune dans 30 ml d'eau distillée. Les deux solutions sont mélangées dans un ballon tricol de 250 ml avec une vitesse d'agitation faible à une température de 50°C dans un bain marie d'huile. Pour la synthèse de la magnétite il est préférable de travailler sous bullage de diazote afin d'éviter l'oxydation. Pour procéder à la germination des particules, la solution d'hydroxyde de sodium de concentration de 0,5 M est ajoutée à la solution principale à l'aide d'une ampoule de coulée Rodavisse. La température de synthèse est maintenue à 80 °C. Lorsque la solution de la base est ajoutée entièrement, la solution passe de la couleur jaune vers le noir ce qui indique la formation des nanoparticules de magnétite. Les nanoparticules sont récupérées du ballon et lavées par décantation magnétique, l'étape de lavage étant répétée à plusieurs reprises afin d'éliminer l'excès de matière organique jusqu'à ce qu'on atteigne un pH neutre. Pour les particules dopées au zinc on se base sur l'équation suivante :



Le Tableau 5 représente les détails de calcul des masses des précurseurs utilisés pour la synthèse de $\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ (16,6 % en zinc).

Tableau 5 : Masses molaires, nombre de moles et masses des réactifs utilisés pour la synthèse des nanoparticules de $\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ par coprécipitation.

Réactifs	Masse molaire (g/mol)	Nombre de mol (mol)	Masse utilisé (g)
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	270,3	$8,8 \cdot 10^{-3}$	2,37
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	198,8	$2,2 \cdot 10^{-3}$	0,43
ZnCl_2	136,3	$2,2 \cdot 10^{-3}$	0,29
NaOH	40	0,5 M	2

2. Propriétés microstructurales

2.1. Morphologie et taille des NPs

Dans ce paragraphe nous avons étudié les différentes propriétés microstructurales des nanoparticules de $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ synthétisées à travers la combinaison de plusieurs techniques de

caractérisation. Dans un premier temps, les cinq échantillons $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ont été caractérisés par microscopie électronique. La Figure 12 présente les images MET des différentes nanoparticules ainsi que leurs distributions de tailles (en insert).

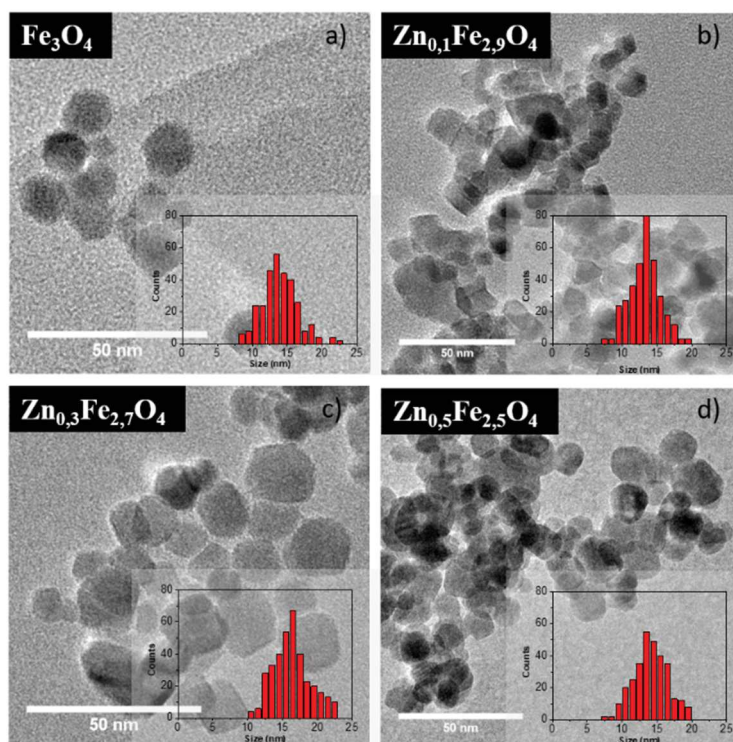


Figure 12 : (a-d) Images MET représentatives des nanoparticules de magnétite dopée au zinc préparées par coprécipitation.

Les synthèses étant réalisées dans des conditions similaires, les différents échantillons contiennent des particules de taille proche et de morphologie presque sphérique, avec une faible proportion de particules caractérisées par des formes facettées. Ceci peut se traduire par des mécanismes de germination et de croissance similaires pour les cinq synthèses. Les tailles moyennes des particules issues de différents échantillons, calculées à partir des images MET en considérant environ 300 particules, sont données dans le Tableau 6. Cette taille moyenne est comprise entre 13,3 et 16,5 nm, avec des distributions en taille relativement étroites.

Tableau 6 : Taille moyenne DTEM mesurée à partir des images MET des échantillons de magnétite dopée

Echantillons	D_{TEM} (nm)
Fe_3O_4	$14,0 \pm 2,6$
$\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_{2,9}\text{O}_4$	$13,3 \pm 2,2$
$\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{2,7}\text{O}_4$	$16,5 \pm 3,1$
$\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$	$14,1 \pm 2,4$
ZnFe_2O_4	$33,3 \pm 4,2$

D'après les images MET, les nanoparticules ont tendance à s'agréger, phénomène assez courant pour des nanoparticules en suspension dans un milieu neutre (pH=7) sans aucun revêtement de surface [21].

2.2. Structure cristalline

2.2.1. Diffraction des rayons X et MET-HR

Les nanoparticules de $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX) afin de déterminer leurs structures cristallines et d'identifier la phase obtenue. Il faut mentionner qu'ici il n'était pas nécessaire de calciner les poudres de magnétite car la phase spinelle est obtenue directement. On est dans le cas où la phase cristalline se forme après la phase amorphe, à posteriori dans la solution. [22]

La Figure 13.a montre les diffractogrammes obtenus pour les nanoparticules issues des cinq échantillons. Toutes les raies de diffraction observées sont attribuées à la structure spinelle de la ferrite de zinc et/ou de la magnétite (Fiche JCPDS n°01-080-7683). On constate l'absence de raies issues d'éventuelles phases secondaires et/ou d'impuretés présentes à la fin de la synthèse. Les paramètres de maille ainsi que les tailles des cristallites calculées par la méthode de Debye-Scherrer à partir de la raie principale (311) sont donnés dans le Tableau 6.

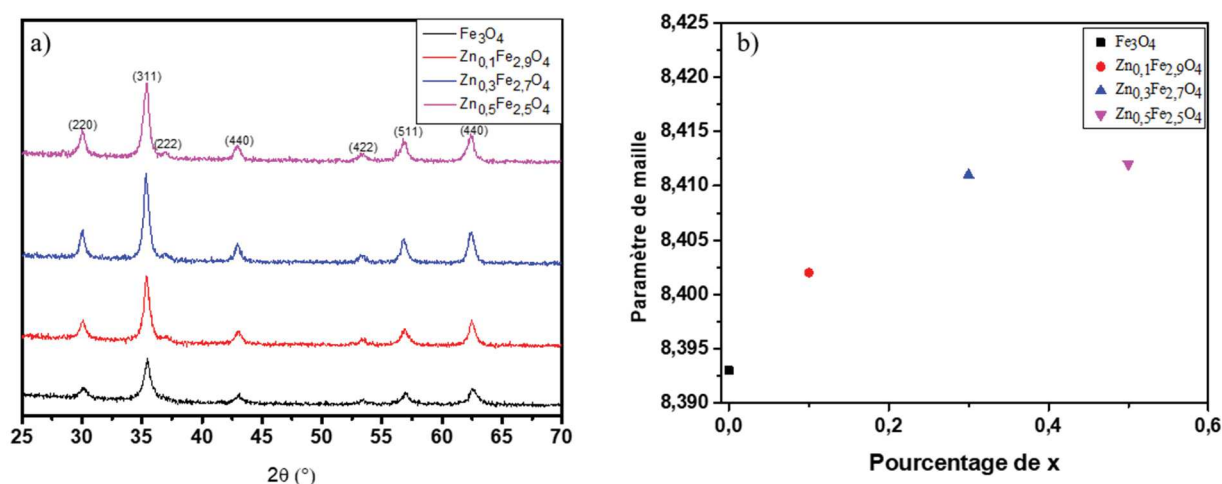


Figure 13 : a) Diffractogrammes des rayons X des nanoparticules $Zn_{1-x}Fe_{3-x}O_4$, b) Evolution du paramètre de la maille en fonction du taux en zinc ($x = 0, 0,1, 0,3$ et $0,5$).

Dans le cas de la magnétite ($Zn_1Fe_{3-x}O_4$ avec $x = 0$), la valeur du paramètre de maille calculée ($a = 8,393$ Å) est intermédiaire entre celles des paramètres de maille théoriques de la magnétite (Fe_3O_4) et de sa forme oxydée qui est la maghémite ($\gamma-Fe_2O_3$), ces dernières étant de

8,396 Å et 8,338 Å, respectivement (Fichiers JCPDS n° 19-0629 et n° 13-0458). Ceci a été observée également dans la littérature et peut s'expliquer par une oxydation superficielle des nanoparticules.[23], [24] Pour les autres échantillons (x=0,1, 0,3, 0,5 et 1), le paramètre de maille augmente de manière relativement proportionnelle avec le taux de dopage en zinc (Figure 13.b), ce qui peut indiquer et/ou confirmer l'insertion du zinc dans la structure spinelle, comme reporté aussi dans les travaux de M. Sorescu *et al.*[25].

Ce phénomène est en accord avec la littérature et de manière générale avec la loi de Vegard [26], [27]. Quantitativement, le paramètre de maille passe de 8,393 Å à 8,412 Å suite à l'insertion d'un taux en zinc de 0,5. Bien évidemment, les paramètres de maille des différents échantillons doivent se trouver entre celui de la magnétite Fe₃O₄ (8,396 Å, Fichier JCPDS n° 01-080-7683) et celui de la ferrite de zinc ZnFe₂O₄ (8,441 Å, Fichier JCPDS n° 022-1012). Comme mentionné auparavant, cette augmentation peut être expliquée en considérant les rayons ioniques des cations métalliques et leur préférence pour une coordination spécifique : l'ion Zn²⁺ a un rayon ionique de 0,74 Å, tandis que celui du Fe³⁺ est de 0,65 Å. [28] Si on prend en considération les sites de la structure spinelle, au cas où ils sont occupés par des cations plus grands, ceci entraîne un élargissement de la structure et, par conséquent, une augmentation du paramètre de maille. Ce résultat suggère fortement la substitution des ions ferriques par des ions de zinc dans les sites tétraédriques de la structure spinelle.[29]

Le Tableau 7 présente les paramètres de maille ainsi que la taille des cristallites des nanoparticules pour les différents échantillons de Zn_xFe_{3-x}O₄.

Tableau 7 : Paramètre de maille des nanoparticules de magnétite dopé au zinc et taille des cristallites déterminée par la méthode Debye-Scherrer à partir de la raie (311)

Echantillons	<i>a</i> (Å)	<i>D</i>₃₁₁ (nm)
Fe₃O₄	8,393	14,3 ± 2
Zn_{0,1}Fe_{2,9}O₄	8,402	15,5 ± 2
Zn_{0,3}Fe_{2,7}O₄	8,411	16,4 ± 2
Zn_{0,5}Fe_{2,5}O₄	8,412	15,3 ± 2
ZnFe₂O₄	8,417	25,0 ± 2

Les images MET à haute résolution (Figure 14) indiquent que les nanoparticules de Zn_xFe_{3-x}O₄ sont bien cristallisées sur la totalité de leurs volumes ; à partir de ces images, les distances interréticulaires déduites sont de 4,85 Å, 2,97 Å et 2,53 Å qui correspondent respectivement aux plans (111), (220) et (311) de la structure spinelle (Clichés FFT en insert).

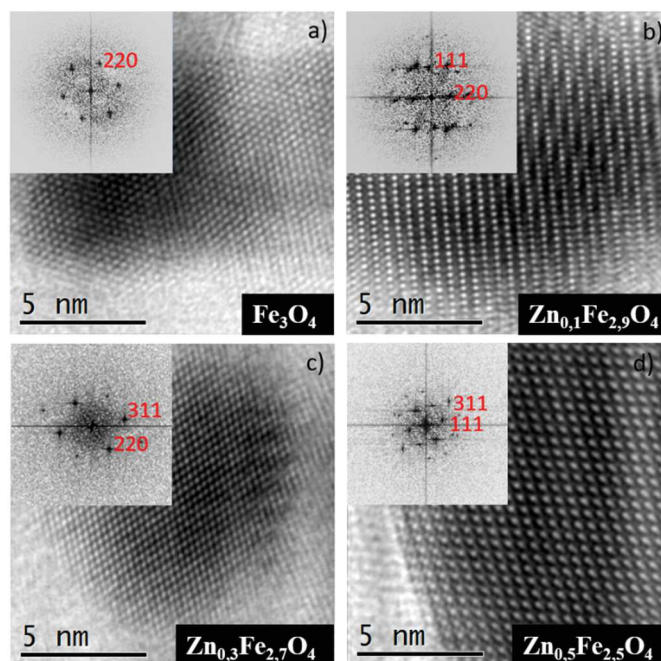


Figure 14 : (a-d) Images MET à haute résolution correspondant, avec en insert la Transformée de Fourier (FFT).

2.2.2. Composition chimique des nanoparticules de $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0,1, 0,3$ et $0,5$)

Afin d'étudier la composition chimique globale des nanoparticules $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ dans les différents échantillons, des analyses par spectroscopie EDX ont été réalisées. Les objectifs étaient tout d'abord de confirmer l'insertion du zinc dans la structure de l'oxyde de fer et aussi de réaliser des études quantitatives des éléments présents, sur des particules individuelles, dans le but de remonter à la composition exacte de nanoparticules. Ces analyses EDX ont été effectuées en mode balayage TEM (STEM, Figure 15) et permettant d'obtenir un spectre pour chaque position de la sonde qui balaye la particule, ce qui fournit une cartographie chimique de la zone considérée. Ces cartographies chimiques des éléments Fe, Zn et O obtenues sur des particules représentatives des échantillons $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, avec $x=0,1, 0,3$ et $0,5$, sont présentées dans la Figure 16.

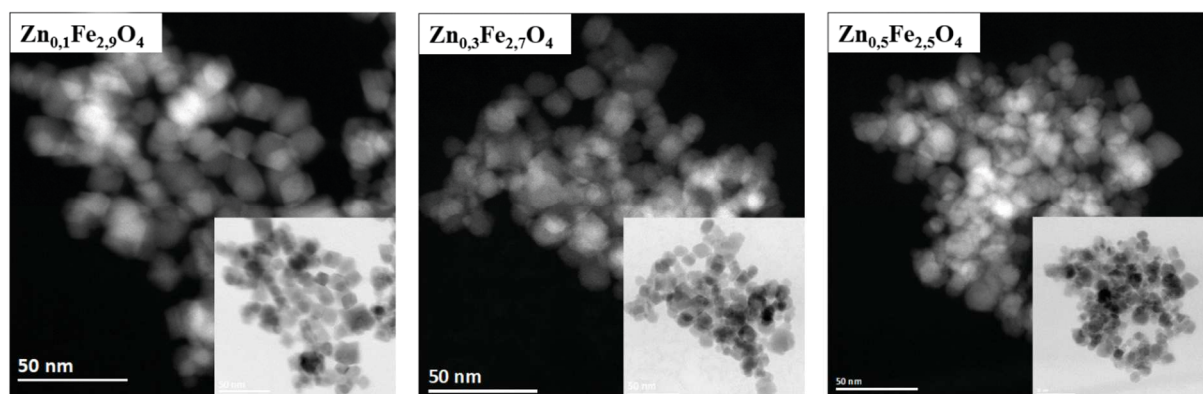


Figure 15 : Images STEM de nanoparticules typiques des échantillons $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0,1, 0,3$ et $0,5$). Pour chaque particule, à gauche est représentée l'image en champ sombre (HAADF) et à droite l'image en champ clair (BF).

Pour chaque échantillon, les cartographies des éléments chimiques qu'ils contiennent sont présentées (le zinc en bleu, le fer en vert et l'oxygène en rouge), avec également une image STEM-HAADF qui permet une meilleure visualisation des caractéristiques morphologiques des particules. Pour tous les échantillons, les résultats montrent une répartition homogène du Fe et du Zn sur l'ensemble des agrégats et au sein des particules primaires.

Tableau 8 : Pourcentages atomiques de Fe et Zn théoriques (« visés ») et expérimentaux obtenus par EDX pour les échantillons considérés de magnétite dopée avec du zinc

Echantillon	Pourcentages atomiques obtenus par EDX (%)		Pourcentages atomiques « visés » (%)	
	Fe	Zn	Fe	Zn
$\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_{2,9}\text{O}_4$	97,4	2,6	96,6	3,3
$\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{2,7}\text{O}_4$	92,3	7,6	90,0	10,0
$\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$	87,2	12,8	83,3	16,6

Ceci démontre que les protocoles de synthèse utilisés ne donnent pas lieu à des particules individuelles pour lesquelles les phases très riches en Fe soient distinctes de celles riches en Zn. Du point de vue quantitative, les différents pourcentages atomiques des éléments Fe et Zn déduits des spectres EDX sont reportés dans le Tableau 8.

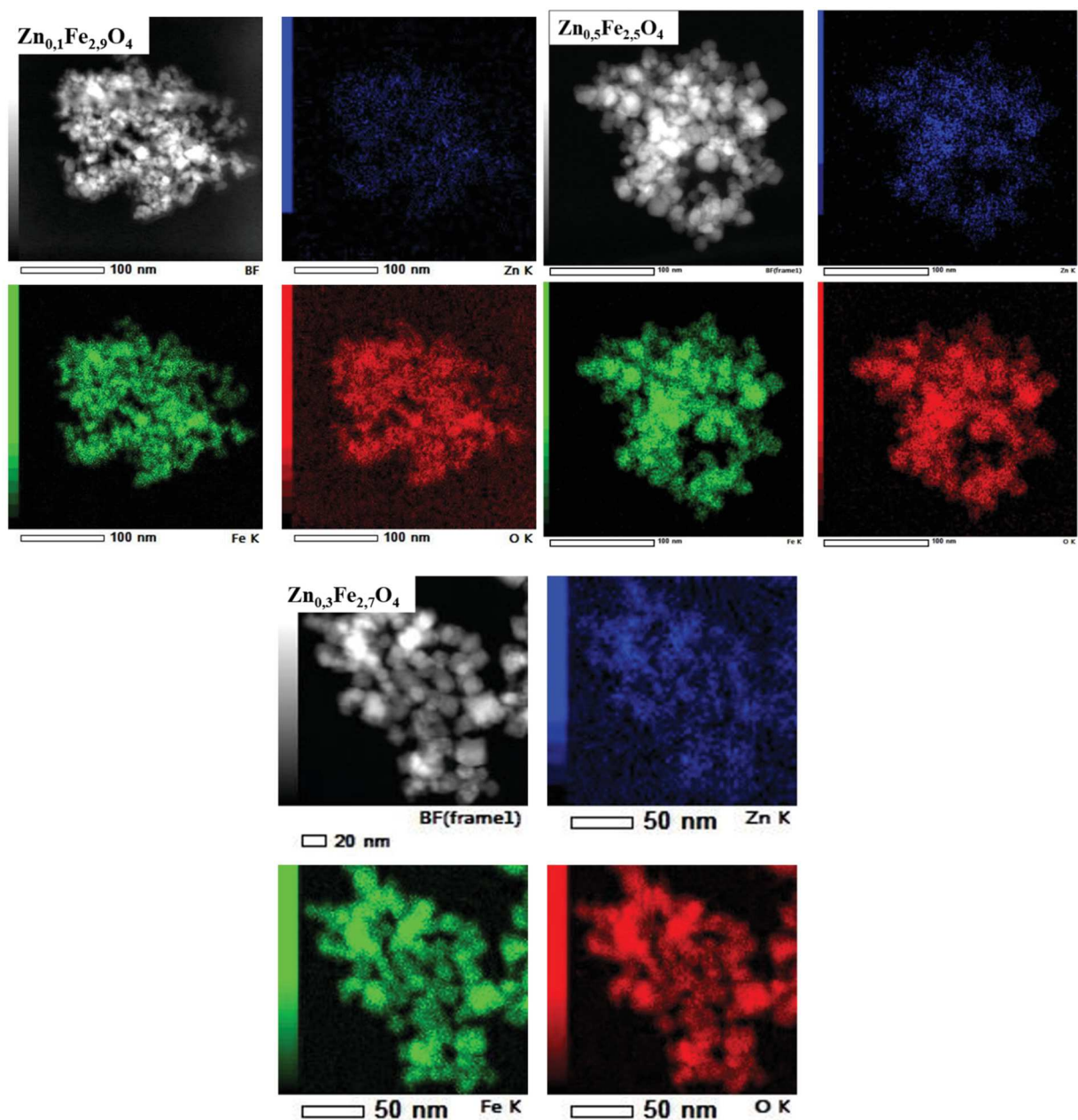


Figure 16 : Cartographies chimiques obtenues par STEM-EDX de différents éléments chimiques composant les échantillons synthétisés.

On peut remarquer que les taux expérimentaux (déterminés par EDX) du fer et du zinc dans les différents échantillons sont proches des pourcentages visés à travers les quantités des précurseurs visées. Le fait que ces teneurs sont toutefois légèrement inférieures à celles désirées (théoriques) peut être due à plusieurs facteurs : la précision lors de l'homogénéisation des précurseurs avant l'ajout de la base, la croissance des particules de manière homogène dans la solution, la zone choisie pour les analyses EDX, l'exactitude des facteurs de référence utilisés dans les analyses EDX pour la détermination des concentrations absolues de fer et zinc.

3. Propriétés magnétiques

3.1. Cycles d'aimantation

Afin d'étudier l'effet du taux de dopage en zinc dans la structure de spinelle de la magnétite sur les propriétés magnétiques, des mesures d'aimantation en fonction du champ appliqué (entre ± 6 T) ont été réalisées à 300 K et à 5 K pour les différents échantillons de $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (Figure 17), de la même manière que pour les échantillons utilisés dans l'optimisation du protocole de synthèse.

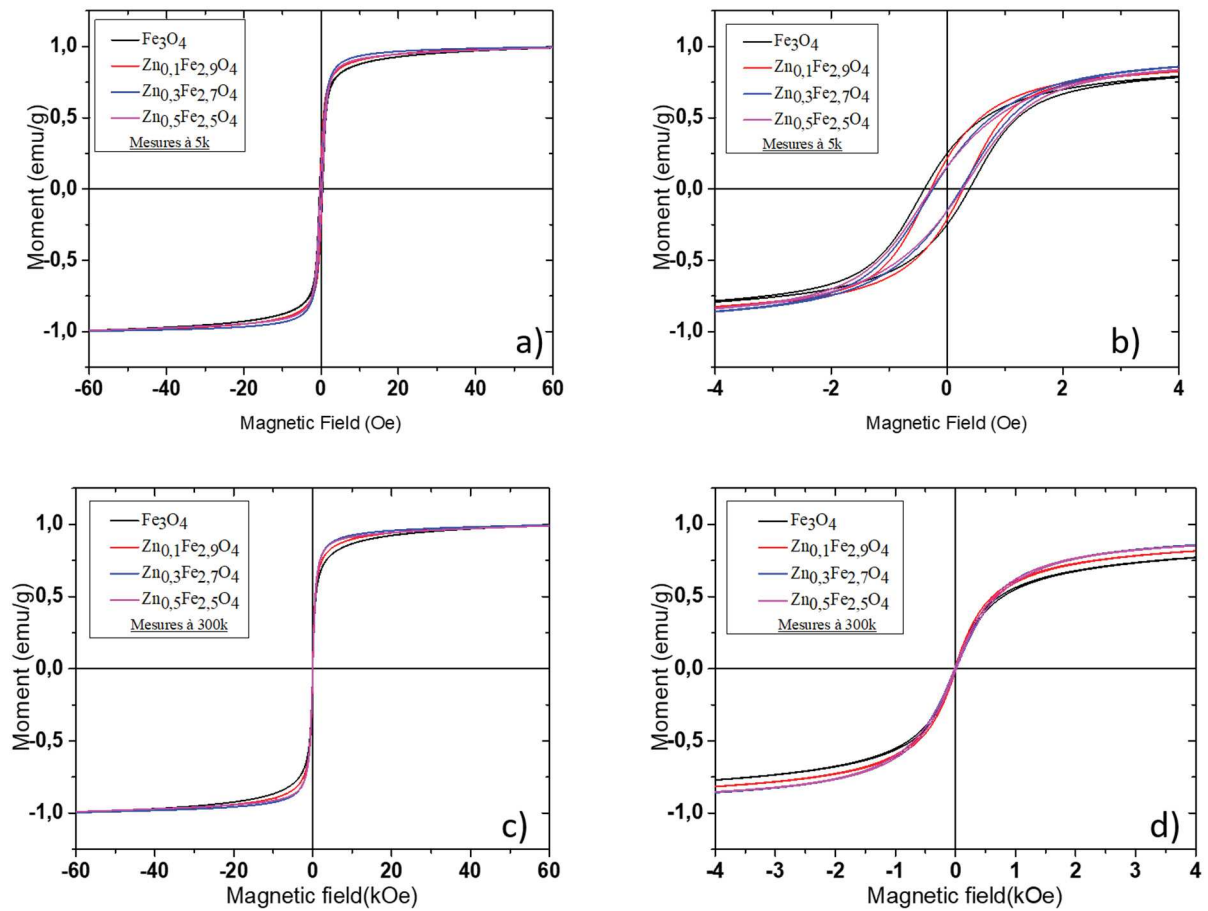


Figure 17 : Cycles d'aimantation obtenus pour les nanoparticules de magnétite dopée au zinc à 5 K (a) et à 300 K (c). Des agrandissements de ces courbes autour de l'origine du champ sont donnés en (b) et (d).

Pour les quatre échantillons (Figure 17.c), les courbes d'aimantation à 300 K sont caractéristiques du comportement d'une assemblée de nanoparticules superparamagnétiques au-dessus de la température de blocage, les courbes ne présentant pas de cycle d'hystérèse ($H_c = 0$ Oe et $M_r/M_s = 0$). Il faut noter que la valeur maximale de l'aimantation à saturation est obtenue pour $x = 0,3$ soit pour le composé $\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{2,7}\text{O}_4$.

En revanche, les courbes d'aimantation mesurées à 5 K présentent, quant à elles, un cycle d'hystérèse ouvert, avec un champ coercitif H_c et une aimantation rémanente M_r non nuls qui caractérisent le comportement d'un ensemble de nanoparticules magnétiques en dessous de la température de blocage. L'aimantation croît linéairement jusqu'à 1000 Oe, ensuite elle augmente progressivement jusqu'à 4000 Oe. Après 4000 Oe, les aimantations ont tendance à se stabiliser pour atteindre leurs valeurs à saturation. A titre de comparaison, les valeurs du champ coercitif H_c , du rapport M_r/M_s , de l'aimantation à saturation M_s et de la constante d'anisotropie K sont données dans le Tableau 9. La variation des valeurs de l'aimantation à saturation en fonction du taux de dopage en zinc est présentée par la Figure 18.

La valeur de l'aimantation à saturation la plus élevée a été obtenue pour les nanoparticules de l'échantillon $Zn_{0,3}Fe_{2,7}O_4$ (119,7 emu/g). Pour une même composition, l'aimantation à saturation est susceptible d'augmenter en fonction de la taille des nanoparticules [30], [31]. Cette augmentation est due à la proportion de magnétite qui augmente progressivement avec l'augmentation de la taille des particules.[32] Dans notre cas, comme les particules de différents échantillons ont des tailles proches, l'augmentation de l'aimantation à saturation provient essentiellement de leur composition chimique différente. Pour expliquer ce qui se passe du point de vue phénoménologique au moment de l'insertion du zinc dans la matrice de la magnétite, la Figure 19 présente un schéma de la distribution théorique des moments magnétiques sur les différents sites.

Tableau 9 : Champ coercitif H_c , rapport M_r/M_s et aimantation à saturation M_s à 5K pour les échantillons de nanoparticules de magnétite dopée en zinc, en fonction de la teneur en zinc.

Echantillon	H_c (Oe)	M_r/M_s	M_s (emu/g)	$K \cdot 10^5$ (erg/cm³)
Fe_3O_4	385	0,25	76,35	7,23
$Zn_{0,1}Fe_{2,9}O_4$	277	0,21	95,84	8,45
$Zn_{0,3}Fe_{2,7}O_4$	239	0,15	119,7	4,43
$Zn_{0,5}Fe_{2,5}O_4$	267	0,15	110,7	7,11
$ZnFe_2O_4$	300	0,07	41	0,037

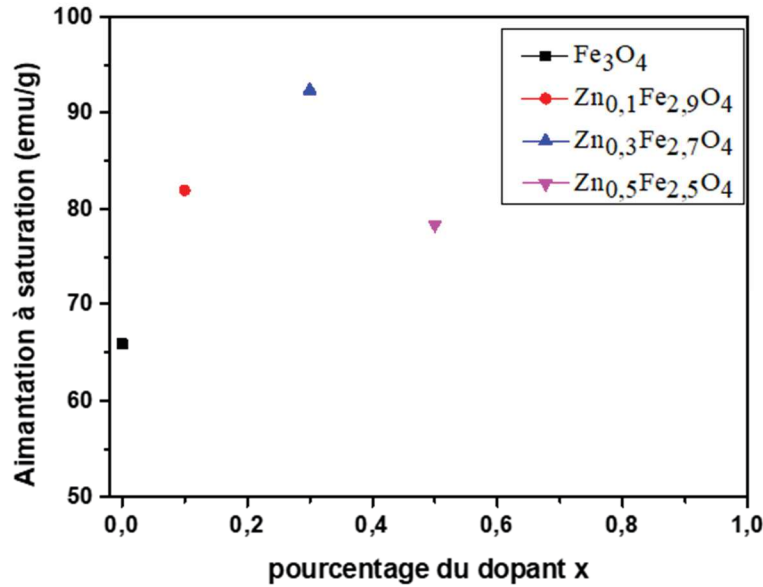


Figure 18 : Evolution de l'aimantation à saturation des nanoparticules de magnétite dopée en fonction de la teneur en zinc (mesures à 5K)

Jang *et al.* ont proposé un diagramme qui révèle l'alignement des moments magnétiques dans la structure spinelle sous l'effet d'un champ magnétique pour des valeurs de x de 0, 0,2, et 0,4. L'effet sur le magnétisme des nanoparticules est important à travers le changement des interactions de couplage antiferromagnétiques entre les sites tétraédriques et octaédriques qui peut être modulé à l'aide de l'insertion des ions Zn^{2+} [34]. Plus précisément, lorsqu'on a une insertion d'ions Zn^{2+} diamagnétiques (sans moment magnétique) dans la structure, ils occupent préférentiellement les sites tétraédriques, ce qui entraîne la diminution des couplage d'interactions antiferromagnétiques entre les ions Fe^{3+} des sites tétraédriques et ceux de sites octaédriques, ce qui induit une augmentation du magnétisme en valeur absolue.[35]

Liu *et al.*[33] ont schématisé sous forme de diagramme le remplacement des ions Fe^{3+} par des ions Zn^{2+} (Figure 19.a). Pour faciliter la compréhension de ce processus, considérons que 10 ions Fe^{3+} sont présents sur les sites A et 10 Fe^{3+} et 10 Fe^{2+} sont présents sur les sites B à $x = 0$, en absence du zinc. Pour une valeur de $x = 0$, les moments magnétiques sont compensée grâce à une transition de super-échange entre les 10 ions Fe^{3+} sur les sites A et les 10 ions Fe^{3+} sur les sites B, et le moment magnétique effectif provient uniquement des ions Fe^{2+} du site B. Lorsqu'un ion Fe^{3+} est remplacé par un ion Zn^{2+} sur un site A (cas de $x = 0,1$), un ion Fe^{2+} du site B se change en Fe^{3+} avec un maintien de la même direction de spin par l'émission d'un électron afin de préserver la neutralité électrique du cristal. A $x = 0,2$, un transfert d'électrons similaire se produit pour deux ions Fe_x^{3+} . Cependant, à $x = 0,3$, il est possible que les directions de moments magnétiques de deux ions Fe^{3+} sur les trois possibles soient antiparallèles pour

conduire à la diminution de l'aimantation, ce qui indique la génération d'une interaction de super-échange entre les ions Fe_x^{3+} résultants et les ions Fe_x^{2+} initiaux à travers un ion d'oxygène.[33] Par la suite, à $x = 0,4$ l'aimantation associée à 4 ions Fe_x^{3+} des sites B devient zéro et l'aimantation totale des ions Fe_x^{3+} des sites B devient égale à celle correspondant à $x = 0$.

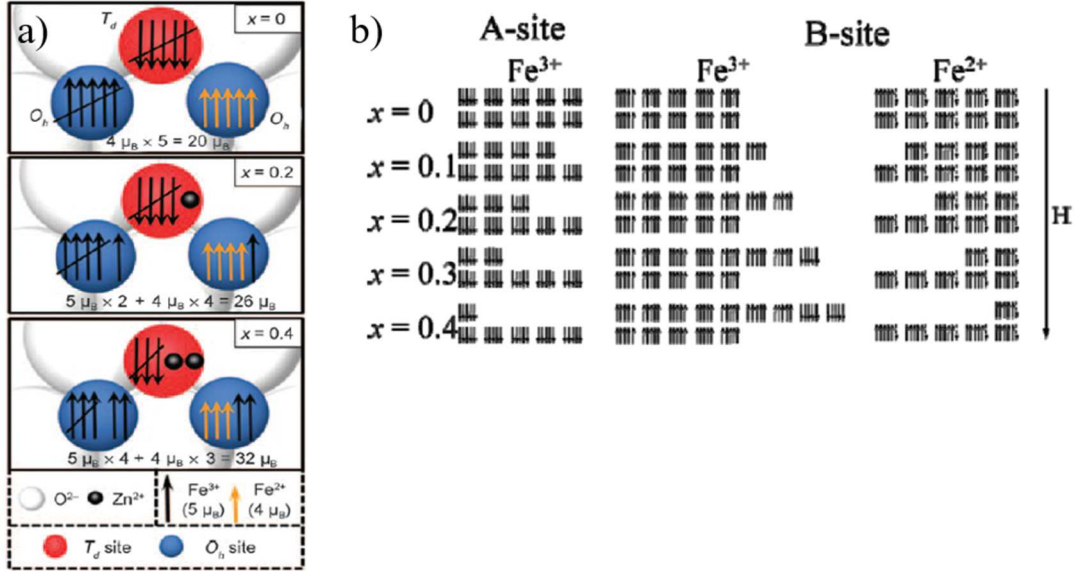


Figure 19 : a) Diagramme représentant les alignements de moments magnétiques dans la structure spinelle des nanoparticules de composition $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (d'après Jang et al.[29]). b) Représentation schématisée du principe de remplacement des ions de Fe^{3+} par les ions Zn^{2+} pour $x = 0 - 0,4$ (d'après Liu et al.[33]).

Dans ce cas, une insertion en zinc au-delà de $x = 0,4$ ne présente pas d'intérêt particulier. A noter que, pour $x = 1$ (le cas de la ferrite de zinc), les ions Zn^{2+} remplacent les ions de Fe présents dans les sites tétraédrique et octaédrique conduisant à des nanoparticules ZnFe_2O_4 superparamagnétiques dans lesquelles les interactions de couplage antiferromagnétiques sont dominantes. Par conséquent, ses valeurs d'aimantation à saturation sont de l'ordre de 41 emu/g. L'ensemble de ces résultats et les éléments de discussion présentés ci-dessous suggèrent que seule une substitution modérée des atomes de fer par du zinc dans la structure de la magnétite peut conduire à une amélioration de l'aimantation.

En ce qui concerne le rapport M_r/M_s , tous les échantillons présentent dans notre cas des valeurs de $M_r/M_s < 0,5$, ce qui caractérise des échantillons avec une rémanence assez faible qui peut être relié aux effets des interactions dipolaires entre les particules [17], [37]. Rappelons ici que dans la limite de l'anisotropie uniaxiale, la théorie de Stoner et Wohlfarth[36] prédit que ce rapport est égal à 0,5 pour une particule unique sans interactions (avec des particules voisines) en dessous de sa température de blocage. [37], [38] Cependant, en présence d'une

interaction importante entre particules, cette règle ne s'applique plus. Qu *et al.* ont mis en évidence la dépendance de ce rapport M_r/M_s avec le paramètre λ ($M_s^2 / 6 K \mu_0$) qui mesure la compétition entre l'énergie d'anisotropie et l'énergie magnétostatique quand le couplage d'échange est faible. Des valeurs de $M_r/M_s \approx 0,5$ et $\lambda \ll 1$ sont simulées pour un ensemble de particules magnétiques durs (i.e plus anisotropes tels que la ferrite de cobalt), ces valeurs passent à $M_r/M_s \approx 0,7$ à $\lambda \approx 1$ et chute à 0,1 pour un ensemble doux de particules. [39]

Les valeurs de la constante d'anisotropie des particules dopées sont présentées dans le Tableau 9. Il est important de mentionner que les valeurs de cette constante dans le cas de la magnétite (7,23 erg/cm³) et celles de la magnétite dopée avec du zinc et qui sont synthétisées dans le cadre de ce travail sont supérieures à celle de la magnétite à l'état massif (autour de 1,1 erg/cm³). De manière générale, lorsqu'on passe à l'échelle nanométrique le rapport surface/volume augmente et les effets de surface deviennent majoritaires en dessous d'une certaine taille. L'anisotropie effective est une combinaison de différents termes (entre autres, d'anisotropie de surface et de volume...) est lorsque celle de surface devient non négligeable, l'anisotropie effective peut dépasser la constante d'anisotropie magnétocristalline caractéristiques de l'état massif. [40], [41] Etant donné que nos échantillons sont sphériques, l'anisotropie de forme est négligeable.

3.2. Aimantation en fonction de la température sous champ statique : courbes

ZFC/FC

La variation de l'aimantation des nanoparticules $Zn_xFe_{3-x}O_4$ en fonction de la température, traduite par les courbes ZFC/FC, a été mesurée en appliquant un champ statique de 100 Oe. Les courbes correspondant aux différents échantillons sont présentées dans la Figure 20.

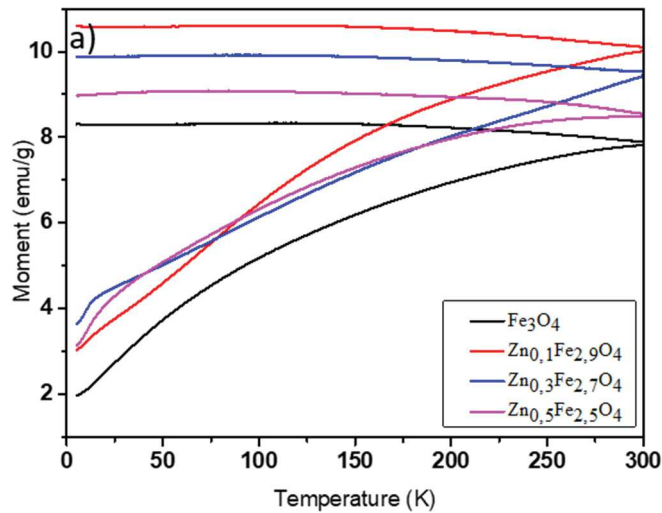


Figure 20 : Aimantation en fonction de la température pour les nanoparticules de magnétite dopée au zinc, avec différents taux de dopage.

Le fait que les NPs ne présentent pas des cycles d'hystérèse ouvert dans les mesures des cycles d'aimantation en fonction du champ appliqué (Figure 17) à 300 K, on s'attend à ce que les températures de blocages soient inférieures à cette température. Contrairement à cela, les courbes ZFC/FC montrent une irréversibilité thermomagnétique jusqu'à une température de 300 K. Un tel comportement ne peut pas être expliqué en considérant seulement l'anisotropie magnétocristalline des NPs, mais aussi les interactions dipolaires. Comme évoquée auparavant, cette augmentation de la température de blocage se manifeste généralement pour des nanoparticules ayant des fortes interactions dipolaires entre elles. Ceci peut être le résultat de l'aggrégation (visible sur la Figure 15) qui tend à diminuer la distance entre les NPs et augmenter ainsi les interactions dipolaires.

V. Conclusion

Les travaux présentés dans ce chapitre ayant comme objectif d'étudier des particules de magnétite dopée au zinc synthétisées par coprécipitation en utilisant des précurseurs de chlorure de fer et de chlorure de zinc. Dans la première partie du chapitre, nous avons optimiser les paramètres expérimentaux de la synthèse de ferrite de zinc pour obtenir des nanoparticules de forme quasi sphérique et de tailles contrôlées. Différentes techniques de caractérisation ont été employées pour extraire les propriétés microstructurales et magnétiques des nanoparticules de ferrite de zinc synthétisées. Nous nous sommes concentrés essentiellement sur l'influence de deux paramètres de synthèse qui sont le pH et la température de synthèse. En fonction de ces paramètres, une évolution importante dans la taille finale des particules a été observée mais

aussi de leur forme. Il s'est avéré que les paramètres optimaux pour la synthèse des nanoparticules de ferrite de zinc sont un pH de 12 et une température de 80 °C.

Les mesures magnétiques sur les nanoparticules de ferrite de zinc ont été effectuées dans l'optique d'une application en nanomédecine. Pour cette application, la deuxième partie de ce chapitre a visé la synthèse de nanoparticules de magnétite avec différents taux de dopage en zinc en sachant que ce dopage devrait, à priori, modifier les propriétés magnétiques de particules. Sur les différents échantillons étudiés de $Zn_xFe_{3-x}O_4$ (avec $0 \leq x \leq 1$), nous avons constaté que l'insertion du zinc dans la structure spinelle de la magnétite induit une légère évolution dans la taille des particules, comme démontré par diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission. En ce qui concerne la composition chimique des particules, plus précisément les pourcentages atomiques du zinc et du fer, les analyses par spectroscopie EDX ont démontré l'homogénéité de la composition chimique des particules, avec des pourcentages en zinc proches de ceux imposés au début de la synthèse à travers les quantités de précurseurs utilisés. Les mesures de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué montrent l'augmentation de l'aimantation à saturation avec la teneur en zinc (jusqu'à $x = 0,3$), avec une valeur qui se rapproche de celle de la magnétite à l'état massif. Enfin, les mesures de l'aimantation en fonction de la température en champ statique ont montré que la température de blocage est proche de la température ambiante suite à des fortes interactions dipolaires dues à l'aggrégation des nanoparticules. Notons également que l'état de dispersion de ces particules, tel qu'il a été observé dans les images de microscopie électronique, peut être encore plus amélioré par une étape de fonctionnalisation. Cette étude sera plus détaillée dans le chapitre V en vue de l'application des NPs dans la thérapie par hyperthermie magnétique.

Références

- [1] R. Massart, 'Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media', *IEEE Trans. Magn.*, vol. 17, no. 2, pp. 1247–1248, 1981.
- [2] J.-P. Jolivet, 'De la solution à l'oxyde', *Zhurnal Eksp. i Teor. Fiz.*, p. 387, 1994.
- [3] V. LaMer and R. Dinegar, 'Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols', *J. Am. Chem. ...*, vol. 72, no. 8, pp. 4847–4854, 1950.
- [4] N. T. K. Thanh, N. Maclean, and S. Mahiddine, 'Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution', *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 15, pp. 7610–7630, 2014.
- [5] W. Ostwald, 'Studien uber die Bildung und Umwldlung fester Korper', *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 22, pp. 289–330, 1897.
- [6] J. Wang, J. Wan, and K. Chen, 'Facile synthesis of superparamagnetic Fe-doped ZnO nanoparticles in liquid polyols', *Mater. Lett.*, vol. 64, no. 21, pp. 2373–2375, 2010.
- [7] M. A. Valenzuela, P. Bosch, J. Jiménez-Becerrill, O. Quiroz, and A. I. Páez, 'Preparation, characterization and photocatalytic activity of ZnO, Fe₂O₃ and ZnFe₂O₄', *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 148, no. 1–3, pp. 177–182, 2002.
- [8] J. Jang, H. Nah, J. Lee, S. H. Moon, M. G. Kim, and J. Cheon, 'Critical Enhancements of MRI Contrast and Hyperthermic Effects by dopant-controlled magnetic nanoparticles', *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 48, pp. 1234–1238, 2009.
- [9] S. Chen, Y. Wu, P. Cui, W. Chu, X. Chen, and Z. Wu, 'Cation distribution in ZnCr₂O₄ nanocrystals investigated by X-ray absorption fine structure spectroscopy', *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 47, pp. 25019–25025, 2013.
- [10] S. D. Shenoy, P. A. Joy, and M. R. Anantharaman, 'Effect of mechanical milling on the structural, magnetic and dielectric properties of coprecipitated ultrafine zinc ferrite', *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 269, no. 2, pp. 217–226, 2004.
- [11] Q. Chen, A. J. Rondinone, B. C. Chakoumakos, and Z. John Zhang, 'Synthesis of superparamagnetic MgFe₂O₄ nanoparticles by coprecipitation', *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 194, no. 1, pp. 1–7, 1999.
- [12] K. El Maalam *et al.*, 'The effects of synthesis conditions on the magnetic properties of zinc ferrite spinel nanoparticles', *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 758, p. 012008, 2016.
- [13] C. Rath *et al.*, 'Dependence on cation distribution of particle size, lattice parameter, and magnetic properties in nanosize Mn-Zn ferrite', *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 3, pp. 2211–2215, 2002.
- [14] Q. Yuan *et al.*, 'Cation Distribution and Magnetism in Quenched ZnFe₂O₄', *J. Electron. Mater.*, vol. 47, no. 7, pp. 3608–3614, 2018.
- [15] S. Kumar, V. Singh, S. Aggarwal, U. K. Mandal, and R. K. Kotnala, 'Influence of processing

- methodology on magnetic behavior of multicomponent ferrite nanocrystals', *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 14, pp. 6272–6280, 2010.
- [16] U. Jeong, X. Teng, Y. Wang, H. Yang, and Y. Xia, 'Superparamagnetic colloids: Controlled synthesis and niche applications', *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 1, pp. 33–60, 2007.
 - [17] Z. Nemati *et al.*, 'Enhanced Magnetic Hyperthermia in Iron Oxide Nano-Octopods: Size and Anisotropy Effects', *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 15, pp. 8370–8379, 2016.
 - [18] L. F. Gamarra, G. E. S. Brito, W. M. Pontuschka, E. Amaro, A. H. C. Parma, and G. F. Goya, 'Biocompatible superparamagnetic iron oxide nanoparticles used for contrast agents: A structural and magnetic study', *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 289, pp. 439–441, 2005.
 - [19] N. N. Song *et al.*, 'Exceeding natural resonance frequency limit of monodisperse Fe₃O₄ nanoparticles via superparamagnetic relaxation', *Sci. Rep.*, vol. 3, pp. 3–7, 2013.
 - [20] J. García-Otero, M. Porto, J. Rivas, and A. Bunde-Otero, 'Influence of dipolar interaction on magnetic properties of ultrafine ferromagnetic particles', *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 1, pp. 167–170, 2000.
 - [21] C. Guibert, V. Dupuis, V. Peyre, and J. Fresnais, 'Hyperthermia of Magnetic Nanoparticles: Experimental Study of the Role of Aggregation', *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 50, pp. 28148–28154, 2015.
 - [22] J. Baumgartner *et al.*, 'Nucleation and growth of magnetite from solution', *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 4, pp. 310–314, 2013.
 - [23] B. Gillot and F. Jemali, 'Dependence of electrical properties in iron—cobalt, iron—zinc ferrites near stoichiometry on firing temperature and atmosphere', *Phys. Status Solidi*, vol. 76, no. 2, pp. 601–608, 1983.
 - [24] T. Hyeon, S. S. Lee, J. Park, Y. Chung, and H. Bin Na, 'Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process.pdf', no. 8, pp. 12798–12801, 2001.
 - [25] M. Sorescu, L. Diamandescu, D. Tarabasanu-Mihaila, and V. Teodorescu, 'Sequence of phases in the hydrothermal synthesis of zinc-doped magnetite system', *Mater. Chem. Phys.*, vol. 106, no. 2–3, pp. 273–278, 2007.
 - [26] L. Vegard, 'Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome', *Zeitschrift für Phys.*, vol. 5, pp. 17–26, 1921.
 - [27] A. R. Denton and N. W. Ashcroft, 'Vegards law', *Phys. Rev. A*, vol. 43, no. 6, pp. 3161–3164, 1991.
 - [28] R. D. Shannon, 'Revised effective ionic radii and Systematic Studies of interatomic distances in halides and chalcogenides', *Acta Cryst.*, no. A32, p. 751, 1976.
 - [29] J. Smit and H. P. J. Wijn, *Ferrites*. Philips' Technical Library, 1959.

- [30] W. Baaziz *et al.*, ‘Magnetic iron oxide nanoparticles: Reproducible tuning of the size and nanosized-dependent composition, defects, and spin canting’, *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 7, pp. 3795–3810, 2014.
- [31] A. Demortière *et al.*, ‘Size-dependent properties of magnetic iron oxidenanocrystals’, *Nanoscale*, vol. 3, no. 1, pp. 225–232, 2011.
- [32] J. Park *et al.*, ‘Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals’, *Nat. Mater.*, vol. 3, no. 12, pp. 891–895, 2004.
- [33] J. Liu, Y. Bin, and M. Matsuo, ‘Magnetic behavior of Zn-doped Fe₃O₄ nanoparticles estimated in terms of crystal domain size’, *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 1, pp. 134–143, 2012.
- [34] B. D. Culity and C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*. Wiley-IEEE Press, 2008.
- [35] H. R. Bertorello and P. G. Bercoff, ‘Exchange constants and transfer integrals of spinel ferrites’, *J. Magn. Mater.*, vol. 169, pp. 314–322, 1997.
- [36] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, ‘A Mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous Alloys’, *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A, Math. Phys. Sci.*, vol. 240, 1948.
- [37] D. Kechrakos and K. Trohidou, ‘Magnetic properties of dipolar interacting single-domain particles’, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 58, no. 18, pp. 12169–12177, 1998.
- [38] S. Bedanta, O. Petracic, and W. Kleemann, ‘Supermagnetism’, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, p. 13001, 2009.
- [39] H. Qu and J. Y. Li, ‘Remanence enhancement in magnetically interacting particles’, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 68, no. 21, pp. 1–4, 2003.
- [40] F. Bødker, S. Mørup, and S. Linderøth, ‘Surface effects in metallic iron nanoparticles’, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 72, no. 2, pp. 282–285, 1994.
- [41] E. Tronc *et al.*, ‘Surface-related properties of γ -Fe₂O₃nanoparticles’, *J. Magn. Mater.*, vol. 221, no. 1–2, pp. 63–79, 2000.
- [42] J. Park *et al.*, ‘One-Nanometer-Scale Size-Controlled Synthesis of Monodisperse Magnetic Iron Oxide Nanoparticles’, *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 44, no. 19, pp. 2872–2877, 2005.

Chapitre VI : Synthèse et caractérisation microstructurale et magnétique des nanoparticules de $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ synthétisées par décomposition thermique

Chapitre IV : Synthèse et caractérisation microstructurale et magnétique des nanoparticules de $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ synthétisées par décomposition thermique	112
I. Principe de la synthèse par décomposition thermique des complexes métalliques	112
II. Synthèse et caractérisation des précurseurs : stéarates de fer et de zinc	113
1. Principe de synthèse	114
2. Caractérisation des précurseurs de stéarate de fer et de zinc	114
2.1. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR)	114
2.2. Analyses thermogravimétriques (ATG)	117
III. Optimisation de la synthèse de nanoparticules de $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	118
1. Protocole standard de synthèse et de lavage des nanoparticules	118
2. Influence des paramètres expérimentaux sur la taille et la distribution en taille de nanoparticules	118
2.1. Comparaison des échantillons issus des précurseurs synthétisés / commerciaux	119
2.2. Influence du rapport molaire ligand / précurseur	120
2.3. Influence de la concentration des précurseurs	122
2.4. Influence de la vitesse du chauffage	123
3. Conclusion	125
IV. Synthèse et caractérisation des nanoparticules de magnétite dopée au zinc $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0,1, 0,3, 0,5$ et 1)	127
1. Structure et morphologie des nanoparticules	128
1.1. Morphologie et taille des nanoparticules	128
1.2. Structure cristalline des nanoparticules	130
1.2.1. Diffraction des rayons X	130
1.2.2. Diffraction électronique et MET-HR	132
1.2.3. Spectroscopie infrarouge (FT-IR)	134
1.2.4. Composition Chimique des nanoparticules de $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0,1, 0,3, 0,5$ et 1)	135
2. Propriétés magnétiques des nanoparticules	138
2.1. Cycles d'aimantation	138
2.2. Aimantation en fonction de la température sous champ statique : courbes ZFC / FC	142
V. Conclusion	143
Références	145

Chapitre IV : Synthèse et caractérisation microstructurale et magnétique des nanoparticules de $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ synthétisées par décomposition thermique

Ce quatrième chapitre est dédié à la présentation des résultats obtenus sur la synthèse des nanoparticules de $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ préparées par décomposition thermique à partir des complexes métalliques. Dans la première partie, nous avons synthétisé des complexes métalliques de fer II, fer III et de zinc, à utiliser comme précurseurs pour la synthèse de nanoparticules. Ensuite nous avons optimisé les conditions expérimentales de synthèse afin d'obtenir des nanoparticules avec des tailles moyennes et des distributions en taille contrôlées. De la même façon que le chapitre III, cette étape d'optimisation a été réalisée sur la synthèse de nanoparticules de ferrite de zinc (ZnFe_2O_4). La deuxième partie a été consacrée à l'étude approfondie d'une série de cinq échantillons de magnétite dopée au zinc ayant une composition $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ avec $x = 0, 0,1, 0,3, 0,5$ et 1. Une attention particulière a été accordée à la compréhension de l'effet du taux de zinc inséré dans la structure des particules sur leurs propriétés morphologiques, structurales et magnétiques. Pour cela, différentes techniques de caractérisation et approches correspondantes ont été utilisées telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique en transmission (MET) et la technique de mesure magnétique SQUID.

I. Principe de la synthèse par décomposition thermique des complexes métalliques

Comme évoqué dans le chapitre I, la décomposition thermique des complexes métalliques est une méthode développée dans les années 2000[1]–[3] et est aujourd'hui couramment utilisée pour synthétiser des nanoparticules de métaux et/ou d'oxydes métalliques.[4] Le principe repose sur la décomposition, sous l'effet de la température, d'un complexe métallique (précurseur) assistée par la présence d'un ligand (agent tensioactif) dans un solvant à haute température d'ébullition (voir Figure 1). Les nanoparticules ainsi obtenues sont recouvertes de ce ligand qui assure leur dispersion et stabilité dans les solvants organiques.[5] Les propriétés finales des nanoparticules (taille, morphologie...) sont étroitement liées au contrôle des mécanismes de germination et de croissance à travers différents paramètres expérimentaux tels que la température et la nature du solvant, le rapport ligand/précurseur, la vitesse de chauffage etc.

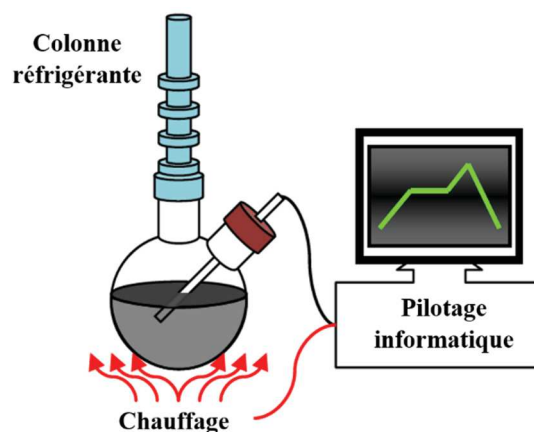


Figure 1 : Montage expérimental de la synthèse des NPs par décomposition thermique des complexes métalliques.

Dans notre cas, on a choisi de travailler avec des stéarates de Fe et/ou Zn ($C_{54}H_{105}FeO_6$, $Zn(C_{18}H_{35}O_2)_2$) comme précurseurs du fait que ce sont des complexes qui semblent favoriser la reproductibilité des expériences [6] ; l'acide oléique ($C_{18}H_{34}O_2$) et l'octadécène ($C_{18}H_{36}$) ont été choisis comme ligand et solvant, respectivement.

II. Synthèse et caractérisation des précurseurs : stéarates de fer et de zinc

Parmi les différents précurseurs étudiés dans la littérature, le choix du stéarate comme complexe métallique est justifié par son utilisation courante et le fait qu'il assure une bonne reproductibilité des expériences par rapport à d'autres complexes tels que les acétylacétonates [7], [8] et les oléates [1], [9]–[11]. Le stéarate de fer III de formule $C_{54}H_{105}FeO_6$ est composé d'un atome métallique de fer à l'état de valence 3+ lié à trois chaînes de stéarate, tandis que le stéarate de fer II de formule $C_{36}H_{70}FeO_4$ est composé d'un atome de fer à l'état de valence 2+ lié à deux chaînes de stéarates.

Les précurseurs de stéarate de fer II, fer III et de zinc utilisés dans nos études ont été préalablement synthétisés au laboratoire par un échange de ligand entre les chlorures des métaux correspondants et le stéarate de sodium. Le protocole détaillé de cette synthèse pour le stéarate de zinc sera présenté ci-dessous (Figure 2). [12]

1. Principe de synthèse

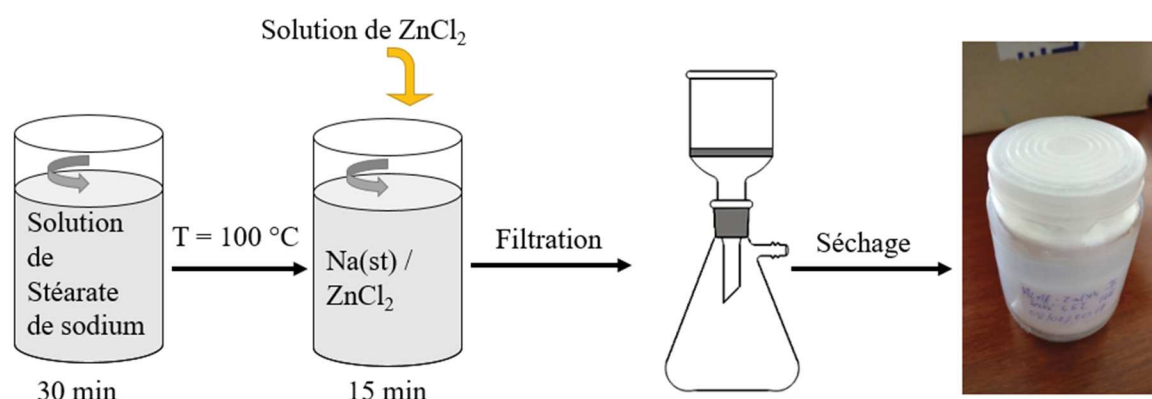


Figure 2 : Protocole de synthèse du précurseur de stéarate de zinc.

La réaction chimique de synthèse pour le stéarate de zinc est la suivante :



Pour les différents complexes de stéarate, le protocole utilisé est inspiré de celui développé par Cichy *et al.* [13]. Dans un premier temps, on prépare une solution de stéarate de sodium par la dissolution de 32 mmol de Na(St) soit 9,8 g dans 320 ml d'eau distillée dans un ballon « Bicol » de 1 litre. La solution est maintenue en agitation pendant 30 min à 90°C avec une faible vitesse pour mieux homogénéiser le milieu. Séparément, une deuxième solution de chlorures métalliques (FeCl₃, FeCl₂ ou ZnCl₂) est préparée par dissolution de 10,6 mmol (soit 2,18 g dans le cas du chlorure de zinc) dans 160 ml d'eau distillée. Cette solution est agitée pendant 10 min à l'aide d'un barreau aimanté. Ensuite, les deux solutions sont mélangées et agitées pendant 15 min. La solution ainsi obtenue est refroidie puis centrifugée à une vitesse de 10000 rpm afin de récupérer le résidu contenant les poudres de stéarate. L'ensemble est ensuite filtré et séché. Il est important de préciser que l'étape de séchage est cruciale car elle détermine la stabilité du précurseur de stéarate.

2. Caractérisation des précurseurs de stéarate de fer et de zinc

2.1. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR)

Les précurseurs de stéarate ainsi synthétisés ont été caractérisés tout d'abord par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR) afin de vérifier les modes de coordination des groupements carboxylates (les stéarates) avec les métaux (Fe, Zn).

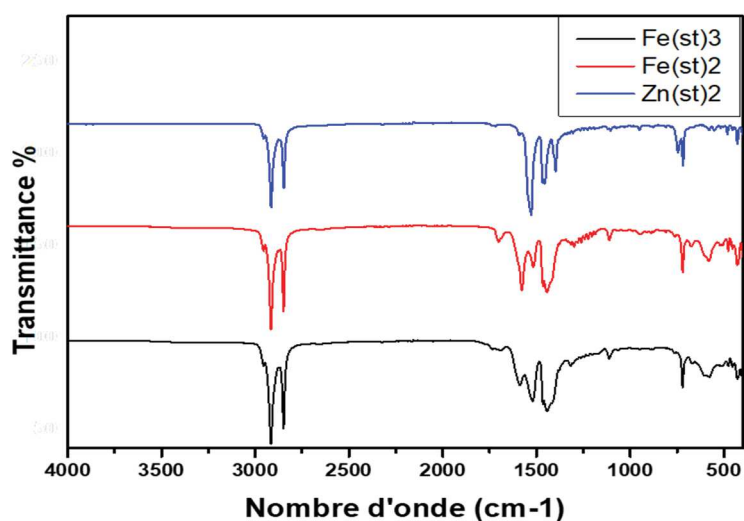


Figure 3 : Spectres FT-IR des stéarates de fer II, fer III et de zinc enregistrés entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} .

La Figure 3 présente les spectres FT-IR des stéarates de fer III et II et du stéarate de zinc enregistrés entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} . Ces spectres présentent trois différentes régions : (1) entre 2800 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} pour les groupements alkyles (CH_2), (2) entre 1400 cm^{-1} et 1550 cm^{-1} pour les carboxylates (COO^-) et (3) entre 400 cm^{-1} et 700 cm^{-1} pour les liaisons M-O (M : Fe, Zn). La Figure 4 illustre le spectre de stéarate de fer III avec l'indexation des principales bandes.

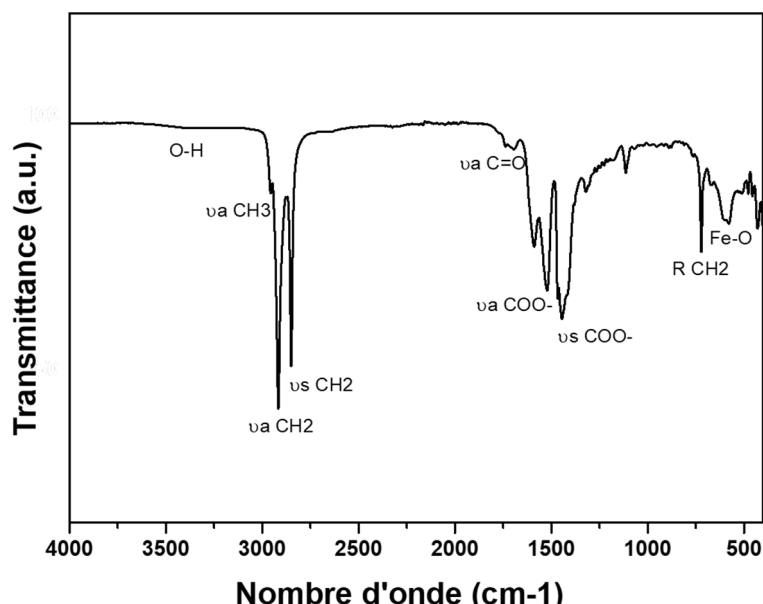


Figure 4 : Spectre FT-IR du précurseur de stéarate de fer III avec indexation des bandes principales.

La zone entre 3600 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} correspond aux élongations du groupement OH, plus précisément à l'eau adsorbée dans le précurseur. Dans notre cas, cette zone présente un

faible épaulement indiquant l'absence des groupements OH (et donc de l'eau) dans les structures des stéarates synthétisés. Les bandes à 2918 cm^{-1} et 2850 cm^{-1} sont associées aux élongations asymétrique (ν_a) et symétrique (ν_s) des liaisons $\nu(\text{C-H})$ des chaînes alkyles, respectivement.[13] Les deux principales bandes à 1530 cm^{-1} et 1469 cm^{-1} sont attribuées aux élongations asymétrique et symétrique des groupements $\nu(\text{COO}^-)$, respectivement. Il faut savoir que la différence entre ces deux bandes (noté Δ) est liée directement au mode de coordination des carboxylates à la surface des oxydes[14], [15] ou des métaux.[16], [17] En effet, le groupement carboxylate peut être coordonné sur le métal selon différents modes. On peut distinguer ces modes de coordination depuis les spectres en calculant la différence entre la vibration symétrique et asymétrique du groupement carboxylate ($\Delta\nu = \nu_a(\text{COO}) - \nu_s(\text{COO})$) (Figure 5). En général, une différence entre 200 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond à une coordination de type monodentate où un atome d'oxygène est attaché à un cation métallique. Une différence entre 140 cm^{-1} et 200 cm^{-1} correspond à une coordination bidentate pontante où un cation métallique est attaché à un atome d'oxygène. Enfin, une différence inférieure à 100 cm^{-1} correspond à une coordination bidentate chélate où un atome métallique est attaché à deux atomes d'oxygène [18]. En résumé $\Delta\nu_{\text{chélate}} < \Delta\nu_{\text{pontante}} < \Delta\nu_{\text{monodentate}}$.

Dans notre cas, la différence calculée est de 132 cm^{-1} , 77 cm^{-1} et 67 cm^{-1} pour le stéarate de fer II, fer III et de zinc, respectivement. Dans les trois cas, ceci suggère une coordination type bidentate chélate entre les carboxylates et les cations de Fer et zinc.

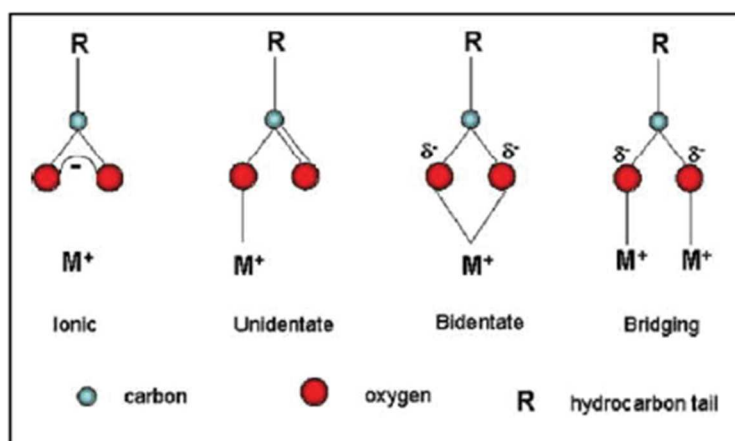


Figure 5 : Différents modes de coordination du groupement carboxylate à la surface des nanoparticules de ferrites. D'après Bronstein *et al.*[10], [19]

Pour les deux spectres des stéarates de fer II et III, deux bandes très fines ont été observé aux alentours de 580 cm^{-1} et 720 cm^{-1} et qui sont attribuées à l'élongation des liaisons $\nu(\text{Fe-O})$. [10]

2.2. Analyses thermogravimétriques (ATG)

La Figure 6 présente les analyses thermogravimétriques des stéarates de fer II et III et du celui de zinc et qui sont réalisées sous air avec une rampe de 10 °C/min jusqu'à une température de 500 °C. Pour les deux précurseurs de fer, une perte de masse en 3 étapes est observée entre 200 et 450 °C. Ces étapes sont attribuées, respectivement, à la dissociation des ligands du complexe et à la décomposition du reste des réactifs. Pour le stéarate de zinc, il est stable jusqu'à la température de ≈ 230 °C ensuite une perte de masse significative est observée après 300 °C. Un tel comportement de perte de masse a été observé par Chiu et al.[20]

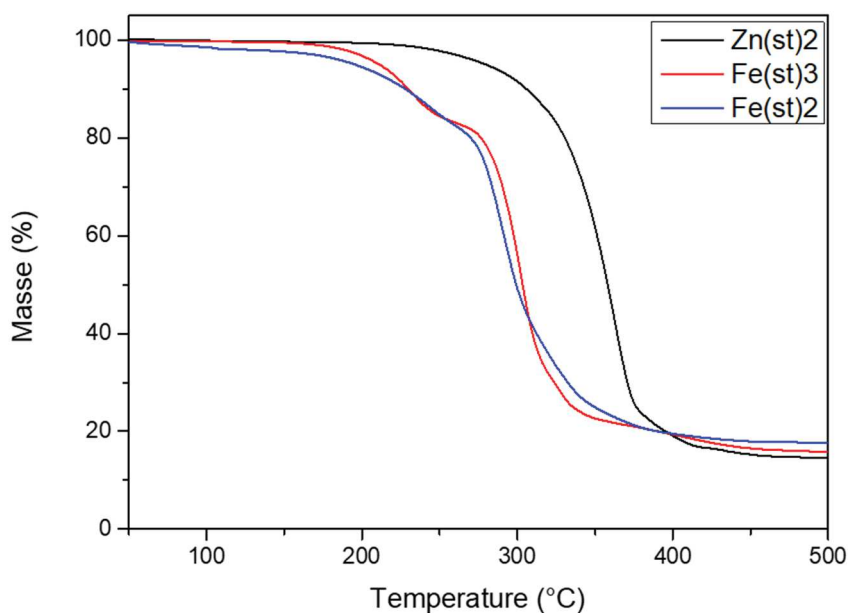


Figure 6 : Analyses thermogravimétriques des stéarates de fer et de zinc réalisées sous air en utilisant une rampe de température de 10 °C/min.

Les pertes de masse observées dans cette gamme sont dues à la dissociation de ligands (les groupements stéarates) du métal. En se basant sur la littérature, l'étape de nucléation est favorisée à une température de décomposition d'environ 30 % de la masse du complexe sur la courbe d'ATG ce qui correspond dans notre cas à l'intervalle 270 - 320 °C pour les stéarates de fer et de zinc, respectivement. L'étape de croissance est favorisée pour des températures au-delà de 320 °C. [10], [21] Au-delà de 400°C, les masses résiduelles mesurées sur les courbes d'ATG correspondent à la masse des métaux après la décomposition complète des chaînes de stéarates et sont donc de 18%, 16% et 14% pour le stéarate de fer II, fer III et zinc, respectivement.

III. Optimisation de la synthèse de nanoparticules de $Zn_xFe_{3-x}O_4$

1. Protocole standard de synthèse et de lavage des nanoparticules

Inspiré de nos travaux antérieurs [6], [22], le protocole standard de synthèse de nanoparticules est donné pour l'exemple de la ferrite de zinc comme suit : 2,2 mmol de stéarate de fer III (2 g) et 1,1 mmol de stéarate de zinc (0,7 g) sont dissous dans 20 ml d'octadécène choisi comme solvant. Pour le ligand, on a choisi d'utiliser l'acide oléique avec un rapport molaire ligand/précurseur égal à 1 ($n_{\text{(acide oléique)}} = n_{\text{(précurseurs)}}$) ce qui correspond à une concentration de 3,3 mmol d'acide oléique, soit une masse de 0,93 g. La solution est placée dans un ballon « bicol » et agitée pendant 30 min à une température de 100 °C, afin d'homogénéiser le milieu et enlever des éventuelles traces d'eau et/ou des solvants organiques. La solution est par la suite chauffée avec une rampe de 5 °C/min jusqu'à 270°C et est maintenue à cette température pendant 30 min. Ensuite, la solution est chauffée avec une rampe de 2°C/min jusqu'au 320 °C (température d'ébullition du solvant) et est maintenue sous reflux pendant 120 min. Après refroidissement jusqu'à la température ambiante par simple contact avec l'air, la couleur noire de la solution indique la formation des nanoparticules d'oxyde. La solution finale ainsi obtenue contient les nanoparticules synthétisées mais aussi une quantité importante de matière organique provenant du solvant, ligand et du précurseur non décomposé, ce qui nécessite une étape de lavage. C'est une étape cruciale lors de la synthèse par décomposition thermique : les nanoparticules sont tout d'abord précipitées par un excès d'acétone et centrifugées à une vitesse de 8000 tr/min. Une solution contenant un mélange de deux solvants (polaire et non polaire) est utilisée pour la procédure de lavage : un rapport acétone/éthanol égal à 2 est utilisé. Les nanoparticules sont ensuite centrifugées à une vitesse de 10000 tr/min. Une quantité minimale de chloroforme est utilisée à chaque fois pour redisperser les particules attachées aux parois des tubes utilisés lors de la centrifugation. En général, six (6) lavages sont suffisants pour avoir une solution claire. Les nanoparticules sont finalement dispersées dans du chloroforme et conservées pour les étapes d'études ultérieures.

2. Influence des paramètres expérimentaux sur la taille et la distribution en taille de nanoparticules

Le but de cette étape d'optimisation est de trouver les meilleures conditions expérimentales afin de synthétiser des nanoparticules avec des tailles homogènes et contrôlées. Dans la littérature, ceci passe par un contrôle des mécanismes de germination et de croissance qui doivent être bien séparés dans le temps. Pour ce faire, nous avons varié certains paramètres

expérimentaux de la synthèse comme par exemple la nature des précurseurs, leurs concentrations, la vitesse de montée en température, le rapport ligand/précurseur afin d'investiguer leurs influences sur les propriétés finales des particules. Toutes les étapes d'optimisation ont été réalisées sur la synthèse de la ferrite de zinc.

2.1. Comparaison des échantillons issus des précurseurs synthétisés / commerciaux

Pour étudier l'influence du type de précurseurs, deux « synthèses type » ont été réalisées dans les mêmes conditions décrites dans le protocole standard mais avec des complexes de stéarates de fer et du zinc (1) commerciaux ou (2) synthétisés au laboratoire. On part toujours d'un rapport 2/1 entre les précurseurs de stéarate de fer et de zinc, soit 2,2 mmol de stéarate de fer pour 1,1 mmol de stéarate de zinc. La concentration de l'acide oléique est de 3,3 mmol. La Figure 7 montre les images des nanoparticules correspondantes.

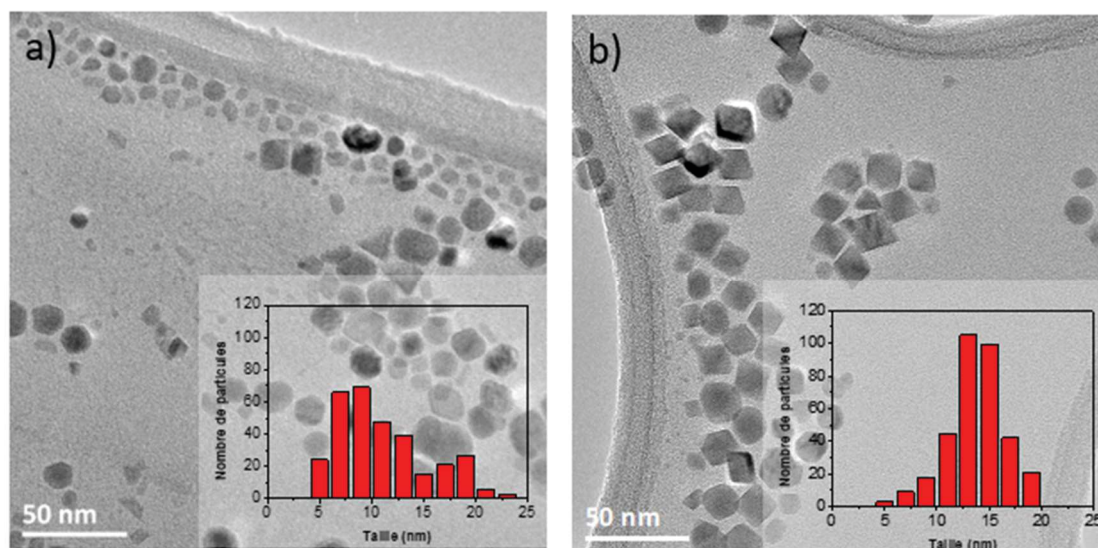


Figure 7 : Les nanoparticules obtenues en utilisant a) les précurseurs commerciaux et b) les précurseurs synthétisés au laboratoire. (En insert, les distributions de tailles correspondantes).

Les tailles moyennes et les écart types calculés à partir des images MET sont présentées dans le Tableau 1. On peut observer clairement une hétérogénéité de forme et de taille pour les nanoparticules synthétisées avec les précurseurs commerciaux i.e la présence de deux populations de particules avec des tailles/formes aléatoires. Ceci suggère que les étapes de nucléation et de croissance se produisent simultanément, ce qui peut être dû à l'instabilité des précurseurs commerciaux dans le temps suite à un effet de vieillissement et/ou à la présence d'impuretés.[10], [23] En effet, la synthèse en partant de ces précurseurs reste envisageable mais nécessite une grande partie d'optimisation pour donner des particules homogènes en taille et peut varier en fonction des lots des produits commercialisés. Pour les nanoparticules obtenues

dans les mêmes conditions mais issues des précurseurs synthétisés, la distribution des tailles est plus étroite révélant des mécanismes de germination et de croissance plus homogènes et séparées dans le temps. La forme des particules est plutôt facettée mais plus homogène dans le cas des précurseurs synthétisés.

Tableau 1 : Taille moyenne et écart-type pour les NPs obtenues à partir des précurseurs commerciaux et synthétisés.

Type de précurseurs	Taille moyenne (nm)	Ecart type
Commerciaux	10	4,2
Synthétisés	13,8	2,8

En comparant l'hétérogénéité en taille et en forme de nanoparticules synthétisées à partir des précurseurs commerciaux, nous avons décidé d'orienter notre choix vers ceux que nous avons synthétisé au laboratoire.

2.2. Influence du rapport molaire ligand / précurseur

Le rapport molaire ligand/précurseur est un paramètre important qui contrôle la stabilité du précurseur métallique lors de sa décomposition thermique. Dans notre cas, pour étudier l'effet de ce paramètre nous avons choisi trois rapports molaires ligand/précurseur (acide oléique/stéarates) différents dans le protocole de départ qui sont 1/1, 2/1 et 3/1. Les nanoparticules ainsi synthétisées sont présentées dans la Figure 8 et les tailles moyennes sont données dans le Tableau 2.

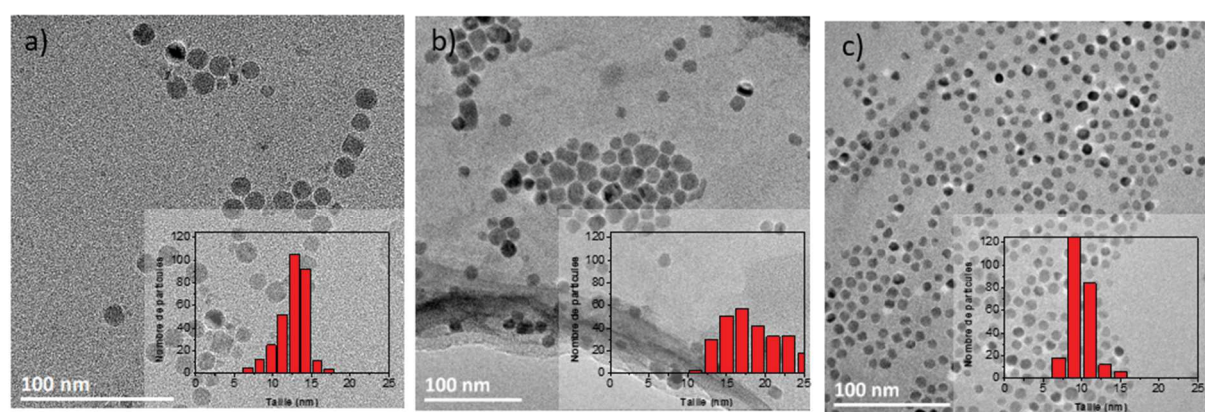


Figure 8 : Les nanoparticules synthétisées avec un rapport molaire ligand/précurseur de : a) 1/1, b) 2/1 , c) 3/1. (En insert les distributions de taille correspondantes)

Tableau 2 : Taille moyenne et écart-type pour les NPs obtenues à partir des précurseurs commerciaux et synthétisés.

Rapport ligand/précurseur	Taille moyenne (nm)	Ecart type
1/1	12,8	1,8
2/1	18,1	4,4
3/1	9,6	1,2

En passant d'un rapport molaire ligand/précurseur égal à 1 vers un rapport égal à 2, la taille des particules passe de $12,8 \pm 1,8$ nm à $18,1 \pm 4,4$ nm. Une telle augmentation de la taille des particules en fonction du rapport ligand/précurseur peut s'expliquer par la formation des précurseurs plus stables avec l'excès d'acide oléique. Cette stabilité va entraîner la formation de moins de germes à basse température, les précurseurs se décomposeront plutôt à hautes températures pour servir la phase de croissance et augmentant ainsi la taille des particules. Ceci est en accord avec les travaux de Demortière *et al.*[24] qui montrent une telle augmentation de la taille des particules en fonction du rapport ligand/précurseur : la taille des particules d'oxyde de fer ; synthétisées à partir d'un oléate de fer et en utilisant l'acide oléique comme ligand ; augmentait de 2,5 nm pour un rapport ligand/précurseur de 0,5 à 14 nm pour un rapport de 1,8. Aussi, les travaux de Hufschmid *et al.*[4] montrent une évolution de taille des particules d'oxyde fer synthétisées à partir de l'oléate de fer lorsque la synthèse est faite sous excès d'acide oléique comme ligand : ils ont remarqué une augmentation de la taille des particules allant de 13 nm à 19 nm en augmentant le rapport molaire acide oléique/oléate de fer de 0 à 25.

Pour un rapport ligand/précurseur plus grand (dans notre cas égal à 3), la taille moyenne des particules synthétisées est de $9,6 \pm 1,2$ nm. Cette diminution peut s'expliquer par la formation des précurseurs qui sont encore plus stables lors de deux étapes de germination et de croissance et ceci même à hautes températures, limitant ainsi la décomposition des précurseurs lors de l'étape de croissance ce qui se traduit enfin par une diminution de la taille. Dans la littérature, les travaux de Qi *et al.* montrent une telle diminution de la taille des particules d'oxyde de fer en augmentant le rapport entre le ligand de type d'amines aliphatique et le précurseur d'acétylacétonate de fer [25] : lorsque ce rapport passait de 17 à 20, la taille des nanoparticules de magnétite passe de 27 à 20 nm.

Dans la littérature, il n'y a pas un consensus évident concernant l'effet de ce paramètre sur la taille des particules, et l'évolution de la taille des nanoparticules avec ce rapport n'est pas clairement établie. Des évolutions contradictoires ont été rapportées : des augmentations ou des diminutions et mêmes des variations de taille avec ce rapport. En effet, la taille finale des

nanoparticules peut dépendre de nombreux paramètres : la nature du précurseur, la structure du complexe qui dépend de sa préparation, ou encore sa stabilité qui peut être modifiée suivant les conditions de décomposition (solvant, nature du ligand, etc...).

2.3. Influence de la concentration des précurseurs

La concentration des précurseurs est, également, un paramètre essentiel qui permet de contrôler directement la vitesse de supersaturation du milieu en précurseur lors de la synthèse par décomposition thermique. Selon la théorie de LaMer[26], le contrôle de la vitesse de supersaturation des précurseurs permet de séparer les phases de germination et de croissance. L'objectif ici est de varier la concentration des réactifs (ligand et précurseurs) dans le volume de 20 ml de solvant utilisé et de constater l'effet de cette modification sur la taille et sur la distribution en taille des NPs. Pour ce faire, nous avons choisi deux concentrations pour les réactifs, la première de 2,2 mmol et la deuxième de 3,3 mmol. En sachant que le rapport molaire ligand/précurseur reste inchangé. Les nanoparticules synthétisées avec ces deux concentrations sont présentées sur la Figure 9 et les tailles moyennes sont résumées dans le Tableau 3.

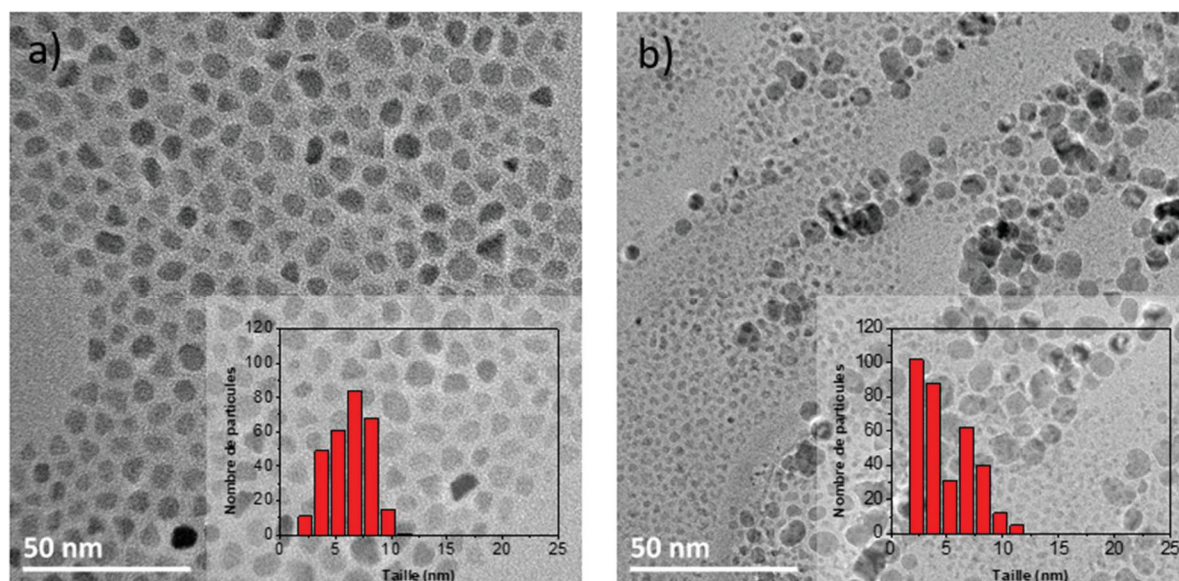


Figure 9 : Les nanoparticules synthétisées avec une concentration des précurseurs du fer de : a) 2,2 mmol et b) 3,3 mmol. (En insert les distributions de taille correspondantes)

On peut constater que pour une concentration plus faible en précurseurs, les tailles des nanoparticules sont plus homogènes, avec une valeur moyenne de $6,5 \pm 1,8$ nm. Quand la concentration augmente, la distribution en taille est affectée et les particules présentent deux populations avec des tailles autour de 2 et 7 nm. Ceci peut être justifié par l'excès du précurseur dans le milieu : en effet, la concentration importante des précurseurs va induire un mécanisme

de germination plus rapide (en relation avec une supersaturation plus rapide), mais qui va se poursuivre en parallèle avec le mécanisme de croissance.

Tableau 3 : Taille moyenne et distribution en taille des NPs obtenues en fonction de la concentration des précurseurs.

Concentration des précurseurs	Taille moyenne (nm)	Ecart type
2,2 mmol	6,5	1,8
3,3 mmol	3,7	2,3

En conséquence, nous obtenons des particules avec des tailles plus grandes résultant de la croissance des premiers germes, mais aussi des petites particules issues des mécanismes de germination subséquentes se déroulant en parallèle avec la croissance des premières. Des comportements similaires ont été déjà observé dans la littérature. [27], [28]

2.4. Influence de la vitesse du chauffage

La vitesse de montée en température ou « la rampe » de chauffage est un paramètre important dans la synthèse par décomposition thermique car elle semble contrôler l'homogénéité de la phase de germination et qui a un impact direct sur la morphologie et la distribution en taille des nanoparticules. En général, si cette vitesse est faible, la formation des monomères se produit avec une faible cinétique sur une large plage de température. Par contre, si cette vitesse est grande, l'étape de croissance peut démarrer avant la fin de l'étape de germination, ce qui entraîne la polydispersité des tailles des nanoparticules synthétisées. [29] Dans notre cas, l'étude de l'effet de la vitesse de montée en température a été réalisée en introduisant un palier de 30 min à la température de 270 °C (Figure 10). Ce palier s'avère primordial dans le cas des synthèses des NPs en utilisant deux précurseurs avec des températures de décomposition différentes (voir ATG, Figure 6) afin de s'assurer d'une décomposition « simultanée » des deux complexes et de séparer dans le temps les étapes de germination et de croissance.[22]

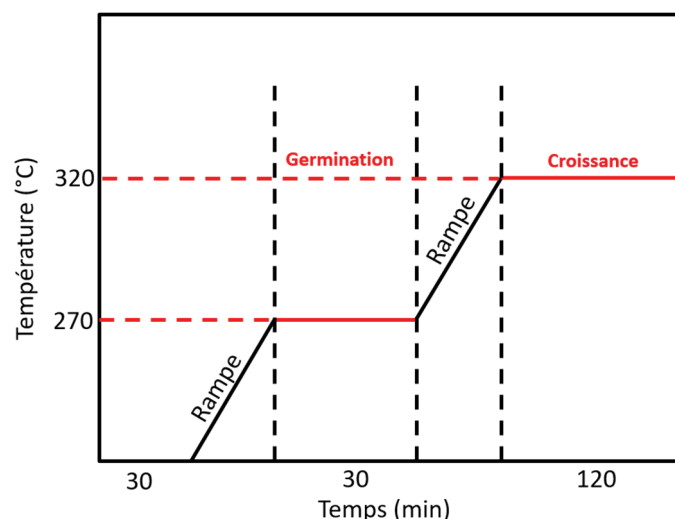


Figure 10 : Evolution de la température lors d'une synthèse typique des NPs par décomposition thermique des complexes métalliques.

Nous avons comparé les résultats de synthèse des NPs obtenues avec des vitesses de chauffage de 5 °C/min et 2 °C/min à partir du palier réalisé à 270 °C jusqu'à 320°C. La Figure 11 présente les images MET des particules ainsi synthétisées, les tailles moyennes correspondantes étant résumées dans le Tableau 4.

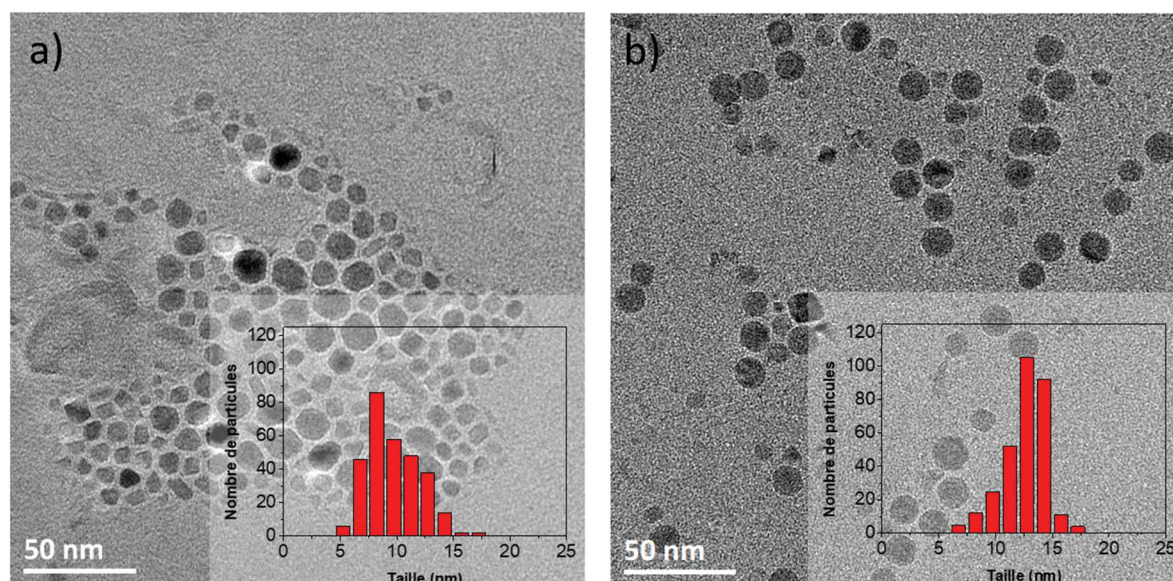


Figure 11 : Images MET de nanoparticules synthétisées avec une vitesse de montée en température de : a) 5 °C/min et de b) 2 °C/min, en considérant une rampe de 30 min à 270 °C. (En insert les distributions de taille correspondantes)

Tableau 4 : Influence de la vitesse de montée en température sur la taille moyenne des nanoparticules

Vitesse de montée en température (°C/min)	Durée à 270 °C	Temps de réaction (min)	Taille moyenne des particules (nm)	Ecart type
5	30'	120	9,2	2,2
2	30'	120	12,8	1,8

D'une façon générale, une bonne monodispersité en taille est obtenue quand il y a une séparation des phases de germination et de croissance. Les NPs synthétisées avec une rampe de 5 °C/min présentent une distribution en taille relativement large et des morphologies sphériques et facettées. En revanche, l'analyse MET montre que les particules synthétisées avec une vitesse de chauffage de 2 °C/min présentent une distribution en taille plus étroite avec une taille moyenne de $12,8 \pm 1,8$ nm et des formes plus homogènes et plutôt sphériques. Néanmoins, on peut remarquer l'existence d'une deuxième population de particules qui peuvent être facilement éliminées par une étape de sélection de taille lors du lavage.

3. Conclusion

En conclusion de cette partie, nous avons réussi à optimiser la synthèse par décomposition thermique des nanoparticules de ferrite de zinc, ce qui nous permet de proposer un protocole pour synthétiser des nanoparticules relativement homogènes en forme et en taille. En fonction des paramètres utilisés, cette taille peut varier de 5 nm à 20 nm. A mentionner que, dans toutes ces synthèses, nous avons travaillé avec l'acide oléique qui est couramment utilisé dans la littérature, afin de réduire le nombre des paramètres à considérer pour optimiser la synthèse.

Nous avons commencé en étudiant l'influence des précurseurs, commerciaux ou synthétiques, de stéarate de fer et de zinc en utilisant un protocole standard. Nous avons pu observer que les précurseurs synthétisés conduisent à des nanoparticules de taille bien plus homogènes. Cette étude montre que la stabilité des précurseurs de stéarate reste un point critique sur l'obtention des nanoparticules de forme et taille contrôlées.

Le deuxième paramètre que nous avons fait varier dans cette étape d'optimisation a été le rapport molaire « ligand/précurseur » ; en considérant le ligand le plus utilisé dans la littérature qui est l'acide oléique, nous avons choisi trois rapports à savoir 1, 2 et 3. Il s'est avéré qu'avec un rapport 3), les nanoparticules ont une taille plus petite avec une distribution de taille plus étroite par rapport celles synthétisées dans les mêmes conditions mais avec un rapport 2.

Tandis que pour un rapport 1, la taille des particules est de 12,8 nm et une distribution étroite, ces nanoparticules représentent aussi une forme plus homogène comparé au rapport 2 et 3. Ceci suggère que l'excès de ligand va s'adsorber sur le complexe et le stabiliser favorisant sa décomposition à plus haute température ce qui provoque une augmentation de la taille des particules. Pour des quantités plus importantes de ligand la stabilité des complexes est maintenue même à hautes températures entraînant la diminution de la taille des particules.

Pour ce qui est étude de la concentration en précurseurs, à rapport ligand/précurseur fixé, nous avons constaté qu'une concentration plus importante en précurseur conduit à des nanoparticules plus polydisperses (un écart-type important). Ceci peut s'expliquer par le fait que, lorsque la concentration en précurseurs augmente, l'étape de croissance peut se dérouler en même temps tant que celle de germination.

Finalement, concernant la vitesse de montée en température, les synthèses ont été réalisées en utilisant un palier de 30 min à 270 °C afin de permettre une décomposition simultanée des stéarates de fer et de zinc et une séparation dans le temps entre les étapes de germination et de croissance. Deux vitesses de chauffage ont été comparées, à savoir 2°C/min et 5°C/min. Les meilleures morphologies et distributions de taille ont été obtenue avec une rampe de 2°C/min.

Donc pour résumer, les paramètres choisis sont: une vitesse de montée en température de 2 °C/min et un palier de 30 min à 270 °C, une concentration de précurseurs de stéarate de fer de 2,2 mmol, un rapport ligand/précurseurs égal à 1 et l'utilisation des précurseurs synthétisés.

Maintenant, une fois la synthèse pré-optimisée, nous allons procéder à la synthèse d'une série d'échantillons de nanoparticules de magnétite dopée avec des faibles quantités de zinc et investiguer l'influence du taux de dopage de zinc sur les propriétés structurales, morphologiques et magnétiques des nanoparticules dans le but de leur application en hyperthermie magnétique.

IV. Synthèse et caractérisation des nanoparticules de magnétite dopée au zinc $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x = 0, 0,1, 0,3, 0,5$ et 1)

Dans cette partie, nous allons présenter l'influence de l'insertion du zinc dans la structure de la magnétite sur les propriétés structurales et magnétiques des nanoparticules synthétisées par la méthode de décomposition thermique. Pour cela, cinq échantillons de composition $Zn_xFe_{3-x}O_4$ (avec $x=0, 0,1, 0,3, 0,5$ et 1) ont été synthétisés en utilisant le protocole optimisé dans la section précédente. Les synthèses ont été réalisées selon le schéma suivant :

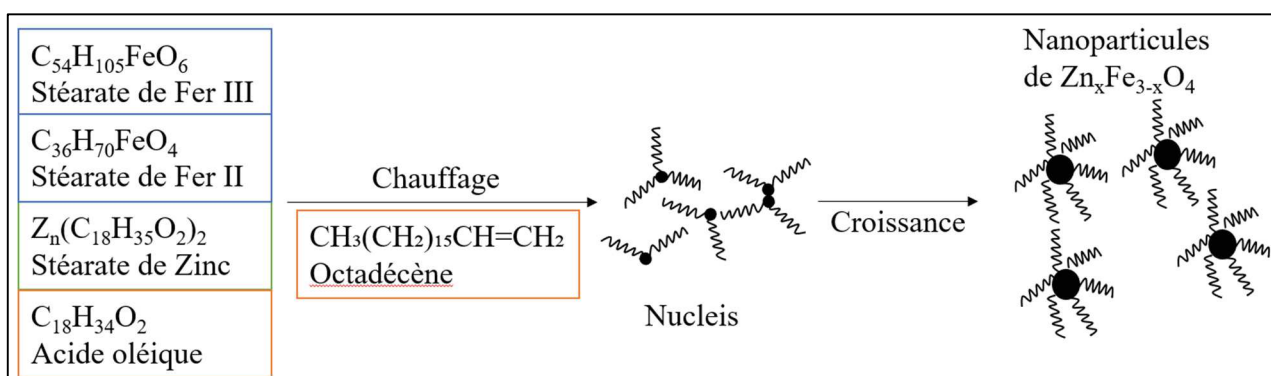


Schéma 1 : Principe de la méthode de décomposition thermique des stéarates pour synthétiser des nanoparticules de composition $Zn_xFe_{3-x}O_4$.

Les particules ont été synthétisées et lavées selon le protocole standard proposé dans le paragraphe III.1. Pour obtenir la composition souhaitée, le rapport molaire des précurseurs de fer et de zinc a été varié pour chaque échantillon. Les nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4) et de ferrite de zinc ($ZnFe_2O_4$) ont servi comme références de comparaison pour les différentes caractérisations réalisées.

D'après la littérature, les ions Zn^{2+} s'insèrent préférentiellement dans les sites tétraédriques de la structure spinelle de la magnétite. [30] – [32] Les rapports molaires entre les précurseurs de stéarate fer II, de stéarate de fer III et de stéarate de zinc ont été donc calculés pour que le zinc remplace le fer III qui se trouve sur ces sites. La formule finale de notre composé étant $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x = 0, 0,1, 0,3, 0,5, 1$), les valeurs de x pour les trois composés intermédiaires représentent respectivement 3,33 %, 10 % et 16,6 % de fer III. Les concentrations des précurseurs sont présentées dans le Tableau 5. Le Tableau 6 illustre les conditions expérimentales utilisées pour la synthèse de cinq échantillons de $Zn_xFe_{3-x}O_4$.

Tableau 5 : Rapports molaires entre les complexes métalliques de stéarates et d'acide oléique.

Echantillon	Concentration en mmol			
	Stéarate de fer III Fe(st) ₃	Stéarate de fer II Fe(st) ₂	Stéarate de zinc II Zn(st) ₂	Acide oléique
ZnFe ₂ O ₄	2,2	0	1,1	3,3
Zn _{0,5} Fe _{2,5} O ₄	1,65	1,1	0,55	3,3
Zn _{0,3} Fe _{2,7} O ₄	1,87	1,1	0,33	3,3
Zn _{0,1} Fe _{2,9} O ₄	2,04	1,1	0,16	3,3
Fe ₃ O ₄	2,2	1,1	0	3,3

Tableau 6 : Les conditions expérimentales utilisées pour la synthèse des échantillons de nanoparticules de Zn_xFe_{3-x}O₄

Echantillon	Précurseurs	Rapport ligand/ précurseurs	Palier à 270 °C	Taille moyenne des particules par MET (nm)
ZnFe ₂ O ₄	Fe(st) ₃ , Zn(st) ₂	1	30'	9,0 ± 1,5
Zn _{0,5} Fe _{2,5} O ₄	Fe(st) ₃ , Fe(st) ₂ , Zn(st) ₂	1	30'	12,8 ± 1,4
Zn _{0,3} Fe _{2,7} O ₄	Fe(st) ₃ , Fe(st) ₂ , Zn(st) ₂	1	30'	15,9 ± 1,7
Zn _{0,1} Fe _{2,9} O ₄	Fe(st) ₃ , Fe(st) ₂ , Zn(st) ₂	1	30'	18,7 ± 2,2
Fe ₃ O ₄	Fe(st) ₃ , Fe(st) ₂	1	30'	15,3 ± 1,5

1. Structure et morphologie des nanoparticules

1.1. Morphologie et taille des nanoparticules

Pour étudier l'influence de l'insertion du zinc sur la forme et la taille des nanoparticules synthétisées, des analyses par microscopie électronique en transmission (MET) ont été réalisées sur les cinq échantillons. La Figure 12 représente les clichés MET de ces échantillons, ainsi que leurs distributions de taille. L'ensemble des échantillons de la série présentent une morphologie sphérique, indépendamment de leur composition chimique. Selon les distributions de taille (Figure 12 en insert), et d'après les mesures granulométriques présentées dans la Figure 13, on observe que la taille des particules augmente légèrement en fonction de la concentration en zinc pour l'ensemble des échantillons. On a pu observer le même comportement dans le cas des nanoparticules synthétisées par la méthode coprécipitation (Chapitre 3). Dans la littérature, une telle augmentation de la taille des particules synthétisées dans des conditions similaires peut être due à l'insertion du zinc dans la maille de la magnétite.[33], [34]

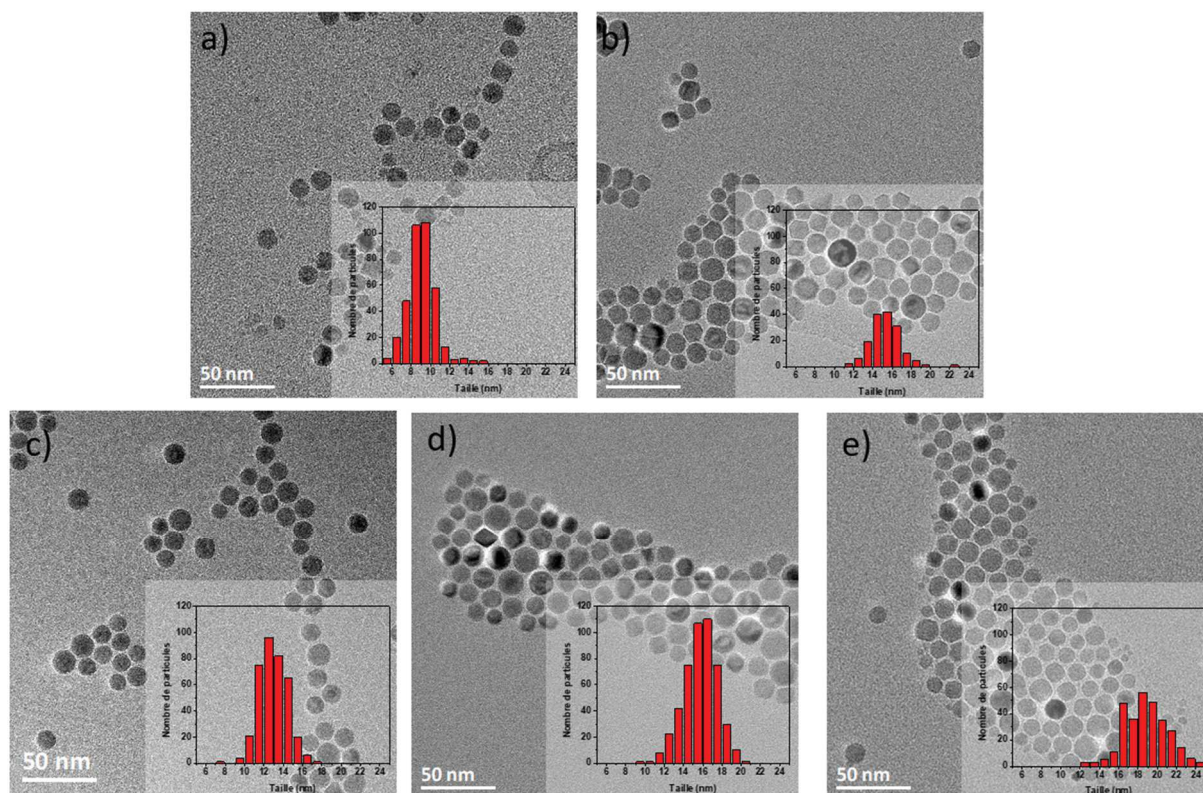


Figure 12 : Images MET des nanoparticules synthétisées : a) ZnFe_2O_4 , e) Fe_3O_4 , (b-d) $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ avec un pourcentage en zinc de 3,33%, 10% et 16,6 %. (En insert, les distributions en tailles correspondantes)

Tableau 7 : Tailles moyennes des nanoparticules issues des cinq échantillons calculés par MET et par DLS.

Echantillon	Taille « TEM » (nm)	Taille « DLS » (nm)
ZnFe_2O_4	$9,0 \pm 1,5$	13,8
$\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_{2,9}\text{O}_4$	$12,8 \pm 1,4$	22,2
$\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{2,7}\text{O}_4$	$15,9 \pm 1,7$	22,5
$\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$	$18,7 \pm 2,2$	33,1
Fe_3O_4	$15,3 \pm 1,5$	16,2

La ferrite de zinc constitue un cas particulier i.e une taille plus petite malgré un taux de dopage en zinc plus élevé. Il faut noter que quand la concentration du précurseur du zinc devient importante dans le milieu (cas de $x = 0,5$ et 1), des petites particules sont souvent observés dans les images MET. Ces particules peuvent être dues à la décomposition du précurseur du zinc seul, suite à des décompositions séparées de deux complexes. Les tailles moyennes des nanoparticules en suspension dans le chloroforme et mesurées par DLS sont plus importantes

que celles mesurées à partir des images MET. Ceci est due à la présence de la couche organique d'oléates à la surface des nanoparticules (environ 2 nm) et peut révéler une agrégation relativement faible.

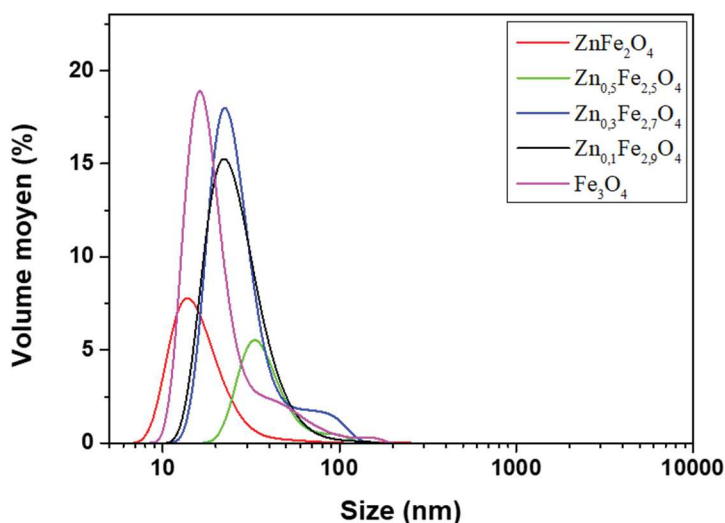


Figure 13 : Distribution de taille en volume de NPs synthétisées par décomposition thermique et en suspension dans le chloroforme.

1.2. Structure cristalline des nanoparticules

1.2.1. Diffraction des rayons X

Pour les analyses par diffraction des rayons X (DRX), les cinq suspensions de nanoparticules, initialement dispersées dans le chloroforme, ont été évaporées à l'aide d'un évaporateur rotatif et déposés au centre du porte échantillon du diffractomètre. Les nanoparticules sont caractérisées par DRX dans le but de déterminer précisément leurs structures cristallines. Le paramètre de maille et la taille moyenne des domaines diffractants (les cristallites) ont été calculés à partir de l'affinement des diffractogrammes expérimentales en utilisant le programme Fullproof [35]. La taille des domaines diffractants a été également mesurée en utilisant la formule de Debye-Scherrer à partir de raie (311), la plus intense de la phase spinelle.

Les diffractogrammes ont été acquis sur un diffractomètre D8000 (Bruker D8 Advance équipé d'une source monochromatique de cuivre, $K\alpha = 0,154056$ nm, et d'un détecteur Sol-X), avec un temps de comptage de 0,03 s en présence de silicium (broyé et lavé à la soude) utilisé comme étalon interne. Les raies de diffraction du silicium servent à déterminer la position absolue des raies lors de l'affinement des diffractogrammes à l'aide du programme Fullproof.

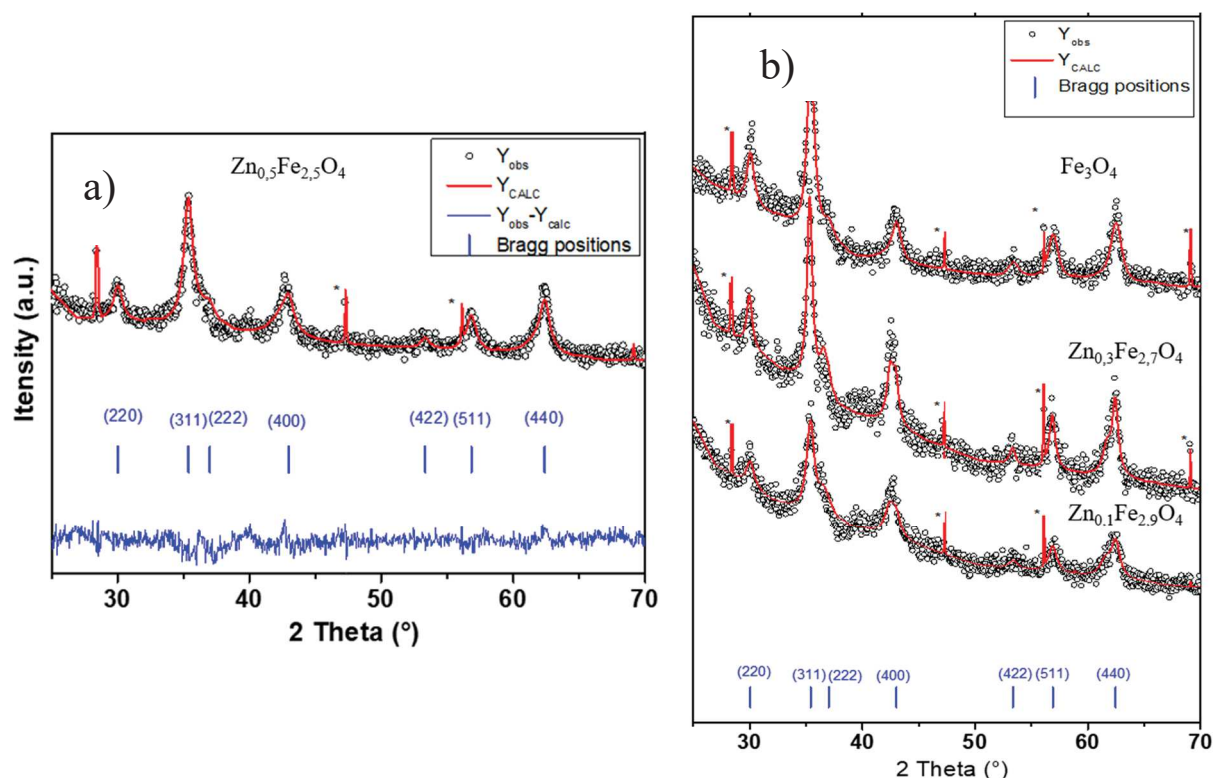


Figure 14 : Diffractogrammes des rayons X obtenus expérimentalement (cercles noir) et calculés (lignes rouge) a) de l'échantillon $\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$; b) les autres échantillons de la série. (Les traits bleus représentent les positions attendues des raies de Bragg correspondants)

La Figure 14.a montre les diffractogrammes enregistré et calculé pour l'échantillon $\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ entre 25 et 70° en géométrie 2 θ . La Figure 14.b présente les diffractogrammes expérimentaux et calculés pour les trois autres échantillons de $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0,1, 0,3$). Pour tous échantillons, l'identification des pics de diffraction a été réalisée par rapport aux pics de la structure spinelle de l'oxyde de fer (Fe_3O_4 , fichier JPCDS n°01-080-7683) ou de la ferrite de zinc (ZnFe_2O_4 , fichier JPCDS n°01-074-8584). Les diffractogrammes ont été affinés en utilisant le mode « Pattern-Matching » avec le logiciel Fullprof.

L'analyse des diffractogrammes indique que ces particules sont formées d'une seule phase cristalline de structure spinelle. On peut observer que, quel que soit le taux d'insertion de zinc, le déplacement des pics de diffraction n'est pas important, ce qui illustre que cette phase reste inchangée. L'absence d'une phase supplémentaire de ZnO pour les nanoparticules suggère que les ions Zn^{2+} sont incorporés dans la phase spinelle.

Les différentes valeurs de paramètre de maille et de la taille de cristallites sont résumées dans le Tableau 8. Le paramètre de maille calculé par FullProf pour la magnétite ($x=0$) est de

8,395 Å, très proche du paramètre de maille théorique qui est de 8,396 Å (Fichier JPCDS n° 19-0629), ce qui se traduit par un effet limité de l'oxydation de surface des NPs.

Tableau 8 : Paramètres de maille calculés suite à l'affinement des diffractogrammes pour les différents échantillons de $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

Echantillons	a (Å) Fe_3O_4
$\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$	8,411(9)
$\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{2,7}\text{O}_4$	8,402(1)
$\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_{2,9}\text{O}_4$	8,403(7)
Fe_3O_4	8,395(8)

Pour les échantillons dopés avec du zinc, on remarque que ces paramètres sont légèrement supérieurs à celui de la magnétite (entre 8,403 Å et 8,411 Å). Cette augmentation du paramètre de maille indique l'insertion des ions de zinc dans la maille comme souvent reporté dans la littérature [19-21]. Dans notre cas, il est fort probable que les ions Fe^{3+} de rayon ionique de 0,65 nm qui occupent les sites tétraédriques soient substitués par les ions Zn^{2+} qui ont un rayon ionique plus grand (autour de 0,74 nm) en accord avec les résultats reportés dans la littérature [36]–[38]. Un comportement similaire a été observé dans le cas des nanoparticules synthétisées par coprécipitation qui ont fait l'objet du chapitre précédent.

1.2.2. Diffraction électronique et MET-HR

Les propriétés structurales des nanoparticules ont été également investiguées par diffraction électronique et par imagerie MET à haute résolution.

La Figure 15 présente des images de haute résolution typiques des nanoparticules issues de cinq échantillons $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Les nanoparticules obtenues sont bien cristallisées dans la totalité de leur volume. Mentionnons que l'orientation aléatoire des nanoparticules par rapport au faisceau électronique définit les plans cristallographiques observés. Les distances mesurées sur plusieurs particules sont de 2,99 Å, 2,05 Å et 2,43 Å qui correspondent à la famille de plans (220), (400) et (222) de la structure spinelle. Pour la ferrite de zinc la distance de 2,52 Å mesurée correspond à la famille des plans (311), également de la structure spinelle.

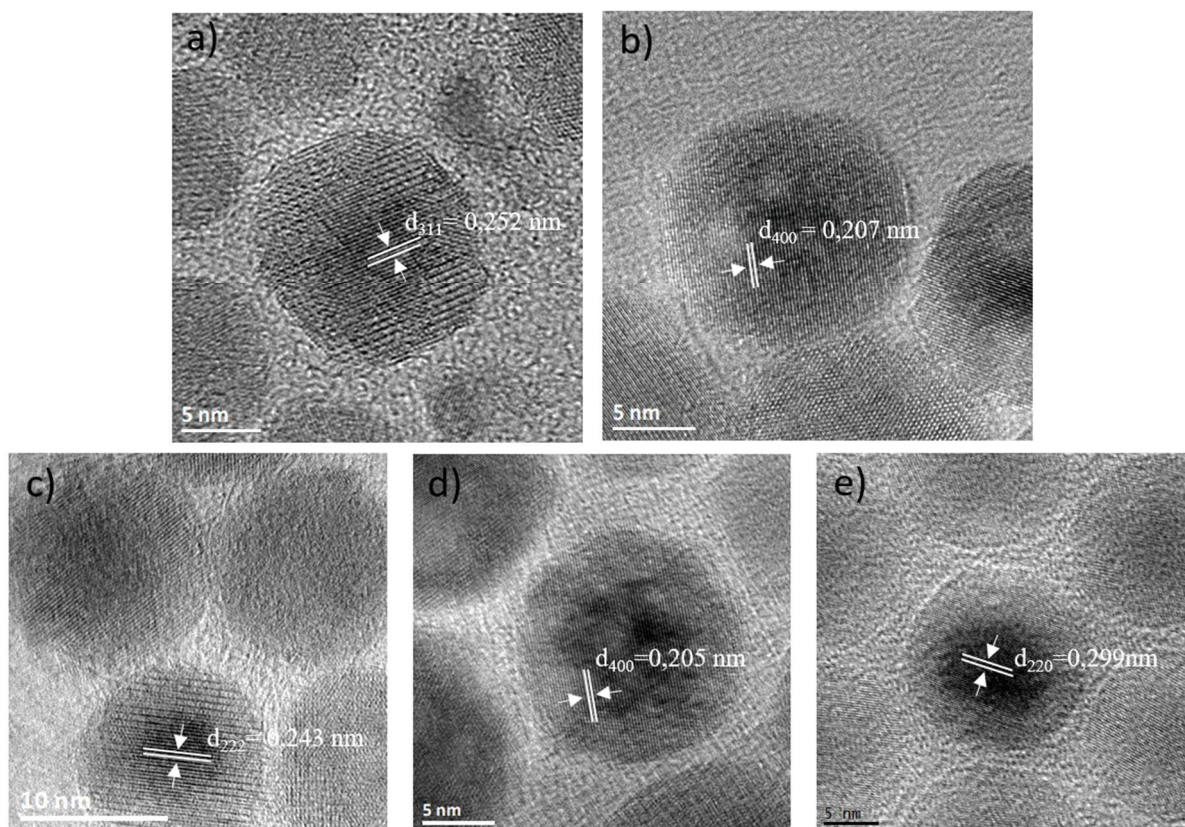


Figure 15 : Images MET-HR des différentes nanoparticules synthétisées : a) ZnFe_2O_4 , (b-d) les échantillons de concentration en zinc 16,6 %, 10% et 3,33% et e) Fe_3O_4

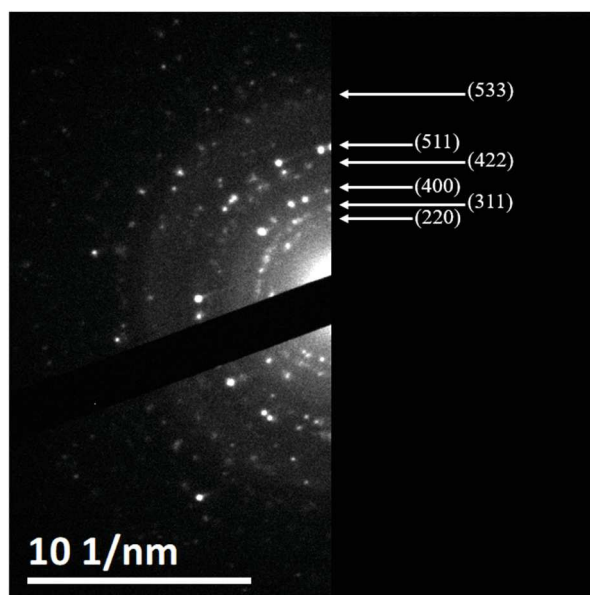


Figure 16 : Cliché de diffraction électronique obtenu sur des nanoparticules de magnétite avec l'indexation des tâches et anneaux par les plans typiques de la structure spinelle.

La Figure 16 présente un cliché de diffraction électronique typique réalisée sur un ensemble de nanoparticules de magnétite ; les taches individuelles ou les anneaux de diffraction ont été indexés en considérant les plans (hkl) de la magnétite (fiche JCPDS n°01-080-7683).

Mentionnons que les nanoparticules contenant du zinc présentent des clichés de diffraction similaires.

Tableau 9 : Distances d_{hkl} théoriques de la magnétite extraite de la fiche JCPDS 01-080-7683, distances mesurées sur les clichés de diffraction, ainsi que les fréquences (inverses des distance $1/d_{hkl}$) correspondants et le type de plan (hkl) associé.

d_{hkl} théorique Fe_3O_4 (Å)	d_{hkl} mesuré (Å)	$1/ d_{hkl}$ mesuré (Å ⁻¹)	(hkl)
2,97	3,10	0,321	(220)
2,53	2,61	0,382	(311)
2,10	2,20	0,453	(400)
1,71	1,66	0,599	(422)
1,61	1,54	0,648	(511)
1,28	1,25	0,798	(533)

Le Tableau 9 résume les valeurs des distances interréticulaires de la magnétite stœchiométrique (fiche JCPDS n°01-080-7683), les plans (hkl) auxquels ces distances sont associées, ainsi que les distances interréticulaires mesurées sur les clichés de diffraction des différents échantillons, les valeurs présentées dans le tableau correspondent aux plans mesurés de la structure spinelle de la magnétite. En comparant ces distances, nous pouvons observer que, dans la limite des incertitudes de mesure, les distances interréticulaires mesurées sont relativement proches de celles théoriques.

1.2.3. Spectroscopie infrarouge (FT-IR)

La Figure 17 présente les spectres FT-IR des différents échantillons de $Zn_xFe_{3-x}O_4$ enregistrés entre 4000 et 400 cm^{-1} . Comme dans le cas des spectres FT-IR des précurseurs de stéarates (Paragraphe II.2), les spectres des nanoparticules synthétisées présentent trois zones distinctes, dont les bandes d'absorbance peuvent être attribuées aux vibrations des chaînes alkyles de surface (3000 – 2800 cm^{-1}), les vibrations des groupements carboxylates des stéarates, et aux liaison métal-oxygène (800 – 400 cm^{-1}).

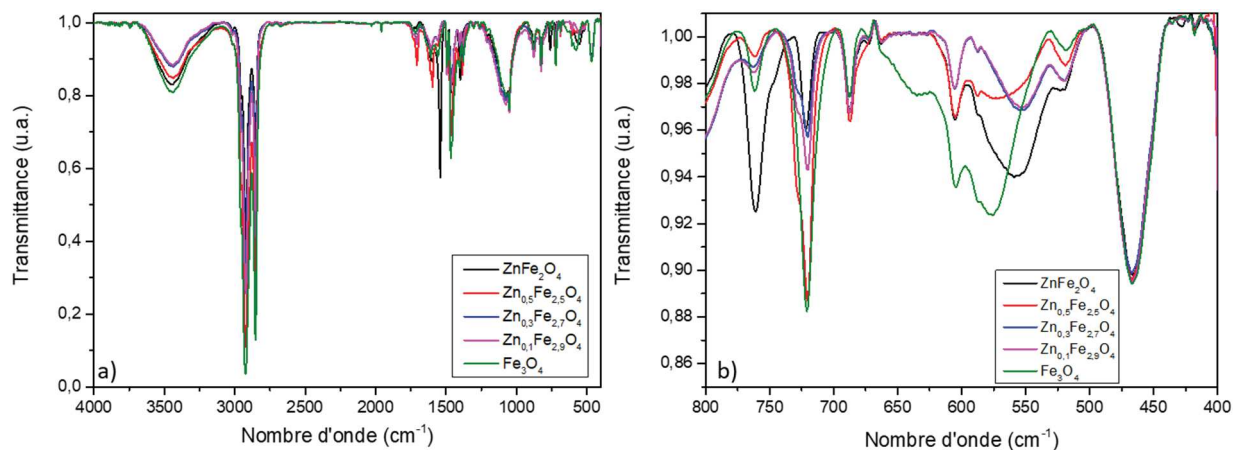


Figure 17 : a) Spectres FT-IR des NPs ferrite de zinc, magnétite et magnétite dopée avec 16,6 %, 10 % et 3,3 % en zinc. b) Zoom sur la région 400-800 cm^{-1} des spectres de différents échantillons.

Nous allons nous intéresser à la zone 800 - 400 cm^{-1} (Figure 17 droite) caractéristique des liaisons M-O (M=Fe, Zn). En effet, cette zone peut nous renseigner sur la présence de défauts et/ou des lacunes dans la structure cristalline. Le cas de la magnétite stœchiométrique doit présenter dans cette zone une seule bande localisée à 580 - 590 cm^{-1} , ainsi qu'un épaulement vers 700 cm^{-1} qui est attribué à l'oxydation superficielle. [6] Alors que la maghémite (issue de l'oxydation de la magnétite) présente une large bande dans la zone 800 - 400 cm^{-1} dont la résolution va dépendre de l'ordre structural.[39], [40]. Cette large bande est due à la présence des lacunes dans la structure cristalline suite à la diffusion des atomes d'oxygène due à l'oxydation à la surface des NPs.[41] Ceci étant le cas ici pour les nanoparticules de magnétite ($x=0$) révèle un état d'oxydation avancé, ce qui peut s'expliquer par le fait que les spectres FT-IR ont été enregistrés après une longue période (deux mois) après la synthèse. Dans le cas des nanoparticules de $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, la présence d'une telle bande s'explique par une structure qui présente des défauts et/ou des lacunes.

1.2.4. Composition Chimique des nanoparticules de $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0,1, 0,3, 0,5$ et 1)

Afin de quantifier les éléments chimiques présents dans les nanoparticules de $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ et remonter ainsi à leur composition exacte, nous avons réalisé des cartographies par spectroscopie EDX (Energy dispersive X-ray Spectrometry). La Figure 18 présente des images acquises en mode STEM (Bright Field et Dark Field) des régions typiques des différents échantillons sur lesquels les analyses EDX ont été effectuées.

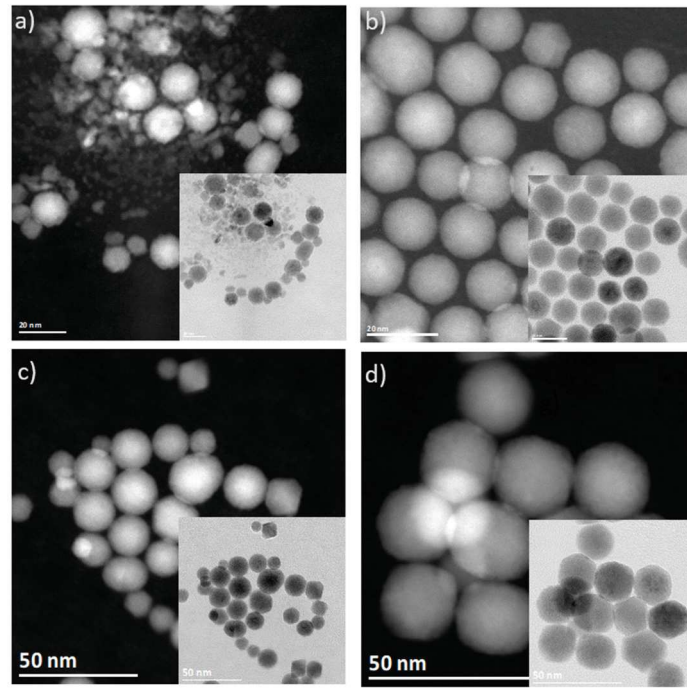


Figure 18 : Images STEM champ sombre annulaire (champ clair en insert) des échantillons a) de ferrite de zinc et b, c et-d) magnétite avec les taux d'insertion de zinc de 16,6% 10% et 3,6%, respectivement.

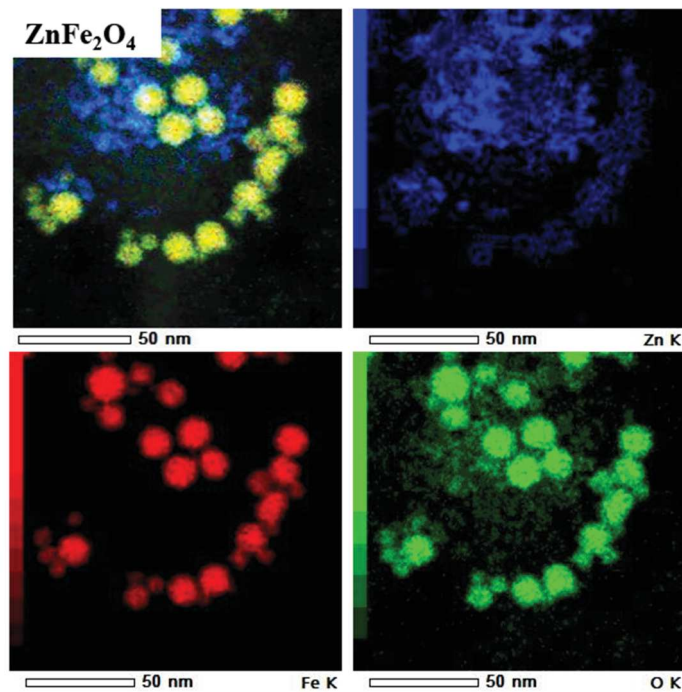


Figure 19 : Cartographies chimiques typiques obtenues par spectroscopie EDX sur les nanoparticules de ferrite de zinc

Pour l'ensemble des nanoparticules appartenant aux échantillons contenant du zinc nous pouvons observer dans les cartographies la présence du fer, de l'oxygène et du zinc. Rappelons que le précurseur de zinc se décompose à une température plus élevée que celle du

précurseur de fer i.e aux alentours de la température d'ébullition du solvant ; en extrapolant ce constat, on pourrait s'attendre qu'il soit localisé plutôt vers la surface des particules.

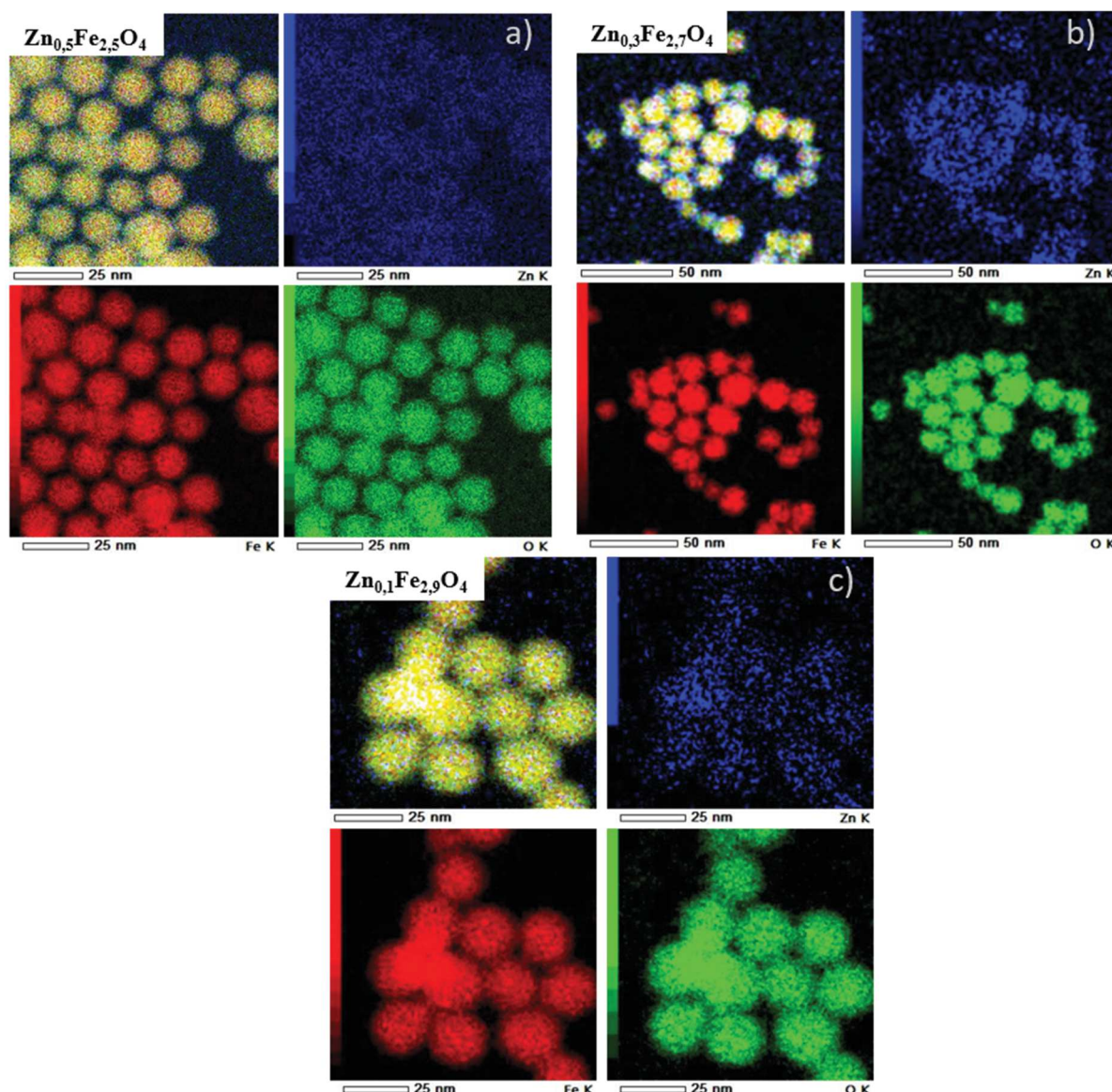


Figure 20 : Cartographies chimique obtenues par EDX sur les nanoparticules des échantillons suivants : a) $\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, b) $\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.7}\text{O}_4$, c) $\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_{2.9}\text{O}_4$. Une cartographie relative est représentée pour chaque échantillon, avant les cartographies élémentaires (Zn en bleu, Fe en rouge, O en vert).

Sur la zone analysée de l'échantillon de ferrite de zinc (Figure 19), on observe toutefois la présence de deux populations de NPs : (1) des grandes particules qui présentent des distributions homogènes en Fe, Zn et O et (2) des petites particules qui sont plus chargées en Zn. Ceci peut être du, effectivement, à la décomposition « retardée » du stéarate de zinc qui peut entraîner la formation des particules distinctes à base de Zn en plus de sa contribution à la formation des particules à base de Fe-Zn. Néanmoins, les images MET analysées auparavant ne montrent pas une présence importante de telles particules (les petites), également les analyses réalisées par DRX ne révèlent pas la présence d'une phase cristalline secondaire telle que le

ZnO. En plus, les petites particules présentes dans la Figure 18 ne présentent pas des tailles et/ou des formes bien définies et peuvent donc résulter des résidus de stéarates de zinc. Pour les trois échantillons de $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x=0,1$, $0,3$ et $0,5$, Figure 20), les cartes chimiques montrent une distribution plutôt homogène du fer et du zinc à l'échelle des particules primaires.

Tableau 10 : Concentrations atomiques visées et mesurées par EDX des éléments chimiques métalliques présents dans les échantillons contenant du zinc.

Echantillon	Pourcentages atomiques déduits par EDX (%)		Pourcentages atomiques visées dans la synthèse (%)	
	Fe	Zn	Fe	Zn
$\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_{2,9}\text{O}_4$	96,8	3,2	96,6	3,33
$\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{2,7}\text{O}_4$	92,4	7,6	89,9	10
$\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$	88,8	11,2	83,3	16,6

Le Tableau 10 résume les différentes concentrations relatives de zinc visées dans la synthèse et mesurées par EDX des nanoparticules correspondant aux échantillons $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Mentionnons que la durée de ces analyses EDX est comprise entre 30 et 60 min, selon l'échantillon, et elle ne peut pas être dépassée en raison de la contamination des échantillons par la décomposition de la couche organique de ligand située à la surface des particules. Malgré le rapport signal/bruit parfois faible dans ces cartographies, nous pouvons observer que la proportion relative du zinc mesurée par analyse EDX est inférieure à la proportion visée avant la synthèse à travers le rapport des deux précurseurs. Cette différence peut avoir comme origines, la précision lors de l'homogénéisation des précurseurs organométallique de la synthèse, la cinétique de croissance des particules, la zone choisie pour faire la cartographie et le temps d'analyse.

2. Propriétés magnétiques des nanoparticules

2.1. Cycles d'aimantation

Des mesures d'aimantation en fonction du champ appliqué ont été réalisées à basse température (5 K) et à température ambiante (300 K) sur l'ensemble des échantillons de nanoparticules de magnétite et celles avec différentes proportions de zinc ($x=0,1$, $0,3$ et $0,5$) (Figure 21). Afin de remonter aux valeurs d'aimantation, les valeurs mesurées de l'aimantation sont divisées par la masse de la phase oxyde dans les nanoparticules i.e après déduction de la

partie organique (estimée par ATG). Pour faciliter la comparaison entre les différents échantillons, les courbes sont normalisées par rapport à la valeur de l'aimantation à saturation. Les valeurs du champ coercitif H_c , du rapport M_r/M_s et de l'aimantation à saturation M_s mesurées à 5 K sont données dans le Tableau 11.

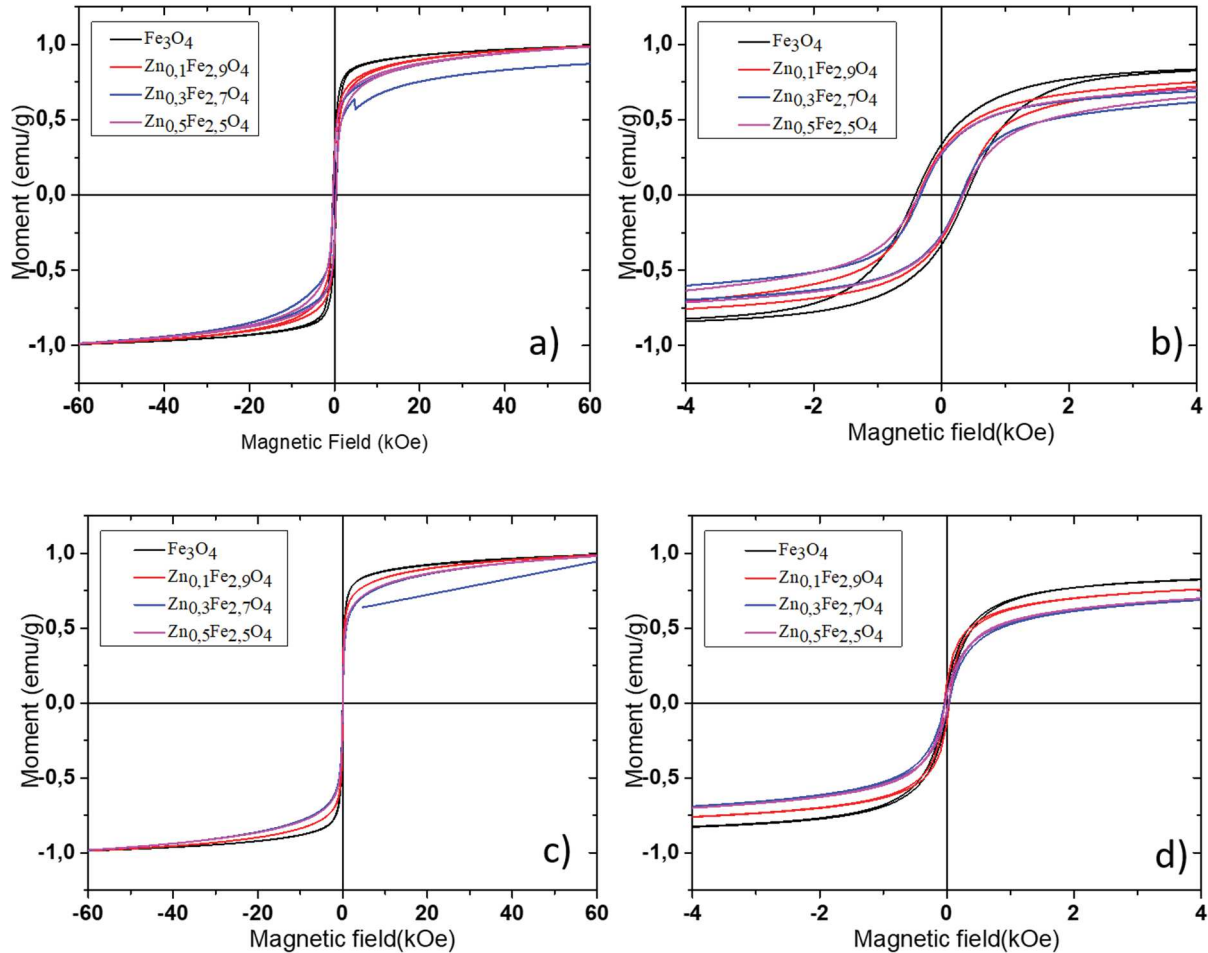


Figure 21 : Cycles d'aimantation acquis sur les nanoparticules de magnétite et sur celles avec différentes concentrations en zinc, à 5 K (a) et 300 K (c). Des agrandissements des cycles correspondants autour de l'origine du champ appliqué sont données dans (b) et (d)

Les courbes d'aimantation mesurées à 300 K (Figure 21 a et b) sont caractéristiques de nanoparticules avec un comportement superparamagnétique au-dessus de la température de blocage. Aucune courbe ne présente d'ouverture de cycle d'hystérésis quelle que soit le taux de dopage ($H_c = 0$ Oe, $M_r/M_s = 0$). Il a été également observé que l'aimantation s'approche de la saturation d'autant plus rapidement que le taux de dopage est important, en particulier pour une concentration en zinc de 0,3 et 0,5. A 5 K, les courbes d'aimantation mesurées présentent un cycle d'hystérésis ouvert, avec un champ coercitif et une aimantation rémanente non nuls,

caractéristiques des nanoparticules magnétiques cette fois-ci en dessous de la température de blocage.

Tableau 11 : Valeurs de champ coercitif H_c , rapport M_r/M_s et aimantation à saturation M_s déduites à 5 K pour les échantillons contenant des nanoparticules de magnétite pure ou avec différentes concentrations en zinc

Échantillon	H_c (Oe)	M_r/M_s	M_s (emu/g)	$K \cdot 10^5$ (erg/cm ³)
Fe₃O₄	392	0,39	84,8	4,0
Zn_{0,1}Fe_{2,9}O₄	338	0,37	78,7	6,0
Zn_{0,3}Fe_{2,7}O₄	311	0,32	144,3	3,2
Zn_{0,5}Fe_{2,5}O₄	338	0,5	54,9	2,6

En considérant un ensemble de nanoparticules qui n'interagissent pas entre elles avec leurs aimantations orientées selon l'axe de facile aimantation, le rapport M_r/M_s décroît d'une valeur de 0,5 à 0 en se rapprochant de la température de blocage, comme il a été reporté dans la littérature [42], [43].

Les mesures magnétiques nous ont permis également de déterminer les valeurs de la constante d'anisotropie calculées à partir de la taille des particules et de la température de blocage en utilisant la formule ($K_{eff} = 25 \frac{K_B T_B}{V}$). [48] La valeur mesurée dans le cas de magnétite est de $4,0 \cdot 10^5$ (erg/cm³). Pour les échantillons de magnétite dopée avec du zinc, la valeur obtenue pour les NPs de Zn_{0,5}Fe_{2,5}O₄ ayant la taille la plus élevée est de $2,6 \text{ erg/cm}^3$. Lorsque le taux de zinc est de $x=0,3$, la taille des particules diminue et ceci se traduit par une légère augmentation de l'anisotropie effective et la valeur de K est de $3,2 \text{ erg/cm}^3$. De la même manière lorsque la taille diminue et passe à 12,8 nm pour les particules de Zn_{0,1}Fe_{2,9}O₄ cette valeur augmente et atteint 6 erg/cm^3 . Ce comportement qu'on a pu observer se confirme avec les travaux publiés dans la littérature qui confirme l'augmentation de l'anisotropie effective en fonction de la diminution de la taille. [44], [45]

Comme expliqué dans le chapitre précédent, la valeur théorique maximale de M_s est attendue pour $x = 0,3$. L'évolution de cette grandeur avec le taux de zinc est présentée dans la Figure 22. Rappelons que l'aimantation à saturation des NPs de Zn_xFe_{3-x}O est directement liée à la distribution des moments magnétiques sur les sites du réseau (Voir Schéma chapitre III.4.1). Pour $x = 0$, les ions Fe³⁺ distribués sur les sites tétraédriques et octaédriques ont un couplage antiferromagnétique et l'aimantation provient des ions Fe²⁺ des sites octaédriques. Pour $x = 0,1$, un nombre déterminé des ions Fe³⁺ est remplacé par des ions de Zn²⁺ et ainsi le même nombre

des ions Fe^{2+} se transforment en Fe^{3+} , pour préserver la neutralité électrique du matériau sans changer la direction du spin. Au fur et à mesure que x croît, il y aura de plus en plus d'ions Fe^{2+} des sites octaédriques qui seront oxydés en Fe^{3+} , ce qui induit théoriquement une augmentation de l'aimantation à saturation jusqu'à ce qu'elle atteigne un maximum pour $x = 0,3$ et décroît par la suite. En outre, l'aimantation associée aux ions Fe^{3+} dans le site octaédrique devient nulle, et l'aimantation totale des ions Fe^{3+} dans le site octaédrique à $x = 0,4$ est égale à celle à $x = 0$. Ainsi, une insertion en zinc au-delà de $x = 0,4$ n'est pas bénéfique pour les propriétés magnétiques[46].

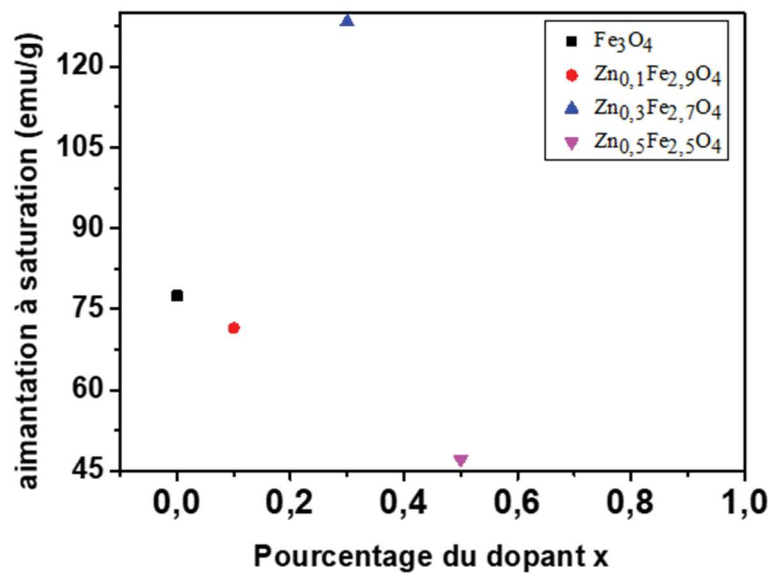


Figure 22 : Evolution de l'aimantation à saturation des nanoparticules de magnétite dopée en fonction de la concentration globale en zinc

Dans notre cas, comme pour les nanoparticules synthétisées par coprécipitation, la valeur maximale de l'aimantation à saturation de 144,3 emu/g correspond à l'échantillon $\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{2,7}\text{O}_4$. Cette valeur calculée indique, également, la substitution des ions de Fe^{2+} par des ions Zn^{2+} . Szczerba *et al.* ont reporté une augmentation de l'aimantation à saturation jusqu'à $x = 0,5$, cependant leurs nanoparticules ont été synthétisées par coprécipitation. [47] Aussi, Jang *et al.* ont observé une augmentation de la valeur de M_s (175 emu/g) pour une valeur de $x = 0,4$ et une diminution (137 emu/g) pour une valeur de $x = 0,8$. [31]

2.2. Aimantation en fonction de la température sous champ statique : courbes ZFC / FC

La variation de l'aimantation en fonction de la température a été enregistrée sous un champ statique de 100 Oe. Rappelons que la température correspondant au maximum de la courbe ZFC est généralement assimilée à la température de blocage. Les valeurs ainsi obtenues de cette température T_B sont présentées dans le Tableau 12.

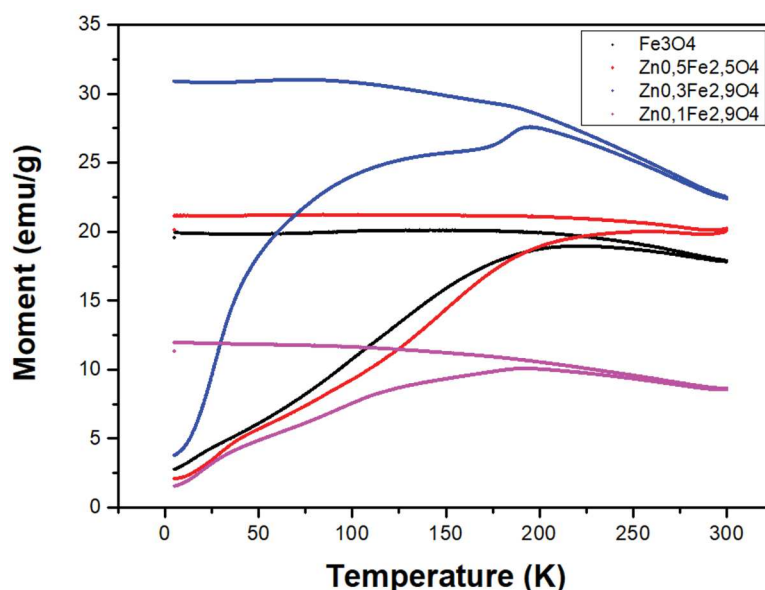


Figure 23 : Courbes ZFC/FC de l'aimantation en fonction de la température pour les nanoparticules avec différents taux de zinc

Tableau 12 : Valeurs des températures de blocage extraites des courbes d'aimantation en fonction de la température à champ statique de 100 Oe

Échantillon	Fe_3O_4	$\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_{2,9}\text{O}_4$	$\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{2,7}\text{O}_4$	$\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$
Taille en nm	15,3	12,8	15,9	18,7
T_B (K)	220	192,5	194,7	258,1

En analysant les résultats de l'aimantation en fonction de la température présentées sur la Figure 23, nous pouvons constater que les températures de blocage pour les différents taux d'insertion sont bien en accord avec l'augmentation de la taille des nanoparticules. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation de l'énergie magnétocristalline des NPs en fonction de leurs tailles et le besoin d'une énergie thermique plus importante pour débloquent le moment. Dans les cas de $x = 0,1$, $0,3$ et $0,5$, les températures de blocages sont 192,5, 194,7 et 258,1 K, respectivement. Une telle évolution des valeurs de T_B confirme sa dépendance particulièrement de la taille et par la suite de l'énergie magnétocristalline des nanoparticules. Le cas de la

magnétite ne suit pas cette évolution et présente une température de blocage supérieure à $\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{2,7}\text{O}_4$ alors que sa taille est inférieure, ce comportement est dû à une anisotropie magnétocristalline qui peut être différente mais surtout aux fortes interactions dipolaires entre les particules dues à l'agrégation. Plus ces interactions sont importantes, plus la température de blocage se décale vers les plus hautes températures.[52]

V. Conclusion

Les travaux réalisés dans ce chapitre ont pour objectif de synthétiser des nanoparticules de magnétite avec différents taux de zinc par la méthode de décomposition thermique. Les précurseurs utilisés dans les synthèses ont été des stéarates de fer III, fer II et zinc II. Plusieurs étapes d'optimisation ont été nécessaires afin d'obtenir des nanoparticules homogènes en forme et en taille. Tout d'abord en comparant les résultats obtenus avec des précurseurs commerciaux et synthétisés, il s'est avéré qu'en raison de l'éventuelle différence d'hydratation et de la pureté des précurseurs, les nanoparticules obtenues avec les précurseurs synthétisés sont plus homogènes. En introduisant un palier en température à 270°C pour bien s'assurer de la décomposition simultanée des précurseurs de fer et du zinc et pour séparer dans le temps les étapes de germination et de croissance, et en adaptant en conséquence la vitesse de montée en température, nous avons obtenu des nanoparticules de forme sphérique et de taille homogène, protocole qui a été gardé pour la suite de l'étude.

Dans un deuxième temps, nous avons synthétisé et caractérisé des nanoparticules de magnétite dopée avec différents taux de zinc. Une étude structurale par diffraction des rayons X des échantillons a indiqué que les nanoparticules ont une structure cristalline de type spinelle avec une augmentation du paramètre de maille en fonction du taux du zinc dopé dans la structure de la magnétite. L'analyse des cartographies chimiques obtenues par spectroscopie EDX ont montré l'homogénéité de la composition chimique suite à une distribution homogène du fer et du zinc sur les particules primaires. Les propriétés magnétiques de ces nanoparticules sont suffisamment intéressantes pour qu'elles soient potentiellement envisagées dans des applications. Plus précisément, à température ambiante les nanoparticules ont un comportement superparamagnétique et une aimantation à saturation qui atteint 128 emu/g pour le composé $\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{2,7}\text{O}_4$. Les mesures de l'aimantation en fonction de la température ont montré une augmentation de la température de blocage en fonction du taux de dopage et/ou de la taille des nanoparticules. Les valeurs de T_B mesurées sont égales à $192,5 \text{ K}$, $194,7 \text{ K}$ et $258,1 \text{ K}$ pour les nanoparticules $\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_{2,9}\text{O}_4$ ($12,8 \text{ nm}$) $\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{2,7}\text{O}_4$, ($15,9 \text{ nm}$) et $\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ ($18,7 \text{ nm}$),

respectivement. En ce qui concerne les nanoparticules de magnétite, les interactions dipolaires jouent un rôle majeur dans le décalage de la température de blocage vers une température plus élevée.

En conclusion, bien que la synthèse de nanoparticules par décomposition thermique soit relativement complexe, l'optimisation de différents paramètres et conditions expérimentales nous a permis d'obtenir des nanoparticules sphériques de taille entre 12 et 20 nm, avec un taux de zinc inséré dans la structure relativement contrôlé et des propriétés magnétiques potentiellement intéressantes pour des applications en hyperthermie.

Références

- [1] J. Park *et al.*, ‘Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals’, *Nat. Mater.*, vol. 3, no. 12, pp. 891–895, 2004.
- [2] K. Woo *et al.*, ‘Easy Synthesis and magnetic properties of iron oxide nanoparticles’, vol. 16, pp. 2814–2818, 2004.
- [3] W. W. Yu, J. C. Falkner, C. T. Yavuz, and V. L. Colvin, ‘Synthesis of monodisperse iron oxide nanocrystals by thermal decomposition of iron carboxylate salts’, *Chem. Commun.*, pp. 2306–2307, 2004.
- [4] R. Hufschmid *et al.*, ‘Synthesis of phase-pure and monodisperse iron oxide nanoparticles by thermal decomposition’, *Nanoscale*, vol. 7, no. 25, pp. 11142–11154, 2015.
- [5] Y.-M. Huh *et al.*, ‘Nanoscale Size Effect of Magnetic Nanocrystals and Their Utilization for Cancer Diagnosis via Magnetic Resonance Imaging’, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 16, pp. 5732–5733, 2005.
- [6] W. Baaziz *et al.*, ‘Magnetic iron oxide nanoparticles: Reproducible tuning of the size and nanosized-dependent composition, defects, and spin canting’, *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 7, pp. 3795–3810, 2014.
- [7] T. Hyeon, Y. Chung, J. Park, S. S. Lee, Y. W. Kim, and B. H. Park, ‘Synthesis of highly crystalline and monodisperse cobalt ferrite nanocrystals’, *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 27, pp. 6831–6833, 2002.
- [8] M. V Kovalenko, M. I. Bodnarchuk, R. T. Lechner, F. Schäffler, and W. Heiss, ‘Fatty Acid Salts as Stabilizers in Size- and Shape-Controlled Nanocrystal Synthesis : the Case of Iron Oxide Experimental details’, *J. Am. Chem. Soc.*, no. 111, pp. 1–12, 2007.
- [9] S. Sun and H. Zeng, ‘Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles.’, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 28, pp. 8204–5, 2002.
- [10] L. M. Bronstein, X. Huang, J. Retrum, B. D. Stein, and B. Dragnea, ‘Influence of iron Oleate Complex structure on iron oxide nanoparticle formation’, *Chem. ma*, no. 19, pp. 3624–3632, 2007.
- [11] T. Hyeon, S. S. Lee, J. Park, Y. Chung, and H. Bin Na, ‘Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process.pdf’, no. 8, pp. 12798–12801, 2001.
- [12] M. Gönen, D. Balköse, F. Inal, and S. Ülkü, ‘Zinc stearate production by precipitation and fusion processes’, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 6, pp. 1627–1633, 2005.
- [13] B. Cichy, J. Kwiecień, M. Piątkowska, E. Kuzdzał, E. Gibas, and G. Rymarz, ‘Polyolefin oxo-degradation accelerators - A new trend to promote environmental protection’, *Polish J. Chem. Technol.*, vol. 12, no. 4, pp. 44–52, 2010.
- [14] D. H. Lee, R. A. Condrate, and W. C. Lacourse, ‘FTIR spectral characterization of thin film coatings of

- oleic acid on glasses: Part II. Coatings on glass from different media such as water, alcohol, benzene and air', *J. Mater. Sci.*, vol. 35, no. 19, pp. 4961–4970, 2000.
- [15] F. Söderlind, H. Pedersen, R. M. Petoral, P. O. Käll, and K. Uvdal, 'Synthesis and characterisation of Gd₂O₃ nanocrystals functionalised by organic acids', *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 288, no. 1, pp. 140–148, 2005.
- [16] Y. U. Seo, S. J. Lee, and K. Kim, 'Thermal/Photo Conversion of Silver 4-Nitrobenzoate to Nitro/Amine-Terminated Silver Nanoparticles', *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 13, pp. 4000–4007, 2004.
- [17] N. N. Kariuki, J. Luo, S. A. Hassan, I. I. S. Lim, L. Wang, and C. J. Zhong, 'Assembly of bimetallic gold-silver nanoparticles via selective interparticle dicarboxylate-silver linkages', *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 1, pp. 123–132, 2006.
- [18] G. B. Daecon and R. J. Phillips, 'Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination', *Coord. Chem. Rev.*, vol. 33, pp. 227–250, 1980.
- [19] Y. Lu and J. D. Miller, 'Carboxyl stretching vibrations of spontaneously adsorbed and LB-transferred calcium carboxylates as determined by FTIR internal reflection spectroscopy', *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 256, no. 1, pp. 41–52, 2002.
- [20] W. S. Chiu *et al.*, 'Self-assembly and secondary nucleation in ZnO nanostructures derived from a lipophilic precursor', *CrystEngComm*, vol. 16, no. 27, pp. 6003–6009, 2014.
- [21] J. Park *et al.*, 'One-Nanometer-Scale Size-Controlled Synthesis of Monodisperse Magnetic Iron Oxide Nanoparticles', *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 44, no. 19, pp. 2872–2877, 2005.
- [22] W. Baaziz *et al.*, 'Tuning of synthesis conditions by thermal decomposition toward core-shell Co_xFe_{1-x}O@Co_yFe_{3-y}O₄ and CoFe₂O₄ nanoparticles with spherical and cubic shapes', *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 17, pp. 5063–5073, 2014.
- [23] H. T. Hai *et al.*, 'Size control and characterization of wustite (core)/spinel (shell) nanocubes obtained by decomposition of iron oleate complex', *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 346, no. 1, pp. 37–42, 2010.
- [24] A. Demortière *et al.*, 'Size-dependent properties of magnetic iron oxide nanocrystals', *Nanoscale*, vol. 3, no. 1, pp. 225–232, 2011.
- [25] B. Qi, L. Ye, R. Stone, C. Dennis, T. M. Crawford, and O. T. Me, 'Influence of Ligand–Precursor Molar Ratio on the Size Evolution of modifiable Iron oxide.pdf', 2013.
- [26] V. LaMer and R. Dinegar, 'Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols', *J. Am. Chem. ...*, vol. 72, no. 8, pp. 4847–4854, 1950.
- [27] A. G. Roca, J. F. Marco, M. Del Puerto Morales, and C. J. Serna, 'Effect of nature and particle size on properties of uniform magnetite and maghemite nanoparticles', *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 50, pp. 18577–18584, 2007.

- [28] M. F. Casula *et al.*, ‘0738.J.Am.Chem.Soc.2006,128,1675.pdf’, no. 6, pp. 1675–1682, 2006.
- [29] J. Van Embden, A. S. R. Chesman, and J. J. Jasieniak, ‘The heat-up synthesis of colloidal nanocrystals’, *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 7, pp. 2246–2285, 2015.
- [30] X. S. Nguyen, G. Zhang, and X. Yang, ‘Mesocrystalline Zn-Doped Fe₃O₄ Hollow Submicrospheres: Formation Mechanism and Enhanced Photo-Fenton Catalytic Performance’, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 10, pp. 8900–8909, 2017.
- [31] J. Jang, H. Nah, J. Lee, S. H. Moon, M. G. Kim, and J. Cheon, ‘Critical Enhancements of MRI Contrast and Hyperthermic Effects by dopant-controlled magnetic nanoparticles’, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 48, pp. 1234–1238, 2009.
- [32] N. Lee, D. Yoo, D. Ling, M. H. Cho, T. Hyeon, and J. Cheon, ‘Iron Oxide Based Nanoparticles for Multimodal Imaging and Magnetoresponse Therapy’, *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 19, pp. 10637–10689, 2015.
- [33] M. Sorescu, L. Diamandescu, D. Tarabasanu-Mihaila, and V. Teodorescu, ‘Sequence of phases in the hydrothermal synthesis of zinc-doped magnetite system’, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 106, no. 2–3, pp. 273–278, 2007.
- [34] J. Smit and H. P. J. Wijn, ‘Physical Properties of Ferrites’, *Adv. Electron. Electron Phys.*, vol. 6, no. C, pp. 69–136, 1954.
- [35] J. Rodríguez-Carvajal, ‘Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction’, *Phys. B Phys. Condens. Matter*, vol. 192, no. 1–2, pp. 55–69, 1993.
- [36] V. G. Harris, N. C. Koon, C. M. Williams, Q. Zhang, M. Abe, and J. P. Kirkland, ‘Cation distribution in NiZn-ferrite films via extended x-ray absorption fine structure’, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, no. 15, pp. 2082–2084, 1996.
- [37] Y. Lo Vegard, ‘Yon Lo Vegard. rule’, 1921.
- [38] A. R. Denton and N. W. Ashcroft, ‘Vegards law’, *Phys. Rev. A*, vol. 43, no. 6, pp. 3161–3164, 1991.
- [39] P. Tartaj, M. a D. P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. Gonz lez-Carre o, and C. J. Serna, ‘The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine’, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 36, no. 13, pp. R182–R197, 2003.
- [40] T. J. Daou *et al.*, ‘Coupling agent effect on magnetic properties of functionalized magnetite-based nanoparticles’, *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 18, pp. 5869–5875, 2008.
- [41] M. Stoia, R. Istratie, and C. Păcurariu, ‘Investigation of magnetite nanoparticles stability in air by thermal analysis and FTIR spectroscopy’, *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 125, no. 3, pp. 1185–1198, 2016.
- [42] D. Kechrakos and K. Trohidou, ‘Magnetic properties of dipolar interacting single-domain particles’, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 58, no. 18, pp. 12169–12177, 1998.

- [43] S. Bedanta, O. Petracic, and W. Kleemann, ‘Supermagnetism’, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, p. 13001, 2009.
- [44] M. Pauly *et al.*, ‘Size dependent dipolar interactions in iron oxide nanoparticle monolayer and multilayer Langmuir-Blodgett films’, *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 13, pp. 6343–6350, 2012.
- [45] F. Bødker, S. Mørup, and S. Linderøth, ‘Surface effects in metallic iron nanoparticles’, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 72, no. 2, pp. 282–285, 1994.
- [46] J. Liu, Y. Bin, and M. Matsuo, ‘Magnetic behavior of Zn-doped Fe₃O₄ nanoparticles estimated in terms of crystal domain size’, *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 1, pp. 134–143, 2012.
- [47] W. Szczerba *et al.*, ‘Pushing up the magnetisation values for iron oxide nanoparticles: Via zinc doping: X-ray studies on the particle’s sub-nano structure of different synthesis routes’, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 36, pp. 25221–25229, 2016.
- [48] B. D. Culity and C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*. Wiley-IEEE Press, 2008.
- [49] C. R. Lin, R. K. Chiang, J. S. Wang, and T. W. Sung, ‘Magnetic properties of monodisperse iron oxide nanoparticles’, *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 8, pp. 10–13, 2006.
- [50] S. Chakrabarti, S. K. Mandal, and S. Chaudhuri, ‘Cobalt doped γ -Fe₂O₃ nanoparticles: Synthesis and magnetic properties’, *Nanotechnology*, vol. 16, no. 4, pp. 506–511, 2005.
- [51] E. Fantechi, C. Innocenti, M. Albino, E. Lottini, and C. Sangregorio, ‘Influence of cobalt doping on the hyperthermic efficiency of magnetite nanoparticles’, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 380, pp. 365–371, 2015.
- [52] M. Pauly *et al.*, ‘Size dependent dipolar interactions in iron oxide nanoparticle monolayer and multilayer Langmuir–Blodgett films’, *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 13, p. 6343, 2012.
- [53] Y. Köseoğlu, F. Alan, M. Tan, R. Yilgin, and M. Öztürk, ‘Low temperature hydrothermal synthesis and characterization of Mn doped cobalt ferrite nanoparticles’, *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 5, pp. 3625–3634, 2012.

Chapitre V : Fonctionnalisation et mesures d'hyperthermie magnétique des nanoparticules de $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0,1, 0,3, 0,5$ et 1)

Chapitre V : Fonctionnalisation et mesures d'hyperthermie magnétique des nanoparticules de $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0,1, 0,3, 0,5$ et 1).....	152
I. Fonctionnalisation et mesure d'hyperthermie magnétique des nanoparticules synthétisées par coprécipitation $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0,1, 0,3$, et 0,5)	152
1. Protocole de fonctionnalisation par l'acide citrique.....	153
2. Caractérisation des nanoparticules fonctionnalisées	153
2.1. Stabilité colloïdale.....	153
2.2. Spectroscopie infrarouge FT-IR.....	155
2.3. Morphologie et taille des nanoparticules	156
2.4. Mesures d'hyperthermie magnétique : Protocoles et résultats.....	158
II. Fonctionnalisation et mesure d'hyperthermie magnétique des nanoparticules de ferrite de zinc ZnFe_2O_4 synthétisées par coprécipitation.....	163
1. Protocole de fonctionnalisation.....	163
2. Mesures d'hyperthermie magnétique	164
III. Fonctionnalisation et mesures d'hyperthermie magnétique des nanoparticules $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0,1, 0,3$ et 0,5).....	167
1. Protocole de fonctionnalisation par échange de ligand.....	167
2. Caractérisation des nanoparticules fonctionnalisées	169
2.1. Stabilité colloïdale.....	169
2.2. Morphologie et taille des nanoparticules	170
IV. Conclusion	171
Références	173

Chapitre V : Fonctionnalisation et mesures d'hyperthermie magnétique des nanoparticules de $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0,1, 0,3, 0,5$ et 1)

Dans ce cinquième chapitre, nous allons présenter les protocoles utilisés pour obtenir des nanoparticules magnétiques stables en suspension aqueuse pour les applications biomédicales. L'objectif principal est de proposer une méthode simple pour la fonctionnalisation des nanoparticules et de mesurer leurs réponses magnétocaloriques pour une potentielle application en hyperthermie magnétique. Ces protocoles seront mis en place sur les nanoparticules magnétiques synthétisées par les deux méthodes, coprécipitation et décomposition thermique, qui ont fait l'objet du troisième et quatrième chapitre.

I. Fonctionnalisation et mesure d'hyperthermie magnétique des nanoparticules synthétisées par coprécipitation $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0,1, 0,3, \text{ et } 0,5$)

A l'issu de la synthèse, les nanoparticules obtenues par coprécipitation sont « nues », dans le sens qu'elles ne présentent pas de ligands/surfactants à leur surface. Néanmoins, ces nanoparticules peuvent être stabilisées par des interactions électrostatiques en ajustant la valeur de pH, mais ne sont pas stables pour des valeurs de pH aux alentours de pH physiologique qui est autour de 7. Il est bien connu que la surface des particules synthétisées par coprécipitation présente des groupes hydroxyles de type -OH en raison de la chimisorption de l'eau. Une partie de ces groupes -OH de surface sont amphotères et la charge de surface peut être modifiée en faisant varier le pH [1]. Ainsi, en fonction du pH de la solution, la surface des NPs peut être chargée positivement ou négativement. Les nanoparticules ont un point isoélectrique à pH neutre et possèdent autant de charges positives que négatives pour cette valeur de pH, ce qui peut conduire à leur sédimentation [2]. Pour des applications dans les milieux physiologiques, on doit disposer de NPs stables en suspension aqueuse, et par conséquent une étape de « modification de surface » s'avère nécessaire.

Nous avons essayé de fonctionnaliser les nanoparticules magnétiques à travers une stabilisation électrostatique par l'acide citrique ajouté directement pour obtenir des nanoparticules avec des groupes carboxyliques à la surface. Pour cela, on s'est inspiré des travaux de E. Cheraghipour et al. [3]. D'autres travaux dans la littérature ont utilisé aussi l'acide citrique pour le revêtement de surface des nanoparticules [4]–[7]. L'acide citrique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ est

une molécule qui possède trois groupements carboxyle et un groupement hydroxyle. Il s'adsorbe à la surface des nanoparticule d'oxyde de fer par chimisorption en formant un groupement carboxylate avec les molécules Fe-OH présents à la surface de la nanoparticule [2]. Ceci permet de préserver un ou deux groupements carboxyles, négativement chargés, qui peuvent être utilisés à d'autres fins. Un autre point important est que l'acide citrique est une molécule de petite taille qui ne va pas modifier le rayon hydrodynamique des nanoparticules, ce qui est important pour les applications de traitement du cancer, par exemple, comme c'est le cas de l'hyperthermie magnétique [8], [9].

1. Protocole de fonctionnalisation par l'acide citrique

Ces expériences ont été réalisées sur les nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4) et de magnétite dopée avec du zinc ($\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) selon le protocole suivant :

- Une masse de 40 mg de nanoparticules est dispersée dans 50 ml d'acide citrique de concentration 0,02 g/mL.
- La solution est soniquée pendant 90 min à une température de 60 °C pour bien favoriser la dispersion des nanoparticules.
- Les nanoparticules sont lavées par décantation magnétique afin d'éliminer l'excès de l'acide présent dans la solution.
- Les nanoparticules sont par la suite centrifugées, récupérées puis dispersées dans 10 ml d'eau distillée.

Les nanoparticules synthétisées par coprécipitation et fonctionnalisées par l'acide citrique seront nommées NPs@CA dans la suite de chapitre.

2. Caractérisation des nanoparticules fonctionnalisées

2.1. Stabilité colloïdale

Des mesures de taille des particules en suspension dans l'eau ont été effectuées par la technique DLS (Dynamic Light Scattering) sur les échantillons après fonctionnalisation. La Figure 1 présente les distributions de taille en volume des particules des échantillons Fe_3O_4 , $\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_{2,9}\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{2,7}\text{O}_4$ et $\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ fonctionnalisés selon le protocole décrit dans le paragraphe précédent. Les résultats des mesures de granulométrie des nanoparticules fonctionnalisées sont présentés dans le Tableau 1.

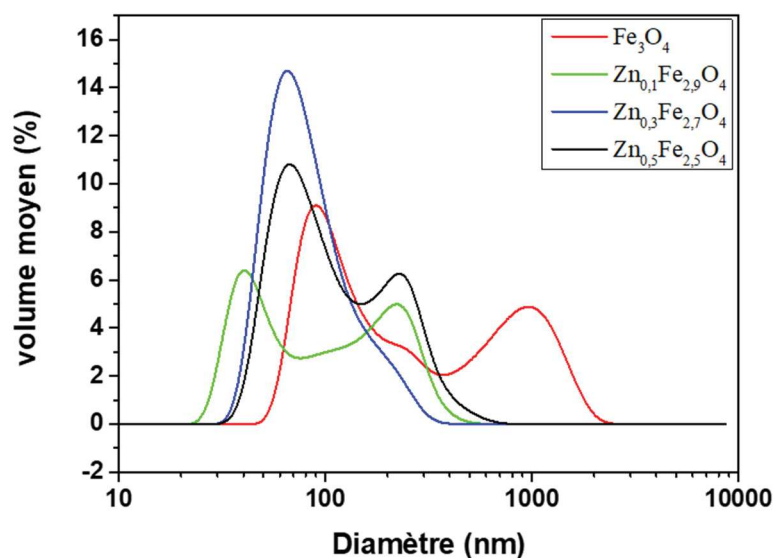


Figure 1 : Distributions en taille des particules mesurées par DLS des échantillons NPs@CA en suspension dans l'eau.

Tableau 1 : Tailles des nanoparticules obtenues par les mesures granulométriques

Echantillon	Taille (nm)
Fe_3O_4	90, 238
$\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_{2,9}\text{O}_4$	40, 220
$\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{2,7}\text{O}_4$	65
$\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$	67, 230

Les mesures granulométriques ont été réalisées à un pH égal à 7 et montrent que les nanoparticules fonctionnalisées par l'acide citrique présentent soit une distribution monomodale, soit bimodale. L'échantillon $\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{2,7}\text{O}_4$ est le seul qui présente une distribution monomodale avec un pic centré à 65 nm. Les nanoparticules Fe_3O_4 présentent deux pics, le premier à 90 nm et le deuxième autour de 1000 nm. L'échantillon $\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_{2,9}\text{O}_4$ présente deux pics, le premier à 40 nm et le deuxième aux alentours de 220 nm. Et enfin l'échantillon $\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ présente lui aussi deux pics autour de 67 nm et 230 nm. La différence entre les tailles mesurées par MET (présentées dans le chapitre 3) et celles mesurées par DLS suggère la présence d'agrégats correspondant au premier pic dans le spectre DLS et éventuellement d'agglomérats avec des tailles plus importantes qui sont à l'origine du deuxième pic de la distribution bimodale. Une telle agrégation est souvent observée dans la littérature pour les

nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par coprécipitation et peut être expliquée par les interactions dipolaires présentes entre les particules [10], [11].

La fonctionnalisation par l'acide citrique a un impact sur la stabilité et sur la distribution en taille de ces nanoparticules en suspension aqueuse. En l'absence de cette fonctionnalisation, les nanoparticules ont tendance à se décanter et leur distribution de taille en volume est connue d'être bien plus large que celles qu'on a pu obtenir [12]. Le protocole proposé dans cette partie nous a permis d'avoir des suspensions aqueuses stables dans le temps. Des observations qualitatives ont pu être faites sur les suspensions obtenues, pour vérifier à chaque fois la stabilité des nanoparticules.

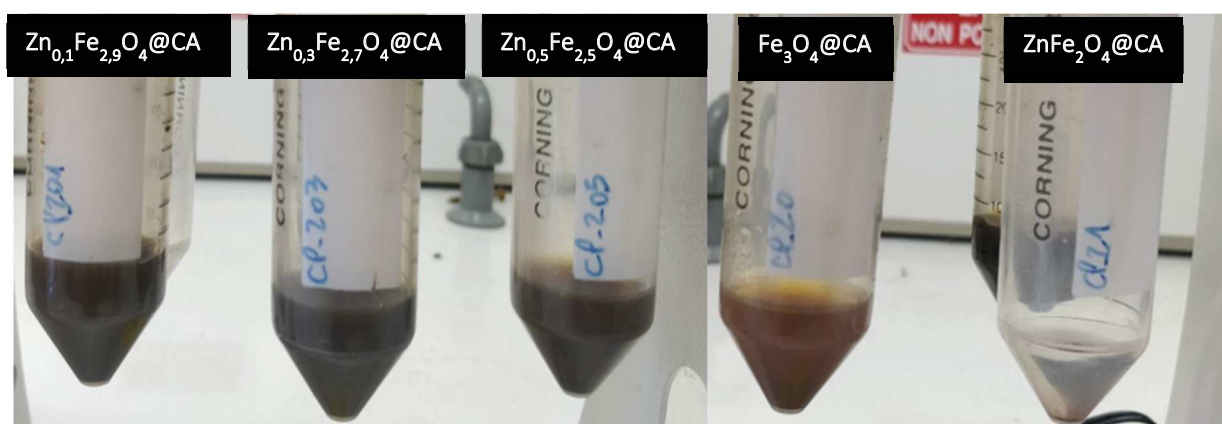


Figure 2 : Photographies des suspensions aqueuses obtenues une année après la fonctionnalisation.

La Figure 2 présente les photos des suspensions aqueuses réalisées selon le protocole proposé et montrent que les nanoparticules sont bien stables dans le temps. Les tubes présentés sont nommés CP-ZXX avec XX la teneur en zinc. L'échantillon de gauche CPZ01 présente les NPs@CA de formule $Zn_{0,1}Fe_{2,9}O_4$, CPZ0 représente des nanoparticules de magnétite et le tube nommé CPZ1 représente des NPs@CA de ferrite de zinc. On remarque que le tube de l'échantillon de magnétite a une couleur proche de marron qui indique que la magnétite s'est oxydée dans le temps. En revanche, l'échantillon avec des NPs@CA de ferrite de zinc s'est sédimenté au fond du tube. Il faut noter que les photos ont été prises une année après la préparation des échantillons, ce qui permet de conclure sur la bonne stabilité colloïdale des particules en solution.

2.2. Spectroscopie infrarouge FT-IR

Afin d'analyser la présence des groupements carboxylates et hydroxyles à la surface des nanoparticules après l'étape de fonctionnalisation avec l'acide citrique, les nanoparticules ont

été caractérisées par spectroscopie FT-IR. Un spectre FT-IR de l'acide citrique tout seul a été enregistré et utilisé comme référence.

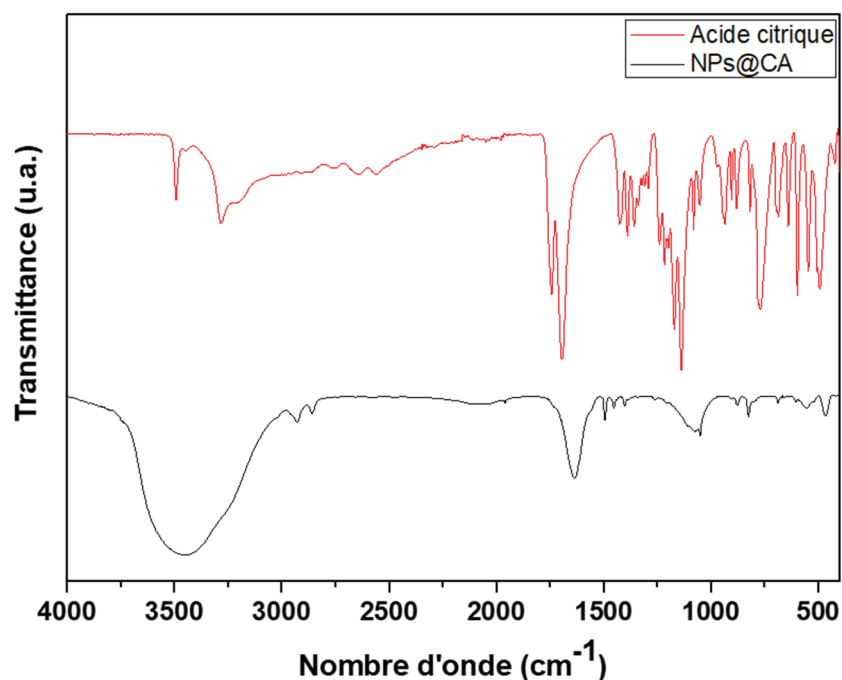


Figure 3 : Spectres FT-IR de l'acide citrique et des nanoparticules $Zn_{0,3}Fe_{2,7}O_4$ fonctionnalisées par l'acide citrique entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} .

Les spectres présentés dans la Figure 3 correspondant à l'acide citrique seul et aux nanoparticules de l'échantillon $Zn_{0,3}Fe_{2,7}O_4$ confirment bien la présence de l'acide citrique à la surface des nanoparticules. La large bande centrée autour de 3450 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations des groupements $-OH$ liées aux groupes hydroxyles et à l'eau adsorbée. Les bandes autour de 555 cm^{-1} et 467 cm^{-1} correspondent aux vibrations métal-oxygène de $Fe-O$ et $Zn-O$ [13]. Le pic à 2930 cm^{-1} correspond à l'étirement des atomes dans la molécule CH_2 . Le pic à 1636 cm^{-1} peut être attribué à l'étirement symétrique d' OH à partir du groupe $COOH$. Le pic à 1742 cm^{-1} est attribué à la vibration du groupe $C=O$ de l'acide citrique. Ce pic passe à une bande intense aux alentours de 1636 cm^{-1} dans le cas des nanoparticules fonctionnalisées, traduisant la liaison de l'acide citrique à la surface des nanoparticules par chimisorption d'ions carboxylate [3], [14]. Les pics à 1400 cm^{-1} et 1447 cm^{-1} observés dans le cas des échantillons NPs-CA peuvent être attribués à l'étirement asymétrique du $C=O$ du groupe $COOH$ [15].

2.3. Morphologie et taille des nanoparticules

L'imagerie MET a été utilisée pour confirmer les mesures granulométriques. La Figure 4 présente un échantillon typique de nanoparticules de $Zn_{0,3}Fe_{2,7}O_4$. L'état de dispersion des nanoparticules est considérablement meilleur par rapport aux nanoparticules nues (avant

fonctionnalisation). Cependant, on remarque une légère agrégation de certaines particules. Sur l'ensemble des images, la taille des agrégats observée est tout de même inférieure à 100 nm, ce qui est en bon accord avec les tailles des particules en suspension mesurées par DLS et qui sont autour de 65 nm.

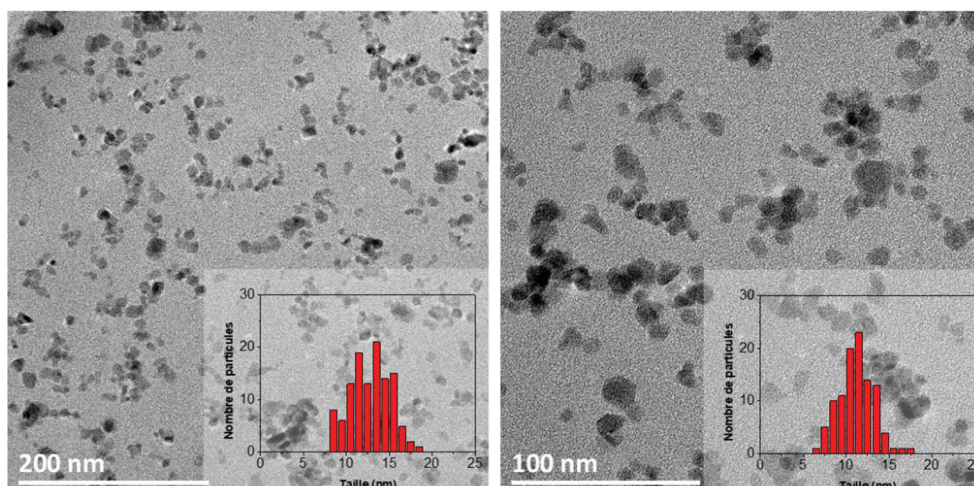


Figure 4 : Images MET des nanoparticules $\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.7}\text{O}_4$ fonctionnalisées par l'acide citrique.

L'imagerie MET-HR a été utilisée aussi pour vérifier l'état cristallin des nanoparticules après fonctionnalisation avec de l'acide citrique. La Figure 5 montre que les NPs-CA restent bien cristallisées sur la totalité de leur volume. Les distances inter réticulaires mesurés sont très proches de 2,98 Å qui correspond aux plans (220) de la structure spinelle.

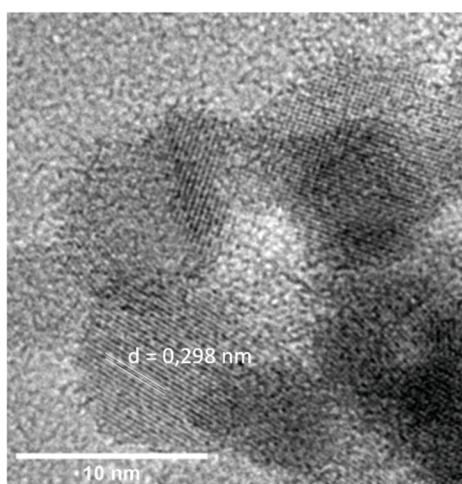


Figure 5 : Image HR-TEM des nanoparticules $\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.7}\text{O}_4$ fonctionnalisées.

En résumé, la fonctionnalisation des NPs par l'acide citrique a été tout d'abord confirmée par des mesures granulométriques. Les images MET montrent une meilleure dispersion des nanoparticules, en montrant que les distances inter particules augmentent par

rapport à l'état avant fonctionnalisation. Dans le paragraphe suivant, ces échantillons feront l'objet des mesures d'hyperthermie en les exposant à un champ magnétique externe d'une amplitude variable afin d'enregistrer la chaleur générée en relation avec leurs comportement superparamagnétique.

2.4. Mesures d'hyperthermie magnétique : Protocoles et résultats

Tous les échantillons synthétisés par coprécipitation et fonctionnalisés par l'acide citrique ont été étudiés en vue de déterminer leurs propriétés d'hyperthermie magnétique.

L'échantillon de ferrite de zinc (ZnFe_2O_4) n'a pas donné de résultats satisfaisants car les nanoparticules magnétiques sont très agrégées et il est très difficile de les disperser. Un état de dispersion satisfaisant est obtenu juste pendant quelques secondes et, par conséquent, les courbes du SAR de ces nanoparticules magnétiques ne sont pas pertinentes. Cette agrégation importante est due à la taille des NPs qui sont deux voire trois fois supérieure aux autres échantillons.

Les 4 autres échantillons de nanoparticules magnétiques, Fe_3O_4 , $\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_{2,9}\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{2,7}\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$, ont permis de mesurer des quantités de chaleur exploitables lors de l'exposition aux différents champs magnétiques. Leurs propriétés hyperthermiques sont présentées et discutées ci-dessous.

Les courbes d'évolution de la température en fonction du temps mesurées lors de l'exposition des NPs à des champs magnétiques alternatifs avec des amplitudes entre 5 kA/m et 65 kA/m sont présentées dans la Figure 6. Les nanoparticules ont été exposées au champ magnétique pendant 10 minutes. La température augmente linéairement avec le temps dans les deux premières minutes de l'exposition, différentes pentes de la courbe en fonction de l'amplitude du champ magnétique peuvent être observées. En raison des pertes de chaleur par dissipation dans l'environnement, la pente dévie de la linéarité et se courbe vers la température de saturation. On peut observer qu'une amplitude de champ magnétique entre 5 et 10 kA / m ne provoque pas d'augmentation significative de la température sur une exposition de 10 minutes, et ceci pour tous les échantillons. La température thérapeutique de 45 - 46 °C est atteinte avec 15 kA / m pour l'échantillon de $\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{2,7}\text{O}_4$ en 10 minutes. Pour les échantillons $\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_{2,9}\text{O}_4$ et $\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$, 20 kA / m est nécessaire pour atteindre cette même température thérapeutique, tandis que dans le cas de Fe_3O_4 , la valeur correspondante est de 25 kA / m. La pente de la courbe température en fonction du temps augmente visiblement au fur et à mesure que l'amplitude du champ magnétique augmente entre 5 et 45 kA / m et ensuite reste constante

pour les amplitudes supérieures à 45 kA / m ; ceci signifie que la chaleur dégagée par les nanoparticules magnétiques sature à partir de cette valeur.

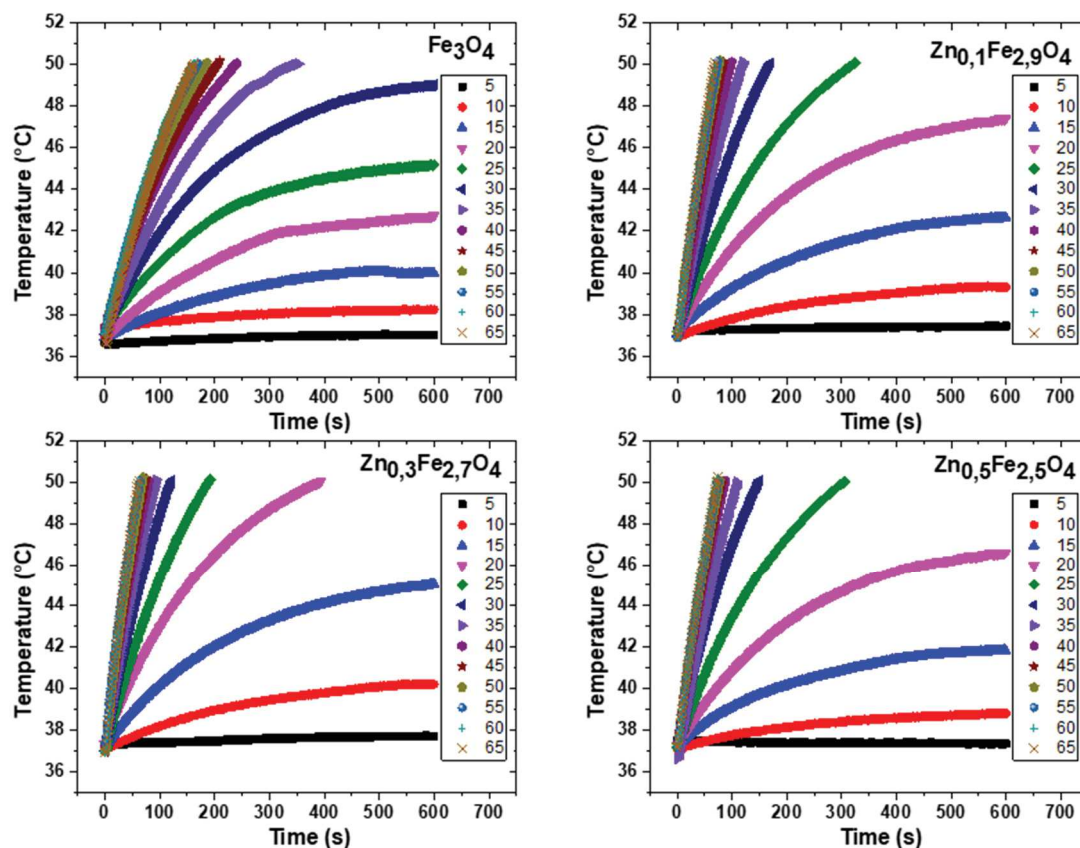


Figure 6 : Températures générées par les NPs@CA lors de l'exposition à des champs magnétiques alternatifs avec des amplitudes entre 5 kA/m et 65 kA/m

Le SAR a été calculé par rapport à la quantité de fer contenu dans les nanoparticules magnétiques, car l'oxygène et l'ion de Zn^{2+} ne sont pas magnétiques. Les valeurs du SAR en fonction de l'amplitude du champ magnétique alternatif pour les quatre échantillons sont tracées dans la Figure 7.

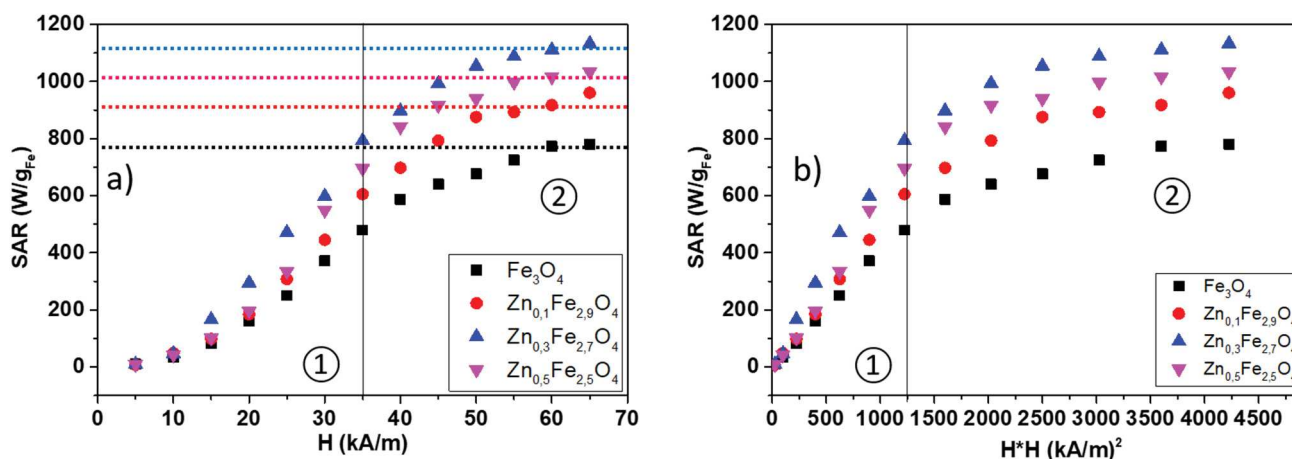


Figure 7 : Gauche : valeurs du paramètre « SAR » en fonction de l'amplitude du champ magnétique alternatif (5 - 65 kA / m) pour une fréquence de 365 kHz. Droite : valeurs du paramètre « SAR » en fonction de l'amplitude du champ magnétique au carré (25 - 4225 (kA / m)²)

L'évolution des valeurs du paramètre SAR en fonction du champ magnétique peut être divisée en deux zones. Dans la première zone, entre 5 et 35 kA / m, les valeurs suivent une dépendance parabolique avec le champ magnétique qui se traduit par une dépendance linéaire avec son carré (voir les panneaux de droite de la Figure 7). Dans la deuxième zone, à partir de 40 kA / m, les valeurs SAR augmentent lentement et se saturent à 55 kA / m. Les valeurs de saturation dépendent de l'échantillon choisi et sont résumées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Valeurs de saturation du SAR des nanoparticules magnétiques synthétisées par coprécipitation

Echantillon	Valeurs de saturation du SAR (W/g _{Fe})
Fe ₃ O ₄	770
Zn _{0,1} Fe _{2,9} O ₄	930
Zn _{0,3} Fe _{2,7} O ₄	1120
Zn _{0,5} Fe _{2,5} O ₄	1020

L'effet de l'insertion du zinc dans la structure spinelle de la magnétite sur les valeurs du SAR est visible dans les deux zones. Les pentes de la partie linéaire du SAR en fonction de H² sont différentes (première zone), d'une part, et les courbes de saturation sont clairement différentes (deuxième zone), d'autre part. Nous remarquons que les valeurs SAR des nanoparticules magnétiques dopées au zinc sont supérieures aux valeurs SAR de la magnétite. Ceci est visible à partir de la valeur du champ de 15 kA/m. La valeur de saturation du SAR augmente considérablement pour Zn_{0,1}Fe_{2,9}O₄, l'échantillon qui correspond à la teneur en zinc de 3,33%. L'augmentation globale du SAR est linéaire avec l'élévation de l'aimantation à saturation qui passe de 65 emu/g pour la magnétite (Fe₃O₄) à 78 emu/g pour le Zn_{0,1}Fe_{2,9}O₄. Les valeurs maximales du SAR sont atteintes pour une teneur en Zn²⁺ de 10% (Zn_{0,3}Fe_{2,7}O₄),

ce qui correspond à la valeur la plus élevée de l'aimantation à saturation (93,4 emu/g). L'augmentation du taux de dopage de Zn^{2+} à $x = 0,5$ conduit à la diminution de la l'aimantation à saturation (valeur de 78,4 emu/g) et ensuite à une diminution du paramètre SAR. Il est à noter que les valeurs du SAR qu'on a déterminé sont bien supérieures à celles retrouvées dans la littérature. [16]–[20] Srivastava *et al.*[21] ont reporté une valeur maximum du SAR pour $x = 0,2$ et à une fréquence de 458 kHz pour des nanoparticules de taille inférieure à 10 nm. Ce même échantillon présentait une valeur maximum de l'aimantation à saturation pour cette valeur de x . Cependant, cette augmentation n'a pas été une caractéristique générale des courbes obtenues pour toutes les valeurs du champ, ce qui peut s'expliquer par la dépendance du SAR de la morphologie et de la polydispersité de l'échantillon.

Dans notre cas, étant donné que les NPs magnétiques sont superparamagnétiques à température ambiante, l'évolution des valeurs du paramètre SAR en fonction du champ magnétique dans la « première » zone peut s'expliquer en utilisant la théorie de la réponse linéaire (LRT) décrite par Rosensweig [22] et selon laquelle la génération de chaleur dans un champ magnétique alternatif peut s'écrire sous la forme :

$$P = \mu_0 \pi \chi'' f H^2$$

Avec μ_0 est la perméabilité du vide, f la fréquence, H l'amplitude du champ magnétique alternatif and χ'' la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique.

Selon cette théorie, le SAR dépend linéairement de la fréquence du champ magnétique alternatif et également du carré de l'amplitude du champ magnétique alternatif. Etant donné que dans nos mesures une seule fréquence a été utilisée (la plus grande, 355 kHz) une évolution linéaire du SAR en fonction du carré du champ magnétique était attendue.

La valeur du paramètre SAR de nanoparticules de magnétite pour un champ de 5 kA / m est de presque 10 W / g_{Fe}. Pour une valeur de H deux fois supérieure, notamment 10 kA / m, ces valeurs doivent être multipliées par quatre pour atteindre 40 W / g_{Fe}, ce qui est le cas puisque les valeurs expérimentales relevées sont de 41,86 W / g_{Fe}. Pour $H = 15$ kA / m, la valeur du SAR déduite expérimentalement est de 83,72 W / g_{Fe}, valeur légèrement inférieure à la valeur théorique attendue de 90 W / g_{Fe}.

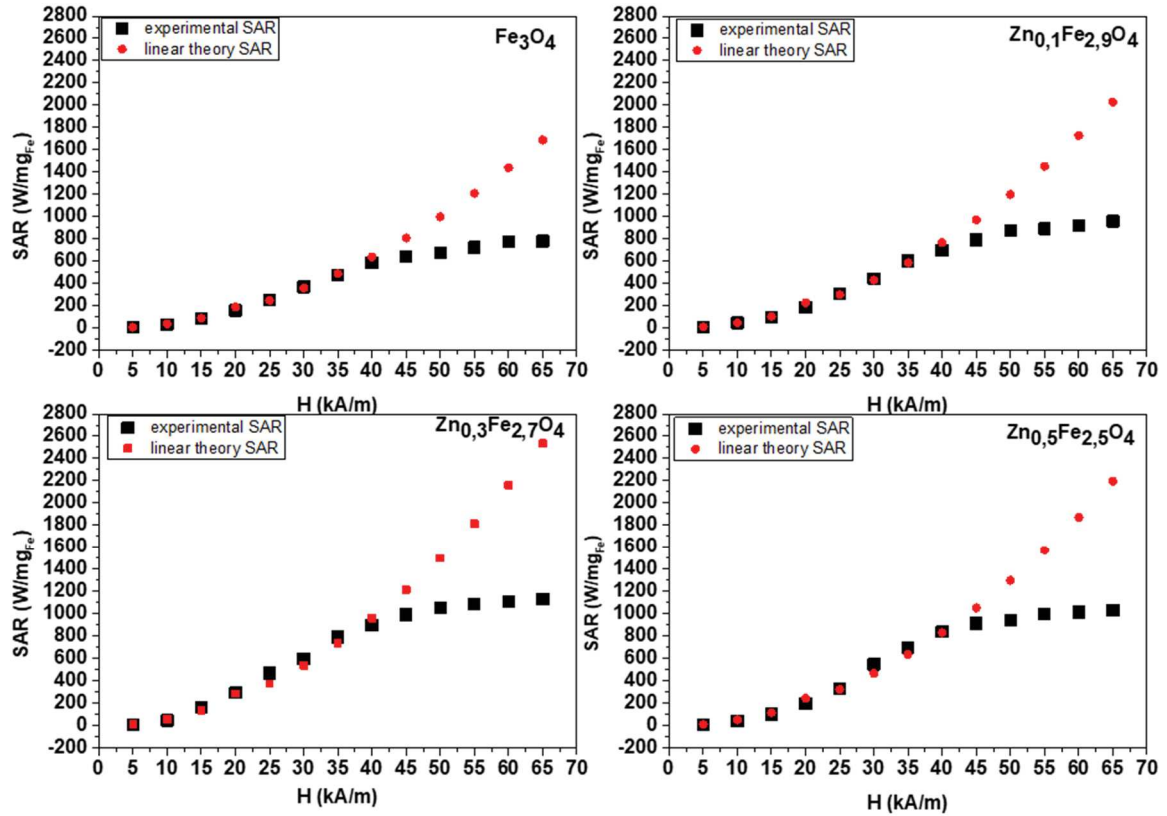


Figure 8 : Valeurs du taux d'absorption spécifique (SAR) expérimental vs calculé selon la théorie de la réponse linéaire.

Si on poursuit ce raisonnement, on peut constater à partir de la Figure 8, pour les quatre échantillons, que les valeurs du SAR déduites expérimentalement suivent bien une évolution parabolique avec H jusqu'à 35 – 40 kA/m . Les valeurs de départ attendues au départ pour les échantillons Fe_3O_4 , $\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_{2.9}\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.7}\text{O}_4$ et $\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, correspondant à un champ de 5 kA/m , étaient respectivement de 10 W/g_{Fe} , 12 W/g_{Fe} , 15 W/g_{Fe} et 13 W/g_{Fe} . La théorie « LRT » prédit une dépendance du SAR du carré de l'amplitude du champ magnétique sans aucun effet de saturation, ce qui n'est pas notre cas puisque nous observons une saturation du SAR pour des valeurs du champ magnétique dépassant 40 kA/m . Cependant, il est important de préciser que ce modèle est limité aux faibles amplitudes du champ magnétique alternatif appliquées, pour lesquelles l'énergie magnétique est inférieure à l'énergie thermique. Dans ce cas, bien évidemment, la dépendance linéaire du SAR du champ magnétique ne peut pas être étendue à l'infini. Dans notre cas, il semble que pour des valeurs du champ appliqué entre 35 et 40 kA/m , la théorie « LRT » commence à ne plus être vérifiée. En 2015, M. Boskovic et al. [23] ont essayé d'expliquer l'écart entre les valeurs expérimentales du SAR et le comportement attendu à travers la théorie de la réponse linéaire en considérant la nature polydisperse de l'échantillon et le type de relaxation impliqué dans les processus (Neel et Brownian)[24]. Ils

ont effectué de mesures d'hyperthermie en utilisant un champ entre 5 et 25 kA / m et observé un écart à partir de 10 kA / m.

Une autre façon de caractériser la capacité d'échauffement de nanoparticules magnétiques est d'utiliser la puissance de pertes intrinsèques (ILP) qui peut être calculée en divisant les valeurs du SAR par le produit entre le carré de l'amplitude du champ magnétique (H^2) et la fréquence (f).

$$ILP = SAR / H^2 \times f$$

Le Tableau 3 présente les valeurs « ILP » pour les quatre types de nanoparticules magnétiques. On doit mentionner que ces valeurs ILP sont des valeurs moyennes calculées sur la première zone (de la portion linéaire) entre 5 – 35 kA/m. On peut observer que les valeurs pour les nanoparticules magnétiques dopées avec des ions Zn^{2+} sont supérieures à la valeur correspondant à la magnétite. Parmi ces particules dopées, celles correspondant à l'échantillon $Zn_{0,3}Fe_{2,7}O_4$ donne la valeur ILP la plus élevée. Ces observations indiquent, encore une fois, que le dopage avec du Zn^{2+} contribue à augmenter la capacité d'échauffement de nanoparticules magnétiques et surtout que $x = 0,3$ représente le dopage optimum pour atteindre une valeur maximum du paramètre SAR.

Tableau 3 : Valeurs de la puissance de pertes intrinsèques (ILP) pour les nanoparticules synthétisées par coprécipitation

Echantillon	ILP (nHm²/kg)
Fe₃O₄	1,06
Zn_{0,1}Fe_{2,9}O₄	1,24
Zn_{0,3}Fe_{2,7}O₄	1,72
Zn_{0,5}Fe_{2,5}O₄	1,34

II. Fonctionnalisation et mesure d'hyperthermie magnétique des nanoparticules de ferrite de zinc $ZnFe_2O_4$ synthétisées par coprécipitation

1. Protocole de fonctionnalisation

Les nanoparticules de ferrite de zinc synthétisées par coprécipitation ont été fonctionnalisées en utilisant des bases telles que l'hydroxyde de tétra-méthyle ammonium (TMAOH). La stabilité des nanoparticules est ensuite assurée par cette base. Guller et *al.* [25] ont déjà reporté le fait que les nanoparticules recouvertes par cette base ne présentent aucune toxicité pour les cellules de derme humain. Vaishnava et *al.* [26] ont étudié l'influence de la

chaleur générée par les particules d'oxyde de fer enrobées par du TMAOH. Le protocole proposé pour la fonctionnalisation des nanoparticules par l'hydroxyde de tétra-méthyle ammonium est le suivant :

- 5 mg de nanoparticules de ferrite de zinc sont dispersées dans 1 ml d'une solution de 25% d'hydroxyde de tétra-méthyle ammonium (TMAOH).
- Cette solution est soniquée pendant 1 heure et laissée pour une durée de 12 h.
- Les nanoparticules sont récupérées et dispersées dans 1 ml d'eau distillée. Selon ce protocole, les molécules de TMAOH s'adsorbent à la surface des nanoparticules via les groupements – OH.

2. Mesures d'hyperthermie magnétique

Après l'étape de fonctionnalisation à travers la base TMAOH, les échantillons de ferrite de zinc synthétisés à 80 °C avec un pH de 9 et 12 (voir chapitre III) ont été étudiés en vue de déterminer leurs propriétés d'hyperthermie magnétique. Rappelons que l'échantillon synthétisé à un pH de 12 présente des nanoparticules sphériques avec une distribution en tailles plus étroite, tandis que l'échantillon synthétisé à un pH de 9 présente des agrégats de nanoparticules.

Pour déterminer les propriétés d'hyperthermie, l'amplitude du champ magnétique alternatif a été variée entre 5 et 65 kA / m par paliers de 5 kA / m. La fréquence du champ magnétique oscillant a été choisie 355 kHz, la même utilisée pour les échantillons de $Zn_xFe_{3-x}O_4$ (Paragraphe I). Une détermination pertinente des capacités d'échauffement des nanoparticules nécessite une distribution uniforme de celle-ci en volume, ce qui a été assuré par la sonication de l'échantillon pendant 15 secondes avant chaque mesure d'hyperthermie.

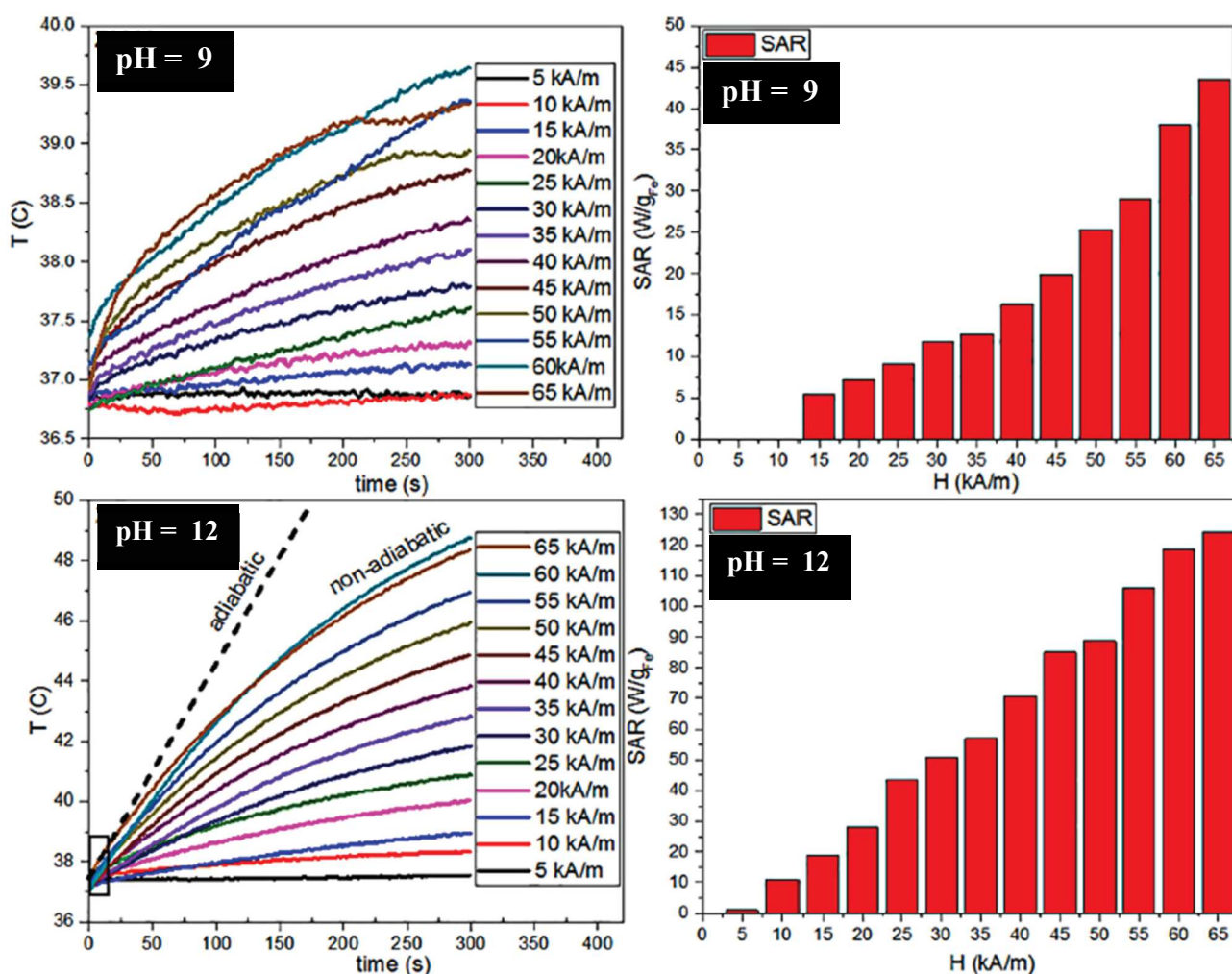


Figure 9 : Gauche : Température générée par les nanoparticules à différents champs ; droite : les valeurs du paramètre SAR en fonction du champ magnétique alternatif appliqué. En haut, la réponse des échantillons synthétisés à pH 9, en bas la réponse des échantillons synthétisés à pH 12.

La Figure 9 présente les courbes d'échauffement des NPs en fonction de l'amplitude du champ magnétique alternatif enregistrées durant un intervalle de 5 minutes, ainsi que les valeurs calculées pour le paramètre SAR. Pour les valeurs du champ comprises entre 5 et 15 kA / m, la pente des courbes est très faible. Pour l'échantillon Z8012, la pente commence à augmenter progressivement et s'écarte de la linéarité lorsque la valeur du champ magnétique dépasse 20 kA / m. La déviation apparaît après un très court délai (25 s) à des valeurs encore plus élevées du champ. Cet effet est dû aux pertes de chaleur dans l'environnement car les mesures ont été effectuées dans une configuration non adiabatique. Par contre, les valeurs du SAR ont été calculées dans des conditions adiabatiques dans lesquelles on suppose qu'aucune chaleur n'est perdue (voir la ligne noire en pointillée dans les panneaux de gauche de la Figure 9). Comme on peut le voir sur ces panneaux, le temps moyen nécessaire pour atteindre les conditions adiabatiques semble être autour de 10-15 s.

Des valeurs significatives du paramètre SAR, notamment 10 et 5 W / g_{Fe}, ont été obtenues en appliquant un champ de 10 kA / m et de 15 kA / m pour les échantillons synthétisés avec un pH de 12 et de 9, respectivement. En augmentant encore la valeur du champ, les valeurs du SAR augmentent progressivement. Les valeurs maximales sont de 125 W / g_{Fe} et de 45 W / g_{Fe} et correspondent aux champs les plus importantes. La dépendance linéaire du SAR avec le champ H appliqué est conforme à l'évolution de l'aimantation qui ne sature pas et présente une pente positive relativement faible lorsque le champ magnétique statique externe est augmenté. Il est bien connu que la valeur du SAR dépend fortement de divers paramètres intrinsèques des nanoparticules tels que la taille, la forme, la composition chimique, l'aimantation à saturation, l'anisotropie magnéto-cristalline et l'interaction dipôle-dipôle. En ce qui concerne la forme des NPs, il est bien connu que les nanoparticules magnétiques anisotropes (cubes, des octaèdres etc...) induisent des valeurs plus élevées du paramètre SAR par rapport aux nanoparticules sphériques. Dans notre cas, les nanoparticules synthétisées à un pH de 12 sont sphériques et génèrent une valeur du SAR trois fois supérieure à celle des nanoparticules polyédriques, correspondant au pH de 9.

Bien que les courbes d'aimantation des deux échantillons soient similaires à la température ambiante, ce comportement peut s'expliquer par le fait que les NPs correspondant à un pH de 9 commencent à s'agréger et à se sédimenter au fond du flacon juste après les étapes de fonctionnalisation. De plus, la température de blocage élevée et la constante d'anisotropie de cet échantillon indiquent la présence des interactions dipolaires entre les NPs, ce qui conforte l'hypothèse selon laquelle leur agrégation entraîne la diminution de la valeur du SAR. Nos résultats sont en accord avec les travaux de Guibert et al.[27] qui ont étudié l'effet de l'agrégation des NPs sur leurs capacités d'échauffement. La modification des forces ioniques des particules induit la formation d'agrégats denses et volumineux, à l'origine d'une diminution du SAR par rapport à des NPs bien dispersées.

D'après les courbes d'échauffement, les nanoparticules synthétisées à un pH de 9 qui présentent des morphologies polyédriques ne délivrent pas assez de chaleur dans un intervalle de temps de 5 min pour atteindre la plage de température thérapeutique de 42 à 45 °C. Ceci pourrait être remédié en augmentant davantage le temps d'exposition des NPs au champ magnétique alternatif externe. Il faut noter que l'efficacité d'échauffement des NPs sphériques de ferrite de zinc synthétisées à un pH de 12 est aussi plus faible comparé à celle synthétisées par décomposition thermique [28], [29], mais reste comparable ou même supérieure à celle synthétisées par la méthode polyol ou par des méthodes de coprécipitation [27], [30], [31]. A

ce sujet, les travaux de Hanini *et al.*[31] ont indiqué que les cellules cancéreuses du gliome peuvent être éradiquées en utilisant des NPs de ferrites de zinc avec une efficacité d'échauffement comparable. Une meilleure façon de différencier les performances d'échauffement de deux types de NPs issues de deux échantillons consiste à comparer leurs valeurs « ILP ». La valeur moyenne de l'ILP de l'échantillon synthétisé à pH 9 (le cas des NPs polyédriques) est de $0,03 \text{ nHm}^2\text{kg}^{-1}$, alors qu'elle est cinq fois plus importante, environ $0,15 \text{ nHm}^2\text{kg}^{-1}$, pour l'échantillon des NPs sphériques synthétisées à un pH de 12 (le cas des NPs sphériques), indiquant que ce deuxième type pourrait convenir à la destruction des cellules cancéreuses.

On peut donc conclure que l'échantillon des NPs de ferrites de zinc sphériques pourrait être un bon candidat pour une utilisation potentielle dans les applications d'hyperthermie magnétique.

III. Fonctionnalisation et mesures d'hyperthermie magnétique des nanoparticules $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0,1, 0,3$ et $0,5$)

1. Protocole de fonctionnalisation par échange de ligand

Dans le cas des échantillons synthétisés par décomposition thermique des complexes métalliques, les nanoparticules sont recouvertes par un surfactant qui est dans notre cas l'acide oléique. La fonctionnalisation dans ce cas a lieu par échange direct de ligand ou par transfert de phase [1]. Les molécules utilisées dans la fonctionnalisation doivent présenter généralement un groupe d'ancrage avec une grande affinité envers la surface à fonctionnaliser en remplacement du ligand précédent.[32]–[34]

Dans le cas d'un échange de ligand direct, les nanoparticules et les molécules à greffer sont mélangées dans le solvant organique. Les molécules doivent être donc solubles dans le solvant organique. Après fonctionnalisation ces NPs sont transférées dans l'eau. Dans le cas d'un échange de ligand par transfert de phase, les nanoparticules magnétiques et les molécules à greffer sont situées dans deux phases séparées. Les molécules à greffer sont dissoutes dans la phase aqueuse et les nanoparticules sont dispersées dans un solvant organique non miscible à l'eau. Sous l'effet d'une agitation (mécanique ou magnétique) ou sonication, la surface de séparation entre les deux phases augmente et les nanoparticules passent de la phase organique vers la phase aqueuse en raison du greffage de molécules à la surface. La Figure 10 schématise le processus d'échange de ligand par transfert de phase.

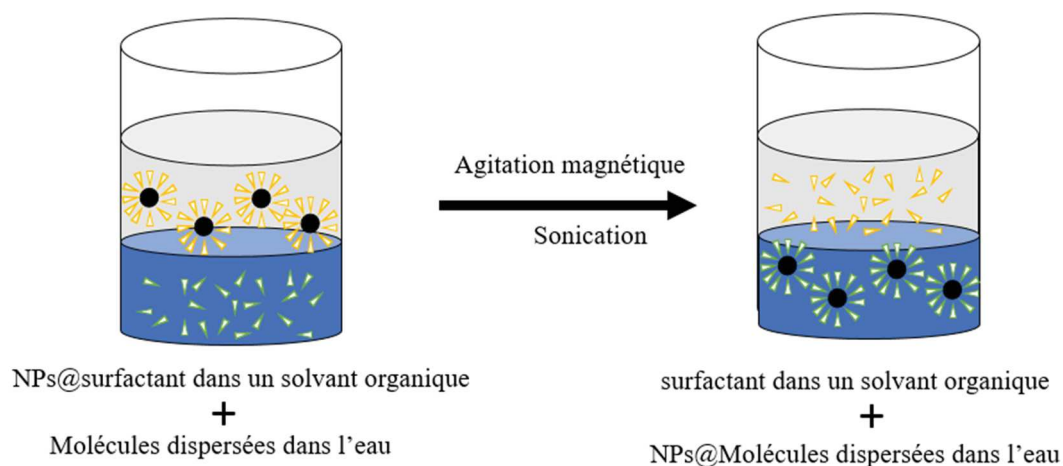


Figure 10 : Processus d'échange de ligand par transfert de phase lors de la fonctionnalisation des nanoparticules magnétiques synthétisées par décomposition thermique

Le protocole de fonctionnalisation de nos particules de $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0,1, 0,3$ et $0,5$ et 1) synthétisées par décomposition thermique a été inspiré de celui décrit dans les références [35], [36]. Le choix de la molécule CM-Dextran (carboxyméthyl dextran) pour la fonctionnalisation des nanoparticule magnétique est justifié par sa fixation covalente à la surface des particules favorisant leur stabilité colloïdale [37]. De manière plus détaillée, le protocole expérimental utilisé est le suivant :

- Les nanoparticules magnétiques synthétisées ont été séchées à l'aide d'un évaporateur rotatif de façon à éliminer au maximum le solvant. Une masse de 33 mg de nanoparticules a été dispersée dans 10 ml d'hexane. Une quantité de 10 ml d'une solution de CM-Dextran de concentration 10 mg / ml dissout dans l'eau est ajoutée par la suite.
- L'échange de ligand s'effectue lors de la sonication de la solution pendant 40 min à une température de 50 °C pour bien favoriser la dispersion des nanoparticules. A la fin de cette étape, les nanoparticules initialement en suspension dans l'hexane sont transférées dans la phase aqueuse indiquant leur fonctionnalisation avec les molécules de CM-Dextran.
- Les nanoparticules ont été ensuite lavées avec l'eau distillée et centrifugées 3 fois pendant 20 minutes à 5000 rpm, pour éliminer l'excès des molécules non adsorbées à la surface des particules.
- Finalement, les nanoparticules situées au fond des tubes ont été dispersées dans 10 ml d'eau distillé.

La Figure 11 montre un exemple de la séparation entre la phase organique et la phase aqueuse avant et après la fonctionnalisation des nanoparticules $\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ par des molécules « CM-Dextran » via l'échange de ligand par transfert de phase. Dans la suite, les nanoparticules synthétisées par décomposition thermique et fonctionnalisées par CM-Dextran seront nommées NPs@CMD .



Figure 11 : Transfert de phase des NPs@OA dispersées dans l'hexane et les molécules de CM-Dextran solubilisées dans l'eau.

2. Caractérisation des nanoparticules fonctionnalisées

2.1. Stabilité colloïdale

La stabilité des suspensions de NPs@CMD a été évaluée par des mesures granulométriques dans l'eau. La Figure 12 présente la distribution de taille en volume mesurées par DLS des échantillons $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ synthétisés par décomposition thermique après l'étape de fonctionnalisation. Ces distributions sont monomodales dans le cas de cinq échantillons. En revanche, nous avons constaté une augmentation de la taille hydrodynamique moyenne des nanoparticules après le transfert de phase et qui sont de 138 nm, 102 nm, 124 nm, 198 nm et 227 nm, pour les échantillons de magnétite, ferrite de zinc, $\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{2,7}\text{O}_4$ et $\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_{2,9}\text{O}_4$, respectivement.

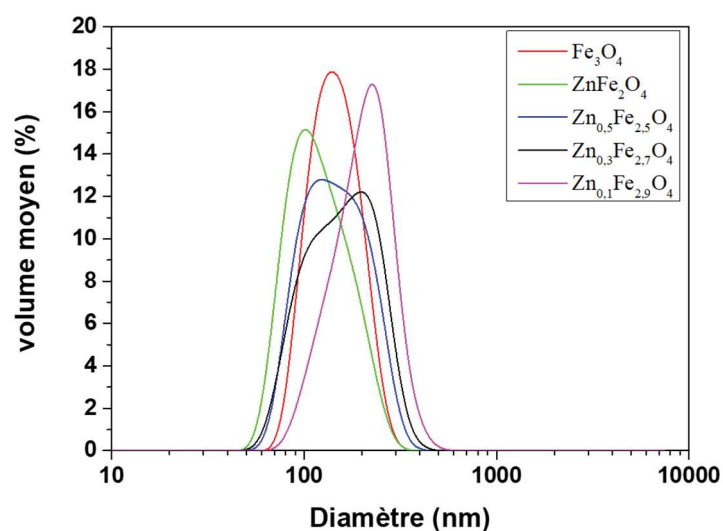


Figure 12 : Distribution en taille des particules NPs@CMD en suspension dans l'eau.

L'augmentation de la taille moyenne des particules après la procédure d'échange de ligands par transfert de phase est souvent observée dans la littérature. L'augmentation de ces distributions de taille par rapport à celles observées par MET révèlent la formation d'agrégats durant le transfert de phase, en particulier lors de l'échange de ligand à l'interface solvant organique/eau (Figure 10) où les nanoparticules magnétiques ne sont plus stabilisées par l'acide oléique et sont susceptibles de s'agréger facilement.

2.2. Morphologie et taille des nanoparticules

La forme et la distribution des nanoparticules magnétiques ont été, également, évaluées par microscopie électronique en transmission. Des micrographes typiques des nanoparticules NPs@CMD sont présentées dans la Figure 13 et montrent la présence d'agrégats, ce qui n'était pas le cas pour les mêmes nanoparticules après la synthèse et avant la fonctionnalisation.

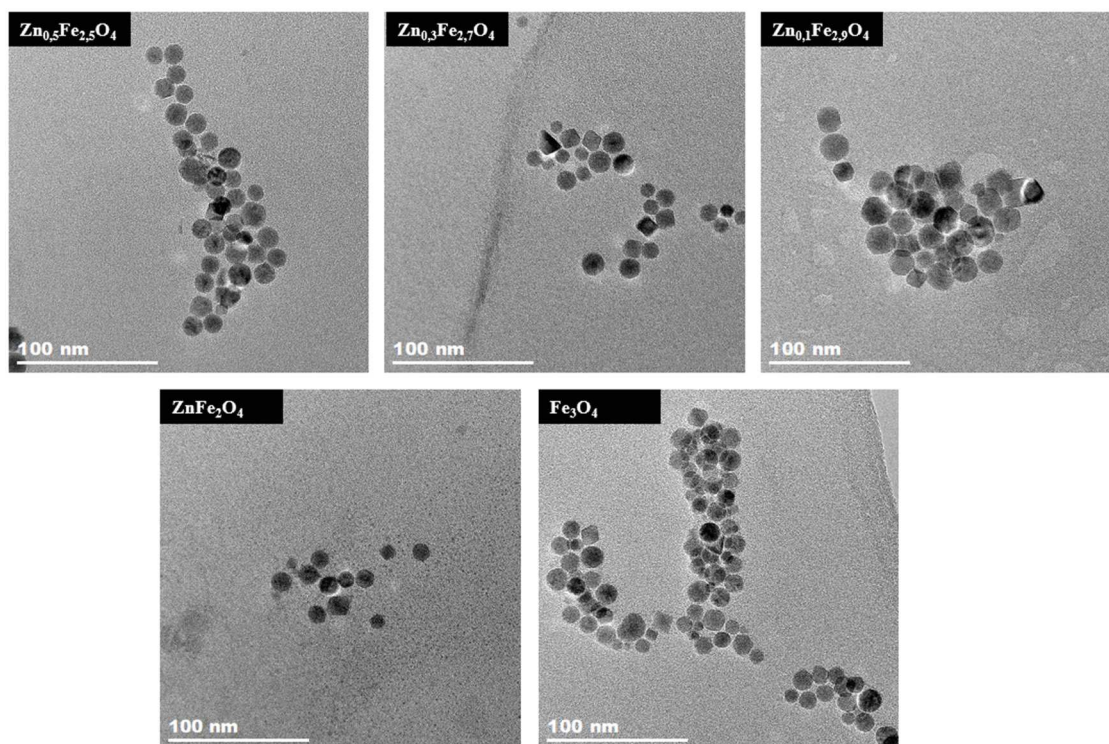


Figure 13 : Images MET des nanoparticules synthétisées par décomposition thermique et fonctionnalisées par « CM-Dextran » à un pH de 7.

Nous remarquons que la forme de particules n'est pas modifiée et que la taille moyenne des nanoparticules isolées reste similaire après fonctionnalisation. Cependant, du point de vue de leur dispersion, les nanoparticules entourées par des molécules d'acide oléique sont mieux dispersées que les nouveaux échantillons NPs@CMD; cette observation est en accord avec les résultats obtenues suite aux mesures granulométriques qui ont montré que les NPs@CMD en suspension sont relativement agrégées.

IV. Conclusion

Les protocoles de fonctionnalisation des nanoparticules $Zn_xFe_{3-x}O_4$ décrits dans ce chapitre nous ont permis d'obtenir des nanoparticules stables en suspension, plus précisément des nanoparticules fonctionnalisées par des groupements hydroxyles et carboxylates suite à un traitement avec de l'acide citrique. Ce revêtement de surface a été confirmé par spectroscopie infrarouge (FT-IR). Les différentes techniques de caractérisation nous ont permis de déterminer la distribution de taille des particules en solution, ainsi que leurs tailles moyennes. Après fonctionnalisation, les particules obtenues par coprécipitation présentent des distributions en taille des particules en suspension dans l'eau varie entre 40 à 240 nm. Quant aux nanoparticules synthétisées par décomposition thermique, les tailles varient de 100 à 200 nm. Nous avons vérifié que la structure et la composition chimique des particules restent identiques après les

étapes de fonctionnalisation. En particulier, le protocole de fonctionnalisation proposé pour les nanoparticules synthétisées par coprécipitation semble bien fonctionner, étant donné que ces nanoparticules magnétiques restent stables en suspension pendant de longues durées.

Pour les mesures d'hyperthermie, les NPs@CA possèdent des propriétés magnétiques potentiellement intéressantes ; leur taux d'absorption spécifique (SAR) a été évalué en les soumettant à un champ magnétique externe d'amplitude entre 5 et 65 kA/m. La température générée par ses nanoparticules varie d'un échantillon à l'autre en fonction de sa composition chimique ou taux de dopage. Un champ d'amplitude 15 kA/m a été nécessaire dans le cas des nanoparticules contenant 10% de zinc pour atteindre une température de 45 °C alors qu'un champ allant jusqu'à 25 kA/m a été nécessaire pour les autres nanoparticules. Les valeurs maximales du SAR ont été obtenues pour l'échantillon correspondant à une teneur en zinc de 10 % ($\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{2,7}\text{O}_4$).

En ce qui concerne les nanoparticules de ferrite de zinc, nous les avons fonctionnalisés avec les molécules de TMAOH; deux types de nanoparticules synthétisées avec un pH de 9 (et forme polyédrique) et avec un pH de 12 (et forme sphérique). Les nanoparticules sphériques se révèlent être bien dispersées et présentent un meilleur rendement thermique que les NPs polyédriques qui, elles, sont plus agrégées. Plus particulièrement, les NPs sphériques génèrent trois fois plus de chaleur comparée aux nanoparticules polyédriques, ce qui leur permet de produire rapidement une température d'hyperthermie minimale de 42–45 °C, une exigence cruciale pour les applications en hyperthermie magnétique.

Dans le cas des nanoparticules synthétisées par décomposition thermique des complexes métalliques, un protocole d'échange de ligand a été mise en place. Cela implique un transfert de phase des particules d'un solvant organique vers l'eau, grâce à la fonctionnalisation des nanoparticules par des molécules de CM-Dextran. Les résultats des analyses réalisées par MET et DLS ont montré que les suspensions dans l'eau ainsi obtenues sont bien stables.

Références

- [1] A. Walter, A. Garofalo, A. Parat, H. Martinez, D. Felder-flesh, and S. Begin-Colin, 'Functionalization strategies and dendronization of iron oxide nanoparticles', *Nanotechnol. Rev.*, 2015.
- [2] J. C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, and R. Massart, 'Ionic ferrofluids: A crossing of chemistry and physics', *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 85, no. 1–3, pp. 27–32, 1990.
- [3] E. Cheraghipour, S. Javadpour, and A. R. Mehdizadeh, 'Citrate capped superparamagnetic iron oxide nanoparticles used for hyperthermia therapy', *J. Biomed. Sci. Eng.*, vol. 05, no. 12, pp. 715–719, 2012.
- [4] A. Saraswathy *et al.*, 'Citrate coated iron oxide nanoparticles with enhanced relaxivity for in vivo magnetic resonance imaging of liver fibrosis', *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 117, pp. 216–224, 2014.
- [5] P. Sivagurunathan and S. R. Gibin, 'Preparation and characterization of nanosized cobalt ferrite particles by co-precipitation method with citrate as chelating agent', *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, no. 9, pp. 8891–8898, 2016.
- [6] R. M. Ashour *et al.*, 'Selective separation of rare earth ions from aqueous solution using functionalized magnetite nanoparticles: kinetic and thermodynamic studies', *Chem. Eng. J.*, vol. 327, pp. 286–296, 2017.
- [7] E. Cheraghipour, A. M. Tamaddon, S. Javadpour, and I. J. Bruce, 'PEG conjugated citrate-capped magnetite nanoparticles for biomedical applications', *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 328, pp. 91–95, 2013.
- [8] W. Wu, Q. He, and C. Jiang, 'Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies.', *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 3, no. 11, pp. 397–415, 2008.
- [9] M. E. De Sousa *et al.*, 'Stability and relaxation mechanisms of citric acid coated magnetite nanoparticles for magnetic hyperthermia', *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 10, pp. 5436–5445, 2013.
- [10] M. Pauly *et al.*, 'Size dependent dipolar interactions in iron oxide nanoparticle monolayer and multilayer Langmuir-Blodgett films', *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 13, pp. 6343–6350, 2012.
- [11] D. M. A. Neto *et al.*, 'Rapid Sonochemical Approach Produces Functionalized Fe₃O₄ Nanoparticles with Excellent Magnetic, Colloidal, and Relaxivity Properties for MRI Application', *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 43, pp. 24206–24222, 2017.
- [12] L. Li *et al.*, 'Effect of synthesis conditions on the properties of citric-acid coated iron oxide nanoparticles', *Microelectron. Eng.*, vol. 110, pp. 329–334, 2013.
- [13] J. Wan, X. Jiang, H. Li, and K. Chen, 'Facile synthesis of zinc ferrite nanoparticles as non-lanthanide T1 MRI contrast agents', *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 27, p. 13500, 2012.
- [14] Y. Sahoo *et al.*, 'Aqueous ferrofluid of magnetite nanoparticles: Fluorescence labeling and magnetophoretic control', *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 9, pp. 3879–3885, 2005.

- [15] J. Liu, C. Dai, and Y. Hu, 'Aqueous aggregation behavior of citric acid coated magnetite nanoparticles: Effects of pH, cations, anions, and humic acid', *Environ. Res.*, vol. 161, no. July 2017, pp. 49–60, 2018.
- [16] Z. Nemati *et al.*, 'Improving the Heating Efficiency of Iron Oxide Nanoparticles by Tuning Their Shape and Size', *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 4, pp. 2367–2381, 2018.
- [17] G. Kandasamy, A. Sudame, T. Luthra, K. Saini, and D. Maity, 'Functionalized Hydrophilic Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles for Magnetic Fluid Hyperthermia Application in Liver Cancer Treatment', *ACS Omega*, vol. 3, no. 4, pp. 3991–4005, 2018.
- [18] Z. Q. Zhang and S. C. Song, 'Thermosensitive/superparamagnetic iron oxide nanoparticle-loaded nanocapsule hydrogels for multiple cancer hyperthermia', *Biomaterials*, vol. 106, pp. 13–23, 2016.
- [19] A. Muela *et al.*, 'Optimal Parameters for Hyperthermia Treatment Using Biomineralized Magnetite Nanoparticles: Theoretical and Experimental Approach', *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 42, pp. 24437–24448, 2016.
- [20] J. Fortin *et al.*, 'Size-Sorted anionic iron oxide nanomagnets as colloidal mediators for magnetic hyperthermia', *J. Am. Chem. S.*, vol. 129, pp. 2628–2635, 2007.
- [21] M. Srivastava, S. K. Alla, S. S. Meena, N. Gupta, R. K. Mandal, and N. K. Prasad, 'Zn_xFe_{3-x}O₄ (0.01 ≤ x ≤ 0.8) nanoparticles for controlled magnetic hyperthermia application', *New J. Chem.*, vol. 42, no. 9, pp. 7144–7153, 2018.
- [22] R. E. E. Rosensweig, 'Heating magnetic fluid with alternating magnetic field', *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 252, no. 0, pp. 370–374, 2002.
- [23] M. Boskovic, G. F. Goya, S. Vranjes-Djuric, N. Jovic, B. Jancar, and B. Antic, 'Influence of size distribution and field amplitude on specific loss power', *J. Appl. Phys.*, vol. 117, no. 10, pp. 0–6, 2015.
- [24] A. E. Deatsch and B. A. Evans, 'Heating efficiency in magnetic nanoparticle hyperthermia', *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 354, pp. 163–172, 2014.
- [25] A. E. Guller *et al.*, 'Cytotoxicity and non-specific cellular uptake of bare and surface-modified upconversion nanoparticles in human skin cells', *Nano Res.*, vol. 8, no. 5, pp. 1546–1562, 2015.
- [26] P. P. Vaishnava, R. Tackett, A. Dixit, C. Sudakar, R. Naik, and G. Lawes, 'Magnetic relaxation and dissipative heating in ferrofluids', *J. Appl. Phys.*, vol. 102, no. 6, 2007.
- [27] C. Guibert, V. Dupuis, V. Peyre, and J. Fresnais, 'Hyperthermia of Magnetic Nanoparticles: Experimental Study of the Role of Aggregation', *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 50, pp. 28148–28154, 2015.
- [28] Y. Yang *et al.*, 'Synthesis of nonstoichiometric zinc ferrite nanoparticles with extraordinary room temperature magnetism and their diverse applications', *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, no. 16, pp. 2875–2885, 2013.
- [29] R. Srivastava and B. C. Yadav, 'Nanostructured ZnFe₂O₄ thick film as room temperature liquefied

- petroleum gas sensor', *J. Exp. Nanosci.*, vol. 10, no. 9, pp. 703–717, 2015.
- [30] S. Sabale, V. Jadhav, V. Khot, X. Zhu, M. Xin, and H. Chen, 'Superparamagnetic MFe_2O_4 (M = Ni, Co, Zn, Mn) nanoparticles: synthesis, characterization, induction heating and cell viability studies for cancer hyperthermia applications', *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 26, no. 3, p. 127, 2015.
 - [31] H. Basti *et al.*, 'Size tuned polyol-made $\text{Zn}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (M = Mn, Co, Ni) ferrite nanoparticles as potential heating agents for magnetic hyperthermia: From synthesis control to toxicity survey', *Mater. Res. Express*, vol. 1, no. 4, pp. 0–19, 2015.
 - [32] S. C. Grant, X. Ji, G. Palui, H. Bin Na, H. Mattoussi, and J. T. Rosenberg, 'Multidentate Catechol-Based Polyethylene Glycol Oligomers Provide Enhanced Stability and Biocompatibility to Iron Oxide Nanoparticles', *ACS Nano*, vol. 6, no. 1, pp. 389–399, 2011.
 - [33] E. D. Smolensky, H. Y. E. Park, T. S. Berquó, and V. C. Pierre, 'Surface functionalization of magnetic iron oxide nanoparticles for MRI applications - effect of anchoring group and ligand exchange protocol', *Contrast Media Mol. Imaging*, vol. 6, no. 4, pp. 189–199, 2011.
 - [34] D. Ling and T. Hyeon, 'Chemical design of biocompatible iron oxide nanoparticles for medical applications', *Small*, vol. 9, no. 9–10, pp. 1450–1466, 2013.
 - [35] M. Galli *et al.*, 'Superparamagnetic iron oxide nanoparticles functionalized by peptide nucleic acids', *RSC Adv.*, vol. 7, no. 25, pp. 15500–15512, 2017.
 - [36] M. Song *et al.*, 'Influence of morphology and surface exchange reaction on magnetic properties of monodisperse magnetite nanoparticles', *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 408, pp. 114–121, 2012.
 - [37] M. Creixell, M. Torres-lugo, C. Rinaldi, and A. C. Boh, 'EGFR-Targeted Magnetic Nanoparticle Heaters Kill Cancer Cells without a', *ACS Nano*, vol. 5, no. 9, pp. 7124–7129, 2011.
 - [38] S. Ning *et al.*, 'Carboxymethyl dextran-coated liposomes: Toward a robust drug delivery platform', *Soft Matter*, vol. 7, no. 19, pp. 9394–9401, 2011.

Conclusions générales et perspectives

Les études réalisées dans cette thèse ont eu comme objectif principal l'obtention de nouvelles nanostructures sous forme de particules ayant des propriétés améliorées, par rapport à l'oxyde de fer « classique », par dopage au zinc en vue de leur application en hyperthermie magnétique. Deux types de synthèse ont été considérés, la coprécipitation et la décomposition thermique, afin d'optimiser la distribution en taille ainsi que la forme finale des nanoparticules. Ces particules ont été tout d'abord caractérisées des points de vue structural et magnétique avant d'être fonctionnalisées dans le but final de tester leur potentielle utilisation pour des applications en hyperthermie.

Dans un premier temps, une partie importante du travail a été dédiée à l'optimisation des conditions expérimentales de synthèse, en parallèle de la caractérisation structurale et magnétique des nanoparticules. La première méthode de synthèse utilisée a été la coprécipitation dans laquelle nous avons choisi de faire varier la température et le pH pour optimiser les principales caractéristiques des particules qui sont la forme, la taille moyenne et la distribution en taille. Des formes polyédriques et sphériques ayant des tailles comprises entre 15 et 34 nm ont été obtenues. En plus, il a été constaté que plus ces deux paramètres, le pH et la température, sont élevés, plus la taille des particules est grande et des formes sphériques sont obtenues.

En utilisant la même voie de synthèse, des nanoparticules de magnétite dopées avec un pourcentage variable en zinc ont été synthétisées et ont fait ensuite l'objet de différentes caractérisations microstructurales et magnétiques pour déterminer l'effet du taux de zinc inséré dans la structure de la magnétite sur leurs propriétés finales. Nous avons pu mettre en évidence que cette insertion entraîne une légère augmentation du paramètre de maille et permet d'obtenir des nanoparticules de forme sphérique avec une taille moyenne variant entre 14 et 16 nm. Son influence sur les propriétés magnétiques a été également étudiée ; il a été montré que lorsque le pourcentage du zinc est d'environ 10% par rapport au fer, l'aimantation à saturation augmente et atteint une valeur de 127 emu/g une valeur 56% plus importante que celle de la magnétite synthétisée dans les mêmes conditions. L'évolution de l'aimantation à saturation des nanoparticules de magnétite dopée en fonction du taux de dopage en zinc est en accord avec les valeurs attendues et avec quelques travaux publiés dans la littérature. À la vue de leurs propriétés, ces nanoparticules pourraient donc être envisagées pour des applications dans le domaine de l'hyperthermie magnétique.

La deuxième partie de ce travail, toujours en relation avec l'étude de l'influence de l'insertion du zinc dans la structure sur les propriétés des particules, a été dédiée à la synthèse des nanoparticules de composition similaire par la méthode de décomposition thermique. Ces travaux ont été menés en collaboration avec l'équipe de chimie du Département de Chimie Inorganique (DCMI) de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg IPCMS) afin de bénéficier de son expertise dans le domaine de la synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer. Dans cette partie, de nombreuses synthèses ont été réalisées afin d'optimiser les conditions de synthèse pour obtenir des nanoparticules de taille et de forme homogène. Des particules de forme sphériques et des tailles moyennes comprises entre 10 et 18 nm ont été ainsi obtenues. Pour cela, différents paramètres ont été variés, en particulier la nature du précurseur, le rapport ligand/précurseur, la concentration en molécules précurseurs et l'introduction d'un palier à 270 °C ; leurs influences sur la taille et sur la forme des particules ont été étudiées. En particulier, nous avons démontré que l'utilisation des précurseurs synthétisés au sein du laboratoire avec une étape d'hydratation permet de mieux contrôler la pureté des précurseurs et favorise l'homogénéité en taille des nanoparticules. Ensuite, un rapport molaire ligand/précurseur égal à 1 semble le plus adapté, dans nos conditions, pour obtenir des nanoparticules de forme sphérique avec une des distributions de tailles relativement monodisperses. À ce sujet, il a été constaté qu'une concentration élevée en précurseurs induit une étape de germination rapide ce qui se traduit finalement par une forte diminution en taille et une polydispersité des particules. Finalement, l'introduction d'un palier en température à 270°C pour assurer une décomposition simultanée des précurseurs, a permis de mieux séparer les étapes de germination et de croissance et conduit à des nanoparticules de forme sphérique et de taille encore plus homogène. Dans la deuxième partie de cette étude, nous avons étudié l'influence de l'insertion des atomes de zinc dans la structure de la magnétite sur les propriétés structurales et magnétiques des particules obtenues en utilisant les conditions optimisées préalablement pour la ferrite de zinc. Ces nanoparticules synthétisées présentent également des phases spinelles dont le paramètre de maille évolue légèrement avec le taux d'insertion du zinc. L'analyse des cartographies chimiques obtenues sur des nanoparticules typiques a montré l'homogénéité de la composition chimique des nanoparticules. Une valeur de l'aimantation à saturation de l'ordre de 128 emu/g pour les nanoparticules de composition $\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{2,7}\text{O}_4$ a été également retrouvée, ce qui rend aussi ces particules potentiellement intéressantes pour des applications en nanomédecine, en particulier dans le domaine de l'hyperthermie magnétique.

Dans la dernière partie de ce travail, nous nous sommes focalisés dans un premier temps sur la fonctionnalisation des nanoparticules obtenues par les deux méthodes de synthèse, étape essentielle pour pouvoir tester la réponse des nanoparticules en hyperthermie magnétique. Les protocoles proposés ont l'avantage d'être faciles à mettre en œuvre, il s'agit en particulier de celui basé sur l'ajout d'un « revêtement » de surface par de l'acide citrique pour les nanoparticules issues de la méthode de coprécipitation ou du greffage de molécules de dextran dans le cas des nanoparticules synthétisées par décomposition thermique. La distribution en volume des nanoparticules obtenue par des mesures de granulométrie a confirmé la formation de nanostructures bien dispersées avec une distribution en taille autour de 100 nm. Dans le cas des particules synthétisées par coprécipitation, la présence et la stabilité du revêtement de surface par les molécules d'acide citrique ont été vérifiées par spectroscopie infrarouge. Dans le deuxième volet de cette partie du travail, les propriétés d'hyperthermie magnétique de ces nanoparticules ont également été étudiées. Les nanoparticules dopées avec du zinc présentent des réponses potentiellement intéressantes pour les applications. Plus particulièrement, un taux d'absorption spécifique relativement élevé a été mesuré pour les nanoparticules de composition $\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{2,7}\text{O}_4$, il s'agit d'une valeur de 1120 W/g_{Fe}. Les valeurs de ce paramètre dépendent, comme attendu, de la taille et des propriétés magnétiques des particules. Dans notre cas, l'échantillon avec l'aimantation à saturation la plus élevée et des tailles de nanoparticules autour de 16 nm semble être le meilleur candidat pour les applications envisagées en hyperthermie. Il faut mentionner aussi que, pour l'ensemble des taux de dopage considérés, les températures d'intérêt pour ces applications ont été atteintes.

De nombreux travaux restent encore à mener pour compléter ce travail, il s'agit en particulier d'étudier la réponse en hyperthermie magnétique des nanoparticules de magnétite dopée avec du zinc et synthétisées par la méthode de décomposition thermique et de comparer leur rendement avec les résultats obtenus pour les mêmes nanoparticules synthétisées par coprécipitation. Aussi, l'étude de l'influence du dopage sur les propriétés de la magnétite a été réalisé dans le cas des autres morphologies potentiellement intéressantes, comme par exemple les nanoparticules de forme cubique. Une autre étude particulièrement utile serait l'évaluation de la distribution relative des ions métalliques sur les différents sites par spectrométrie Mössbauer, en relation avec les propriétés magnétiques des particules. D'autre part, des nanoparticules avec des propriétés originales telles des structures de type « cœur-coquille » peuvent être obtenues, en particulier par la méthode de décomposition thermique, il serait intéressant d'explorer plus en détails les conditions permettant d'obtenir de telles structures,

avec des stœchiométries du dopant dans le cœur et/ou dans la coquille bien définies, ce qui permettra de modifier encore plus leur comportement magnétique et ouvrira de nouvelles perspectives d'application.

De manière plus générale, d'autres méthodes et protocoles de fonctionnalisation des nanoparticules pourraient être mises en place dans le but final de la réalisation des tests in-vitro et in-vivo permettant de tester leur efficacité réelle pour l'utilisation en hyperthermie magnétique. Le dopage avec d'autres éléments chimiques tels que le manganèse ou le cobalt serait aussi intéressant afin de modifier les propriétés magnétiques des nanoparticules, en particulier l'aimantation à saturation et l'anisotropie magnétocristalline.

Ensuite, à plus long terme, une étude in-situ de la synthèse de ces particules, directement dans le microscope et dans les conditions réelles de synthèse à travers la microscopie dite « environnementale » en phase liquide, pourra apporter des informations inédites sur la dynamique d'évolution des mécanismes mis en jeu. Ceci nous permettra de comprendre la relation entre les conditions expérimentales de synthèse et les propriétés finales des particules synthétisées.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mesdames Nathalie STEUNOU et Andreea PASC pour avoir accepté de rapporter ce travail de thèse, ainsi que monsieur Cuong PHAM-HUU, monsieur Walid BAAZIZ pour avoir accepté de l'examiner.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Mr Ovidiu ERSEN mon directeur de thèse à l'institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, de m'avoir encadré tout au long de ces trois années de thèse et surtout pour les jours de travail lors de la phase finale de correction du manuscrit. Je lui remercie infiniment pour les encouragements et le soutien financier. Je remercie également Mr Mohammed BENAÏSSA mon encadrant à la faculté des sciences Rabat, sans lui, je n'aurai pas eu l'opportunité de faire une thèse en cotutelle et de travailler sur un sujet diversifié.

Je tiens chaleureusement à remercier Charles HIRLMANN, qui m'a beaucoup aidé dans la correction du présent manuscrit. Les discussions en relation avec l'histoire, la géographie et surtout scientifique vont me manquer.

Je tiens également à remercier Mr Mohammed LOULIDI qui est un ami et professeur au sein du laboratoire de Matière Condensée et Science Interdisciplinaire (LaMSci) de m'avoir guidé pour choisir un sujet expérimental.

Je profite aussi pour remercier le directeur du Laboratoire de Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires (LaMSci) monsieur Hamid EZ-ZAHRAOUI, le laboratoire dans lequel j'ai pu faire mon master.

Je remercie spécialement Dris IHLAWAKRIM, pour son aide tout au long de mon séjour en France, depuis mon arrivée à Strasbourg, je le remercie pour ses conseils, de m'avoir formé dans la microscopie électronique en transmission. Ses conseils m'ont été utile tout le temps. Je le remercie pour l'ambiance qu'il crée au sein de l'équipe 3D-TEM.

Spécialement je profite de cette occasion pour remercier Walid BAAZIZ, franchement les mots sont insuffisants pour le remercier comme il le faut, je n'oublierai jamais les nuits passées au microscope pour passer mes particules. Ses conseils m'ont beaucoup aidé que ce soit dans la partie synthèse, caractérisation et interprétations des résultats. Je le remercie du fond du cœur d'avoir pris le temps de discuter et de corriger mes versions des chapitres. Je lui souhaite bonne chance dans sa carrière professionnelle.

Je veux de plus remercier Mr. Mohammed HAMEDOUN, Abdelilah BENYOUSSEF directeurs du Centre Matériaux-Nanomatériaux à la Fondation MAScIR de m'avoir donné l'opportunité de faire des stages pour pouvoir commencer mes synthèses, et de leur disponibilité pour les discussions. Je tiens à remercier Mr. Omar MOUNKACHI d'être disponible et d'avoir fait le nécessaire pour que mes stages se passent dans les bonnes conditions.

Je remercie vivement Madame Sylvie-Begin de m'avoir donné l'opportunité de travailler dans les laboratoires de chimies, je profite aussi pour remercier Dr Damien Mertz pour ses conseils lors des premiers essais de fonctionnalisation. Je tiens également à remercier mes amis du laboratoire de chimie 5, Geoffrey, Francis, Kevin Paula, de m'avoir initié aux synthèses par décomposition thermique.

Au cours de cette thèse, j'ai été amené à utiliser plusieurs techniques de caractérisation dans lesquelles j'ai eu la chance d'avoir l'aide de nombreuses personnes. Je remercie M^{lle} Céline, pour son aide et ses conseils au laboratoire, pour les formations d'infrarouge et DLS. Je tiens à remercier Mr Guillaume Rogez de m'avoir montré l'utilisation du SQUID. Je remercie Marc Lenertz pour les formations, les conseils et l'affinement de Rietveld dans la partie de diffraction des rayons X.

Je tiens à remercier Dr. Cristian IACOVITA de la Faculté de Pharmacie de l'Université "Iuliu Hatieganu" de Roumanie de m'avoir sauvé dans cette thèse, pour ses conseils, les discussions et les manip d'hyperthermie magnétique.

Je remercie vivement les ingénieurs, les anciens postdocs et les doctorants de l'équipe 3D-TEM, pour les conseils et les bons moments qu'on a pu passer ensemble. Corine, Kassioyé, Georgian, Mounib, Nathaly, Othmane et Assia. Nathaly je te remercie spécialement pour toute cette période, les petites discussions matinales me manquent beaucoup, je te souhaite bonne chance dans la thèse et dans la suite.

Je remercie mes collègues de bureau pour la bonne ambiance, Shyam, Sun, Matthieu, Amani, Rabei, Amir, Othmane et Youvna.

Je tiens à vous informer que vous êtes tous les bienvenus au Maroc.

Sara je te souhaite bonne chance pour ta soutenance de thèse inchaallah, j'y assisterai. Je lui souhaite bonne chance pour la suite.

J'adresse mes remerciements à tous les docteurs, les étudiants chercheurs du Centre Matériaux-Nanomatériaux et du laboratoire LaMSci: Brahim ABRAIME (Bhmax), Lahcen FKHAR (R4) et Marwan LAKHAL. Je profite de remercier mon collègue du projet Ahmed ESSYED que je lui souhaite bonne chance pour la suite.

Pour finir je tiens à remercier ma famille, à commencer par mon sponsor officiel, ma sœur Safae, merci du fond du cœur pour ses encouragements depuis le début de la thèse, pour son soutien et son amour, je suis très reconnaissant pour sa disponibilité dans les moments difficiles. Et je lui souhaite bonne chance dans sa carrière professionnelle.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à mon père Mr Ahmed Salem AIT KERROUM et à ma mère Mariama BENFDIL pour leur soutien continu que ce soit moral et financier. Je les remercie du fond du cœur pour les efforts qu'ils ont fourni, pour leurs sacrifices, et surtout de m'avoir rendu la vie si agréable, je les aime énormément.

Finalement, je remercie mon âme sœur Najlae de m'avoir supporté surtout dans les moments difficiles, d'être disponible et présente malgré la distance, je lui souhaite aussi bonne chance dans sa thèse et dans la suite.

Mohamed Alae AIT KERROUM

Synthèse et fonctionnalisation de nano-ferrites pour le traitement par hyperthermie

Résumé

Les nanoparticules (NPs) d'oxyde de fer susceptibles de présenter un comportement superparamagnétique ont connu ces dernières années un intérêt considérable en vue de leur application en nanomédecine. Leurs propriétés magnétiques et biocompatibilités permettent notamment leur utilisation à des fins de diagnostic (IRM, imagerie optique et nucléaire...) et aussi de thérapie (hyperthermie, nano vectorisation...). L'objectif de cette thèse a été d'étudier l'influence des paramètres de synthèse sur les propriétés finales des NPs d'oxyde de fer magnétique dopé au zinc. Cette étude avait plus particulièrement pour but l'optimisation des méthodes de synthèse qui sont la coprécipitation et la décomposition thermique. A ce sujet, la caractérisation des NPs par diverses techniques a permis notamment d'étudier les liens entre la taille, la forme, la composition chimique d'une part, et les propriétés magnétiques des NPs d'autre part. Dans un deuxième temps, la fonctionnalisation des NPs qui est une étape indispensable pour assurer leurs biocompatibilités a été réalisée, elle était suivie par des mesures d'hyperthermie magnétique.

Mot clés : nanoparticules d'oxyde de fer, dopage, coprécipitation, décomposition thermique, hyperthermie magnétique

Abstract

The superparamagnetic iron oxide nanoparticles (NPs) are a class of nanomaterials with a high interest in the nanomedicine field. Their magnetic properties and biocompatibility recommend them as potential candidates for diagnostics purposes (MRI, optical or nuclear Imaging ...) and therapy (hyperthermia, nanovectorization...). The aim of this thesis was to study the influence of the synthesis parameters on the final properties of magnetic zinc doped iron oxide nanoparticles. Two synthesis methods were considered, the co-precipitation and the thermal decomposition. The characterization of the obtained nanoparticles by complementary techniques allowed us to propose a consistent relationship between the size, shape and chemical composition on the one hand, and the magnetic properties of the nanoparticles on the other hand. The functionalization of NPs, that is a crucial step for ensuring their biocompatibility and use in magnetic hyperthermia, was also realised and the hyperthermia properties were measured on some typical nanoparticles.

Key words : Iron oxide nanoparticles, doping, coprecipitation, thermal decomposition, magnetic hyperthermia