



**HAL**  
open science

# Synthèse et caractérisation de poudres magnétiques pour aimants nanocomposites

Kalthoum Nakouri

► **To cite this version:**

Kalthoum Nakouri. Synthèse et caractérisation de poudres magnétiques pour aimants nanocomposites. Autre [cond-mat.other]. Normandie Université, 2020. Français. NNT: 2020NORMR098. tel-03198009

**HAL Id: tel-03198009**

**<https://theses.hal.science/tel-03198009>**

Submitted on 14 Apr 2021

**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.



Normandie Université

## THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité **PHYSIQUE**

Préparée au sein de l'Université de Rouen Normandie

### Synthèse et caractérisation de poudres magnétiques pour aimants nanocomposites

Présentée et soutenue par  
**Kalthoum NAKOURI**

Thèse soutenue publiquement le 16 décembre 2020  
devant le jury composé de

|                             |  |                    |
|-----------------------------|--|--------------------|
| Mme Souad AMMAR             | Professeur des Universités / Université Paris Diderot      | Rapporteur         |
| M. Lotfi BESSAIS            | Professeur des Universités / ICMPE Thiais                  | Rapporteur         |
| M. Yohann BREARD            | Maître de Conférences HDR / Université de Caen Normandie   | Examineur          |
| M. Nirina RANDRIANANTOANDRO | Professeur / Université du Mans                            | Examineur          |
| Mme Virginie NACHBAUR       | Maître de Conférences / Université de Rouen Normandie      | Encadrant          |
| M. Jean-Marie LE BRETON     | Professeur des Universités / Université de Rouen Normandie | Directeur de thèse |

Thèse dirigée par Jean-Marie LE BRETON, Groupe de Physique des Matériaux







# Table des matières

|   |            |
|---|------------|
| <b>Table des matières</b>   | <b>i</b>   |
| <b>Liste des figures</b>  | <b>iii</b> |
| <b>Liste des tableaux</b>   | <b>v</b>   |
| <b>Introduction générale</b>  | <b>1</b>   |
| <b>I Matériaux magnétiques et nanostructuration</b>                       | <b>3</b>   |
| I.1 Propriétés caractéristiques des matériaux magnétiques . . . . .       | 5          |
| I.2 Les aimants permanents . . . . .                                      | 10         |
| I.3 Synthèse de nanoparticules magnétiques . . . . .                      | 14         |
| I.4 Objectif de la thèse . . . . .  | 17         |
| I.5 Références . . . . .  | 19         |
| <b>II Techniques expérimentales</b>                                       | <b>21</b>  |
| II.1 Diffraction des rayons X sur poudre . . . . .                        | 22         |
| II.2 Microscopie électronique à balayage . . . . .                        | 24         |
| II.3 Magnétométrie SQUID . . . . .  | 26         |
| II.4 Spectrométrie Mössbauer du $^{57}\text{Fe}$ . . . . .                | 29         |
| II.5 Références . . . . .   | 32         |
| <b>III Synthèse de la phase douce Fe-Co</b>                               | <b>33</b>  |
| III.1 Propriétés structurales et magnétiques de l'alliage Fe-Co . . . . . | 34         |
| III.2 Méthodes de synthèse de nanoparticules Fe-Co . . . . .              | 37         |
| III.3 Synthèse de nanoparticules Fe-Co par méthode polyol . . . . .       | 48         |
| III.4 Conclusion . . . . .  | 71         |
| III.5 Références . . . . .  | 73         |

|   |            |
|---|------------|
| <b>IV Synthèse de la phase dure SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub></b>   | <b>79</b>  |
| IV.1 Propriétés de l'hexaferrite SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> . . . . .                               | 80         |
| IV.2 Méthodes de synthèse de nanoparticules SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> . . . . .                    | 82         |
| IV.3 Synthèse de nanoparticules SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> par voie sol gel « classique » . . . . . | 88         |
| IV.4 Synthèse de nanoparticules SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> par voie sol-gel « modifiée » . . . . .  | 94         |
| IV.5 Conclusion . . . . .   | 100        |
| IV.6 Références . . . . .   | 101        |
| <b>V Élaboration de nanocomposites SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>/Fe–Co</b>                                | <b>105</b> |
| V.1 Principe du couplage d'échange magnétique . . . . .   | 106        |
| V.2 Nanocomposites à base de SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> . . . . .                                   | 107        |
| V.3 Élaboration de nanocomposites SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> /Fe-Co . . . . .                       | 108        |
| V.4 Conclusion . . . . .  | 115        |
| V.5 Références . . . . .  | 117        |
| <b>Conclusion et perspectives</b>   | <b>119</b> |

# Liste des figures

|       |  |    |
|-------|--|----|
| I.1   | Exemple de cycle d'hystérésis . . . . .  | 5  |
| I.2   | Relation entre le diamètre des particules, le champ coercitif et la structure en domaine, d'après [5] . . . . .                                | 10 |
| I.3   | Cycles d'hystérésis de matériaux dur et doux . . . . .   | 10 |
| I.4   | Évolution du produit énergétique maximum des différentes familles d'aimants permanents . . . . .   | 12 |
| I.5   | Représentation schématique d'un aimant anisotrope nanostructuré, d'après [26] . . . . .  | 13 |
| I.6   | Représentation schématique des courbes M(H) d'un matériau dur, d'un matériau doux et du nanocomposite à couplage d'échange résultant . . . . . | 14 |
| I.7   | Mécanisme de nucléation et de croissance selon le modèle de LaMer . . . . .  | 15 |
| II.1  | Loi de Bragg . . . . .   | 22 |
| II.2  | Diffractomètre de rayons X . . . . .   | 23 |
| II.3  | Microscope électronique à balayage . . . . .   | 25 |
| II.4  | Poire d'interaction . . . . .  | 26 |
| II.5  | Exemple de $\delta M$ plot par méthode de Geshev . . . . .   | 29 |
| II.6  | Spectromètre Mössbauer . . . . .   | 29 |
| II.7  | Interactions hyperfines . . . . .  | 30 |
| III.1 | Diagramme d'équilibre du système Fe-Co . . . . .   | 34 |
| III.2 | Paramètre de maille du Fe-Co en fonction de la teneur en cobalt . . . . .  | 35 |
| III.3 | Moment magnétique du Fe et du Co dans Fe-Co . . . . .  | 36 |
| III.4 | Champ hyperfin du Fe-Co en fonction de la teneur en cobalt . . . . .   | 36 |
| III.5 | NPs de Fe-Co synthétisées par mécanosynthèse . . . . .   | 38 |
| III.6 | NPs de FeCo synthétisées par décomposition thermique . . . . .   | 40 |
| III.7 | NPs de FeCo synthétisées par réduction au $\text{NaBH}_4$ . . . . .  | 42 |
| III.8 | NPs de FeCo synthétisées par réduction à l'hydrazine . . . . .   | 43 |

|        |  |    |
|--------|--|----|
| III.9  | NPs de FeCo synthétisées par voie polyol . . . . .   | 45 |
| III.10 | NPs de FeCo synthétisées par voie polyol avec injection à chaud . . . . .  | 46 |
| III.11 | NPs de FeCo synthétisées par voie polyol avec nucléation hétérogène . . . . .  | 46 |
| III.12 | Schéma montage polyol . . . . .  | 49 |
| III.13 | Diffractogramme de la synthèse « référence » . . . . .   | 49 |
| III.14 | Ajustement Rietveld de la synthèse « référence » . . . . .   | 50 |
| III.15 | Images MEB et MET de la synthèse « référence » . . . . .   | 51 |
| III.16 | Image MET et cartographie STEM-EDS de la synthèse « référence » . . . . .  | 52 |
| III.17 | Spectre Mössbauer de la synthèse « référence » . . . . .   | 52 |
| III.18 | Cycle d'hystérésis de la synthèse « référence » . . . . .  | 53 |
| III.19 | Images MEB des poudres synthétisées en présence de différents surfactants .  | 56 |
| III.20 | Diffractions des poudres synthétisées avec différentes concentrations<br>en précurseurs . . . . .  | 59 |
| III.21 | Images MEB et MET des poudres synthétisées avec différentes concentrations<br>en précurseurs . . . . .   | 60 |
| III.22 | Spectres Mössbauer des poudres synthétisées avec différentes concentrations<br>en précurseurs . . . . .  | 61 |
| III.23 | Cycles d'hystérésis des poudres synthétisées avec différentes concentrations<br>en précurseurs . . . . .   | 63 |
| III.24 | Diffractions des poudres synthétisées avec différentes concentrations<br>en RuCl <sub>3</sub> . . . . .  | 65 |
| III.25 | Images MEB et MET et diagrammes de distribution de taille associés, des poudres<br>synthétisées avec différentes concentrations en RuCl <sub>3</sub> . . . . .     | 66 |
| III.26 | Image MET haute-résolution d'une particule de Fe-Co synthétisée en présence<br>$1 \times 10^{-2}$ mmol·L <sup>-1</sup> de RuCl <sub>3</sub> . . . . .              | 67 |
| III.27 | Images MET et STEM-EDS du Fe-Co pour différentes concentrations en RuCl <sub>3</sub>   | 67 |
| III.28 | Spectres Mössbauer des poudres synthétisées avec différentes concentrations<br>en RuCl <sub>3</sub> et distributions de champs hyperfins correspondantes . . . . . | 68 |
| III.29 | Cycles d'hystérésis et variation de l'aimantation à saturation et du champ coer-<br>citif en fonction de la concentration en RuCl <sub>3</sub> . . . . .           | 69 |
| IV.1   | Maille cristalline du SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> . . . . .   | 81 |
| IV.2   | M <sub>S</sub> = f(T) pour des monocristaux d'hexaferrite SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> . . . . .   | 82 |
| IV.3   | Images MEB du SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> par méthodes physiques . . . . .  | 84 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| IV.4  | Images MEB du $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ par diverses méthode chimique . . . . .  | 88  |
| IV.5  | Diffractogrammes du $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ par sol-gel classique . . . . .  | 90  |
| IV.6  | Ajustement Rietveld du $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ par sol-gel classique . . . . .   | 90  |
| IV.7  | Spectres Mössbauer du $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ par sol-gel classique . . . . .  | 91  |
| IV.8  | Cycle d'hystérésis du $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ par sol-gel classique . . . . .  | 93  |
| IV.9  | Images MEB du $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ par sol-gel classique . . . . .  | 93  |
| IV.10 | Diffractogrammes du $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ par sol-gel modifiée . . . . .   | 96  |
| IV.11 | Ajustement Rietveld du $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ par sol-gel modifiée . . . . .  | 96  |
| IV.12 | Spectres Mössbauer du $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ par sol-gel modifiée . . . . .   | 97  |
| IV.13 | Cycle d'hystérésis du $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ par sol-gel modifiée . . . . .   | 99  |
| IV.14 | Images MEB du $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ par sol-gel modifiée . . . . .   | 99  |
| IV.15 | Images MET du $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ par sol-gel modifiée . . . . .   | 100 |
|       |  |     |
| V.1   | Illustration du couplage d'échange . . . . .   | 106 |
| V.2   | Images MET de nanocomposites de la littérature . . . . .   | 108 |
| V.3   | Propriétés des phases dure et douce du nanocomposite . . . . .   | 109 |
| V.4   | DRX et Mössbauer du nanocomposite ex-situ $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/(\text{Fe}-\text{Co})_{5\%_{vol}}$ . . . . .                      | 110 |
| V.5   | Mesures SQUID du nanocomposite ex-situ $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/(\text{Fe}-\text{Co})_{5\%_{vol}}$ . . . . .                         | 111 |
| V.6   | DRX et Mössbauer des nanocomposites in-situ $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/(\text{Fe}-\text{Co})$ . . . . .                                | 113 |
| V.7   | Mesures SQUID des nanocomposites in-situ $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/(\text{Fe}-\text{Co})_{5\%_{vol};10\%_{vol};15\%_{vol}}$ . . . . . | 114 |
| V.8   | Images MET et STEM-EDS du nanocomposite in-situ $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/(\text{Fe}-\text{Co})_{5\%_{vol}}$ . . . . .                | 115 |



# Liste des tableaux

|  |     |
|--|-----|
| III.1 Récapitulatif mécanosynthèse . . . . .   | 38  |
| III.2 Récapitulatif organométallique . . . . .   | 40  |
| III.3 Récapitulatif réduction par borohydrure . . . . .  | 42  |
| III.4 Récapitulatif réduction par hydrazine . . . . .  | 44  |
| III.5 Récapitulatif réduction par polyol . . . . .   | 47  |
| III.6 Résultats Rietveld de la synthèse « référence » . . . . .  | 50  |
| III.7 Propriétés microstructurales des poudres synthétisées en présence des différents surfactants . . . . . | 55  |
| III.8 Résultats Rietveld des synthèses avec différentes concentrations en précurseurs                        | 59  |
| III.9 Résultats Mössbauer des synthèses avec différentes concentrations en précurseurs . . . . .             | 62  |
| III.10 Résultats Rietveld des synthèses pour différentes concentrations en $\text{RuCl}_3$ . . . . .         | 65  |
| III.11 Résultats Mössbauer pour différentes concentrations en $\text{RuCl}_3$ . . . . .                      | 69  |
| IV.1 Récapitulatif synthèse $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ par sol-gel . . . . .                            | 87  |
| IV.2 Résultats Rietveld du SFO par sol-gel classique . . . . .   | 91  |
| IV.3 Résultats Mössbauer du $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ par sol-gel classique . . . . .                  | 92  |
| IV.4 Résultats Rietveld du $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ par sol-gel modifiée . . . . .                    | 97  |
| IV.5 Résultats Mössbauer du $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ par sol-gel modifiée . . . . .                   | 98  |
| V.1 Teneur volumique en Fe-Co des nanocomposites par DRX et Mössbauer . . . . .                              | 113 |
| V.2 Résultats SQUID des nanocomposites in-situ . . . . .   | 115 |



# Introduction générale

Au quotidien, les aimants permanents sont indispensables pour le fonctionnement d'innombrables dispositifs tels que les moteurs, le stockage de données ou encore les équipements médicaux. Avec le développement rapide des applications liées aux énergies vertes, notamment les véhicules électriques et l'énergie éolienne, la consommation d'aimants permanents est d'autant plus importante.

Actuellement, les aimants les plus performants sont à base de terres rares. Cependant, ces éléments posent d'importants problèmes géopolitiques et environnementaux. Ainsi, le développement de matériaux sans terres rares, de forte puissance et présentant une empreinte écologique réduite tout au long de leur cycle de vie, est donc revenu au premier plan des préoccupations scientifiques et technologiques. Dans ce contexte, plusieurs approches ont été proposées.

La première consiste en la recherche de nouveau matériau intrinsèquement plus performant. Des matériaux à haute anisotropie magnétocristalline tels que le MnBi, le MnAl ou encore le  $Zr_2Co_{11}$  semblent très prometteurs.

La seconde approche vise à exploiter les effets dominants à l'échelle nanométrique pour améliorer les performances des matériaux existants. En effet les propriétés intrinsèques des matériaux magnétiques sont fortement dépendantes de leur microstructure. Il est par exemple possible d'augmenter considérablement leur coercivité en réduisant la taille des particules à des dimensions comparables à la largeur d'un mono-domaine magnétique ou en les façonnant sous des formes très allongées. L'assemblage de ces particules de forme et taille optimisées en un aimant macroscopique anisotrope permet d'améliorer grandement leurs performances en comparaison des aimants conventionnels.

Par ailleurs, en exploitant les interactions d'échange qui se créent entre les particules à l'échelle nanométrique, de nouveaux systèmes composés de deux phases magnétiques différentes peuvent être développés. Ce concept d'aimants nanocomposites a été proposé par Coehoorn *et al.* en 1989 et prévoit des produits énergétiques importants en combinant la haute aimantation d'une phase magnétique douce à la coercivité élevée d'une phase magnétique dure.

Pour cette dernière approche, un contrôle de la taille et de la forme des nanoparticules servant de briques élémentaires pour ces aimants nanostructurés est indispensable et pour cela, un choix judicieux de la méthode de synthèse s'impose.

Ce travail s'inscrit directement dans cette approche et a pour objectif la synthèse des nanoparticules de phase dure et de phase douce, dont les caractéristiques morphologiques et magnétiques sont adaptées à l'obtention d'aimants permanents nanocomposites.

Ce manuscrit se divise en cinq chapitres. Le premier, présente quelques notions de base sur le magnétisme ainsi qu'un bref panorama des aimants permanents actuels. Le second chapitre introduira les principales techniques utilisées pour la caractérisation des matériaux élaborés. Dans ce travail, le choix s'est porté sur le Fe-Co comme phase douce et le  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  comme phase dure. Les troisième et quatrième chapitres sont donc consacrés à leur synthèse et à l'optimisation de leur propriétés morphologiques et magnétiques respectives. Enfin, le dernier chapitre présente quelques tentatives d'assemblages de ces phases dure et douce par deux méthodes différentes.

# Chapitre I

## Matériaux magnétiques et nanostructuration

### Sommaire

---

|  |           |
|--|-----------|
| <b>I.1 Propriétés caractéristiques des matériaux magnétiques</b> . . . . . | <b>5</b>  |
| I.1.1 Propriétés magnétiques intrinsèques . . . . .                        | 5         |
| I.1.1.1 Aimantation à saturation $M_S$ . . . . .                           | 5         |
| I.1.1.2 Rigidité d'échange $A$ . . . . .                                   | 6         |
| I.1.1.3 Constante d'anisotropie magnétocristalline $K_1$ . . . . .         | 6         |
| I.1.1.4 Champ d'anisotropie magnétocristalline $H_a$ . . . . .             | 7         |
| I.1.2 Propriétés magnétiques extrinsèques . . . . .                        | 7         |
| I.1.2.1 Aimantation rémanente $M_r$ . . . . .                              | 7         |
| I.1.2.2 Champ coercitif $H_C$ . . . . .                                    | 7         |
| I.1.3 Longeurs magnétiques caractéristiques nanométriques . . . . .        | 8         |
| I.1.3.1 Longueur d'échange . . . . .                                       | 8         |
| I.1.3.2 Parois de Bloch . . . . .  | 8         |
| I.1.3.3 Taille de mono-domaine . . . . .                                   | 9         |
| <b>I.2 Les aimants permanents</b> . . . . .                                | <b>10</b> |
| I.2.1 Applications . . . . .   | 11        |
| I.2.2 Évolution des aimants permanents . . . . .                           | 11        |
| I.2.3 Les aimants permanents nanostructurés . . . . .                      | 13        |
| I.2.3.1 Aimants nanostructurés monophasiques . . . . .                     | 13        |
| I.2.3.2 Aimants nanocomposites « spring magnets » . . . . .                | 14        |
| <b>I.3 Synthèse de nanoparticules magnétiques</b> . . . . .                | <b>14</b> |

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| I.3.1      | Concentration en précurseurs . . . . . | 16        |
| I.3.2      | L'injection à chaud . . . . .          | 16        |
| I.3.3      | Nucléation hétérogène . . . . .        | 16        |
| I.3.4      | Surfactants . . . . .                  | 16        |
| <b>I.4</b> | <b>Objectif de la thèse . . . . .</b>  | <b>17</b> |
| <b>I.5</b> | <b>Références . . . . .</b>            | <b>19</b> |

---

## I.1 Propriétés caractéristiques des matériaux magnétiques

Les propriétés magnétiques caractéristiques d'un matériau ferromagnétique sont liées au comportement non linéaire et irréversible du matériau vis-à-vis de l'application d'un champ magnétique  $H$ . Elles peuvent avoir deux origines distinctes : intrinsèque et extrinsèque et sont caractérisées par un cycle d'hystérésis, qui représente les variations de l'aimantation  $M$  du matériau en fonction du champ magnétique  $H$ . Un exemple de cycle est donné sur la figure I.1.

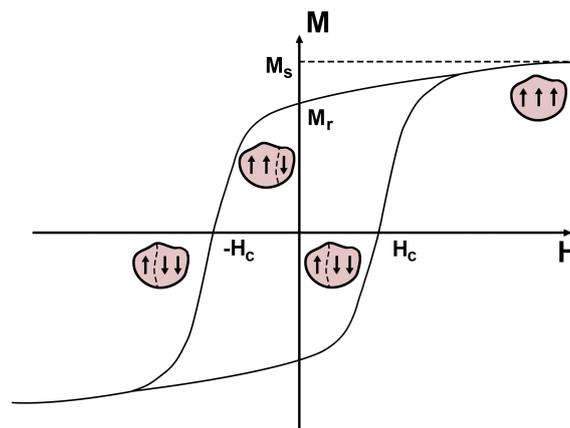


FIGURE I.1 – Exemple de cycle d'hystérésis

### I.1.1 Propriétés magnétiques intrinsèques

Les propriétés fondamentales des matériaux magnétiques ont une origine atomique. Elles sont liées à la composition chimique et à la structure cristalline des phases magnétiques en présence. Ces propriétés sont opérantes sur des longueurs caractéristiques de quelques distances interatomiques, et tendent vers les valeurs des matériaux massifs sur une distance d'environ 1 à 2 nm [1].

#### I.1.1.1 Aimantation à saturation $M_s$

Dans les matériaux qui présentent un ordre magnétique à basse température, l'interaction d'échange entre moments magnétiques atomiques résulte en un alignement de ceux-ci dans une même direction. Le matériau se subdivise en zones appelées domaines magnétiques. A l'intérieur d'un domaine magnétique, les moments magnétiques partagent une direction commune. Cette direction peut varier d'un domaine à l'autre.

A l'échelle macroscopique, la répartition des domaines conduit à l'existence d'une aimantation macroscopique, qui est l'aimantation du matériau. Si une aimantation existe en absence de champ magnétique appliqué, alors elle est appelée aimantation spontanée.

Lorsqu'un champ magnétique est appliqué au matériau, la répartition des domaines est modifiée. Les domaines dont la direction des moments magnétiques est proche de la direction du champ magnétique appliqué grossissent au détriment des autres et l'aimantation du matériau augmente. Lorsque tous les moments magnétiques du matériau sont alignés dans la direction du champ appliqué, l'aimantation du matériau atteint sa valeur maximale, qui correspond à l'aimantation à saturation  $M_S$ .

A 0 K, en absence d'agitation thermique, l'aimantation spontanée du matériau correspond à l'aimantation à saturation.

### I.1.1.2 Rigidité d'échange A

La rigidité d'échange ou « exchange stiffness », notée A, est une grandeur caractéristique d'un matériau ferromagnétique utilisée, entre autres, pour le calcul de dimensions caractéristiques comme celle d'un monodomaine ou de la largeur de parois. Elle est liée à l'intégrale d'échange J, au moment atomique de spin S et à l'arrangement des atomes magnétiques.

### I.1.1.3 Constante d'anisotropie magnétocristalline $K_1$

Dans les cristaux, l'aimantation tend à s'aligner dans une direction cristallographique particulière appelée direction de facile aimantation. Un cristal magnétique présente alors une anisotropie magnétocristalline. Le cas le plus simple correspond à un cristal uniaxial d'axe c (de structure quadratique ou hexagonale), dans lequel la direction de facile aimantation est liée à l'axe de symétrie du cristal.

En première approximation, la densité volumique d'énergie d'anisotropie magnétocristalline s'exprime :

$$E_A = K_1 \sin^2 \theta \quad (\text{I.1})$$

où  $\theta$  est l'angle entre la direction de l'aimantation et l'axe d'anisotropie. Le signe de  $K_1$  détermine la direction de facile aimantation. Si  $K_1 > 0$ , la direction de facile aimantation est celle de l'axe c. Si  $K_1 < 0$ , la direction de facile aimantation est dans le plan de base, perpendiculaire à l'axe c. La constante d'anisotropie magnétocristalline s'exprime en  $\text{erg}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

#### **I.1.1.4 Champ d'anisotropie magnétocristalline $H_A$**

Le champ d'anisotropie magnétocristalline  $H_A$  correspond au champ magnétique qu'il faut appliquer pour basculer les moments magnétiques atomiques depuis une direction de facile aimantation vers une direction de difficile aimantation.

### **I.1.2 Propriétés magnétiques extrinsèques**

Les propriétés magnétiques extrinsèques d'un matériau correspondent aux caractéristiques du cycle d'hystérésis. Elles dépendent à la fois des propriétés magnétiques intrinsèques et de la microstructure du matériau.

#### **I.1.2.1 Aimantation rémanente $M_r$**

L'aimantation rémanente  $M_r$  correspond à l'aimantation résiduelle du matériau en champ nul, à la suite d'une saturation. Elle dépend de l'alignement des moments magnétiques atomiques dans le matériau en relation avec la structure des domaines magnétiques en champ nul.

D'après le modèle de Stoner-Wohlfarth applicable aux particules monodomaines [2], selon lequel le processus de renversement de l'aimantation se fait par rotation cohérente des moments magnétiques atomiques dans la direction du champ appliqué, l'aimantation rémanente d'une assemblée de particules dont la distribution des axes de facile aimantation est aléatoire est égale à la moitié de l'aimantation à saturation :

$$M_r = M_S / 2 \quad (I.2)$$

Des valeurs plus élevées de  $M_r$  peuvent être obtenues dans le cas d'un meilleur alignement des axes de facile aimantation des particules, ainsi que dans le cas d'un renforcement des interactions magnétiques entre particules.

#### **I.1.2.2 Champ coercitif $H_C$**

La résistance d'un matériau magnétique à la désaimantation est appelée coercivité. Cette propriété se traduit par l'existence d'un champ coercitif  $H_C$ , qui correspond au champ magnétique qu'il faut appliquer au matériau pour annuler son aimantation.

La coercitivité est liée au champ d'anisotropie magnétocristalline  $H_A$  qui constitue la limite maximum du champ coercitif. Selon le modèle de Stoner-Wohlfarth, le champ coercitif maximum s'exprime :

$$H_{Cmax} = H_A = \frac{2K_1}{\mu_0 M_S} \quad (I.3)$$

où  $K_1$  est la constante d'anisotropie magnétocristalline et  $M_S$  l'aimantation à saturation.

### I.1.3 Longeurs magnétiques caractéristiques nanométriques

#### I.1.3.1 Longueur d'échange

Dans les matériaux ferromagnétiques, l'orientation des moments magnétiques résulte d'une compétition entre différentes énergies. En l'absence de champ magnétique externe, l'énergie libre totale d'un système ferromagnétique s'écrit :

$$E_{totale} = E_{échange} + E_{dipolaire} + E_{anisotropie} \quad (I.4)$$

L'anisotropie magnétique tend à orienter les moments magnétiques selon l'axe de facile aimantation. Le couplage d'échange, quant à lui, tend à orienter les moments de façon parallèle favorisant un état uniformément aimanté en-dessous de la température de Curie  $T_c$ . Enfin, les interactions dipolaires tendent à refermer le flux magnétique au sein du matériaux.

La longueur d'échange, limite au-dessous de laquelle les interactions d'échange entre moments magnétique prédominent sur les autres est décrite par l'équation suivante [3] :

$$l_{ex} = \sqrt{\frac{A}{2\pi M_S^2}} \quad (I.5)$$

avec  $A$  est la rigidité d'échange et  $M_S$  l'aimantation à saturation.

#### I.1.3.2 Parois de Bloch

En raison de la compétition entre les différentes énergies, un matériau ferromagnétique massif est spontanément divisé en domaines, appelés domaines de Weiss, où les moments magnétiques sont orientés dans une direction commune qui varie aléatoirement d'un domaine à l'autre.

Les domaines adjacents sont séparés par une zone de transition, appelée paroi de Bloch, dans laquelle les moments magnétiques s'orientent progressivement pour s'accorder aux deux domaines. Cette orientation se fait dans une direction perpendiculaire au plan de la paroi.

La largeur de cette paroi résulte de la compétition entre l'énergie d'anisotropie et l'énergie d'échange. Elle est définie par la formule suivante :

$$\delta_B = \pi \sqrt{\frac{A}{K_1}} \quad (\text{I.6})$$

avec  $A$  est la rigidité d'échange et  $K_1$  la constante d'anisotropie magnétocristalline.

$\delta_B$  varie de quelques nm pour les matériaux magnétiques durs à quelques centaines de nanomètres dans le cas de matériaux magnétiques doux.

### I.1.3.3 Taille de mono-domaine

Dans un matériau ferromagnétique de dimension nanométrique, la création d'une paroi de Bloch devient trop coûteuse en énergie. Ainsi, il existe une taille critique en dessous de laquelle une particule devient monodomaine. Cette taille critique est généralement comprise entre une dizaine et quelques centaines de nm et est calculée par l'équation suivante :

$$D_S = 72 \frac{\sqrt{AK_1}}{\mu_0 M_S^2} \quad (\text{I.7})$$

avec  $A$  est la rigidité d'échange,  $K_1$  la constante d'anisotropie magnétocristalline et  $M_S$  l'aimantation à saturation.

Le processus d'aimantation d'une particule mono-domaine se fait par rotation cohérente des moments magnétiques atomiques et par conséquent, l'aimantation globale de la particule peut être assimilée à un « macro-spin ».

En diminuant encore la taille des particules, l'agitation thermique devient dominante sur l'énergie d'anisotropie magnétocristalline et l'aimantation des nanoparticules fluctue entre les deux sens de l'axe de facile aimantation. Ce comportement est appelé superparamagnétisme et survient en-dessous d'une température, appelée température de blocage  $T_B$ . Pour des particules isolées de symétrie uniaxiale, elle est définie par :

$$\tau_N k_B T_B = K_1 V \quad (\text{I.8})$$

Avec  $\tau_N$  le temps de relaxation de Néel,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $K_1$  la constante d'anisotropie magnétocristalline et  $V$  le volume de la nanoparticule [4].

Le champ coercitif est dépendant de la taille des particules. Il atteint un maximum au voisinage du diamètre critique  $D_S$  de monodomaine et s'annule lors du passage à l'état superparamagnétique (Fig. I.2).

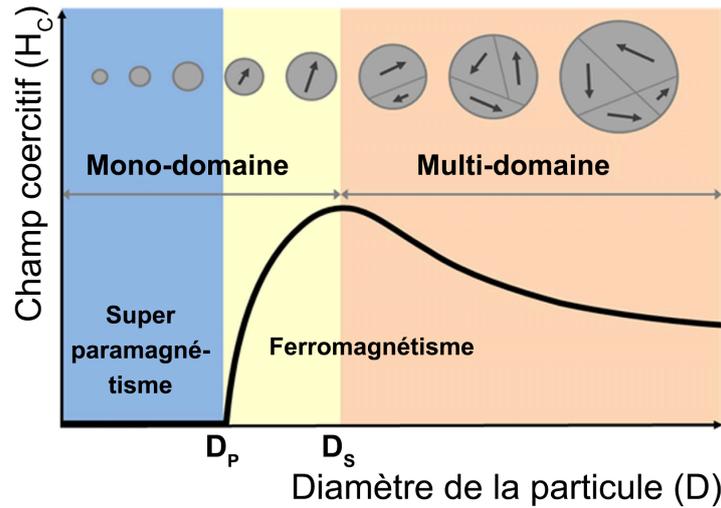


FIGURE I.2 – Relation entre le diamètre des particules, le champ coercitif et la structure en domaine, d'après [5]

## I.2 Les aimants permanents

D'un point de vue applicatif, les matériaux magnétiques sont classés en deux familles :

- Les matériaux magnétiques doux présentent des cycles d'hystérésis étroits. Ils se caractérisent par une aimantation à saturation élevée et sont facilement aimantés et désaimantés, ce qui les rends particulièrement intéressants pour des applications en champ alternatif comme les transformateurs.
- Les matériaux magnétiquement durs, possèdent des cycles larges et rectangulaires. Une fois aimantés à saturation, ils conservent leur aimantation pour des champs magnétiques appliqués opposés élevés en raison de leur forte coercivité. Ils sont ainsi utilisés comme aimants permanents.

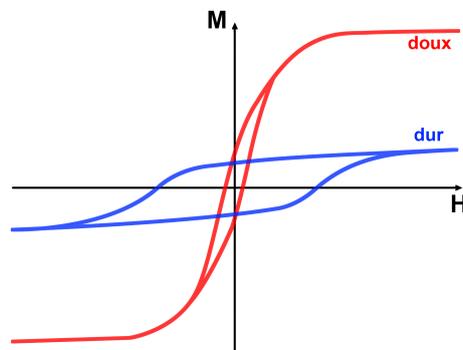


FIGURE I.3 – Cycles d'hystérésis de matériaux dur et doux

### I.2.1 Applications

Un aimant permanent est un matériau générant un flux magnétique élevé qui, une fois aimanté, est capable de résister à des variations de température, ou à des champs magnétiques inverses.

Ils sont employés dans de nombreux équipements du quotidien tels que l'informatique, l'électroménager ou le transport jusqu'à des domaines plus spécifiques comme le diagnostic médical, la production d'énergie ou encore l'industrie militaire[6–9]. Leur rôle peut notamment être :

- de convertir l'énergie mécanique en énergie électrique (générateurs) et inversement (moteurs, actionneurs)
- d'effectuer un travail mécanique par attraction ou répulsion magnétique (roulement ou accouplement magnétique)
- de guider et contrôler les particules chargées tels que les plasmas, les faisceaux d'ions ou d'électrons (magnétrons, dispositifs d'insertion synchrotron)
- de stocker l'information (disques durs, bandes magnétiques)

### I.2.2 Évolution des aimants permanents

La figure I.4 présente un panorama de l'évolution des performances magnétiques des aimants permanents au cours du XX<sup>ème</sup> siècle. Ces performances sont caractérisées par le produit énergétique maximal, noté  $(BH)_{max}$ , qui correspond à l'énergie maximale qu'un aimant est capable d'emmagasiner par unité de volume. Le  $(BH)_{max}$  est évalué à partir de l'intensité de la densité de flux magnétique produit par le matériau, ainsi que sa résistance à la désaimantation (ou coercivité magnétique) contre un champ magnétique opposé.

Les aciers sont les premiers aimants utilisés à grande échelle dès le début du XX<sup>ème</sup> siècle, mais sont aujourd'hui totalement dépassés faces aux aimants actuels.

Les premières avancées ont été obtenues avec les AlNiCos (alliages d'Al, de Ni, de Co et de Fe). Découverts par Mishima [11] en 1931, ils sont les premiers aimants à grains fins. Leur coercivité élevée est due à l'anisotropie de forme des grains allongés d'alliage Fe-Co dispersés dans une matrice non magnétique riche en Ni et Al [12].

En 1950, les laboratoires Philips ont développé les premiers aimants céramiques à base de ferrite hexagonale (ou hexaferrite)  $MFe_{12}O_{19}$  ( $M = Ba, Sr$ ) [13]. Ces aimants sont peu coûteux, chimiquement stables, mais ils possèdent un produit énergétique  $(BH)_{max}$  relative-

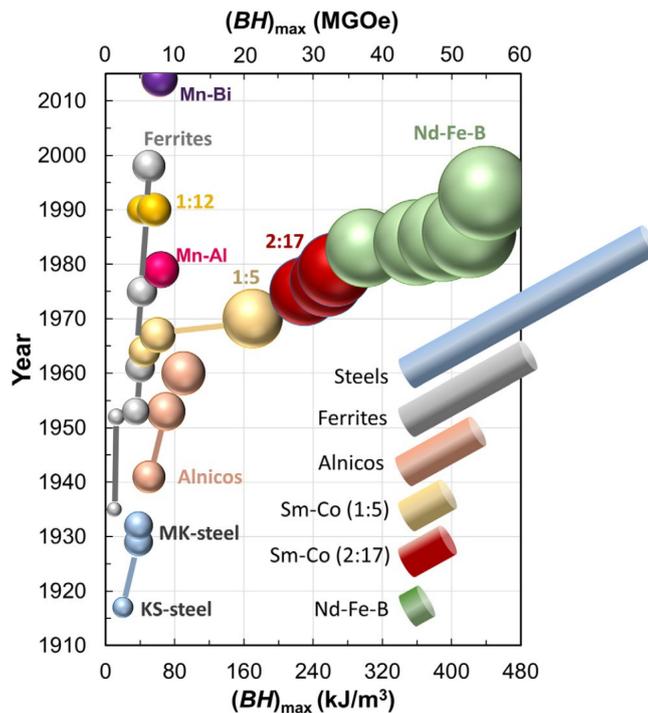


FIGURE I.4 – Évolution du produit énergétique maximum des différentes familles d'aimants permanents depuis le début du XX<sup>e</sup> siècle. Les cylindres colorés représentent les volumes comparés des aimants pour une même valeur du produit  $(BH)_{max}$ , d'après [10].

ment faible. Leur forte coercivité provient de l'anisotropie magnétocristalline. Cette dernière augmente avec la température, ce qui les rends bien adaptés à une utilisation à haute température.

Des avancées significatives furent obtenues grâce à l'utilisation de terre rare, avec la synthèse dans les années 1960 d'aimants Sm-Co tirant parti des propriétés magnétiques intrinsèques des phases  $SmCo_5$  et  $Sm_2Co_{17}$  [14]. Les problèmes induits par les difficultés d'approvisionnement en Co dans les années 1970 ont déclenché une recherche intense pour mettre au point des composés à base de fer. Ceci a été obtenu dès 1983 avec la mise au point des aimants Nd-Fe-B, dont les excellentes propriétés magnétiques sont dues aux caractéristiques de la phase quadratique  $Nd_2Fe_{14}B$  [15–18].

Comparativement aux aimants Sm-Co, les meilleures propriétés magnétiques des aimants Nd-Fe-B et leur coût plus faible ont fait que ces derniers ont remplacé les aimants Sm-Co dans la plupart des applications nécessitant des aimants à produit énergétique élevé. Cependant, les aimants Sm-Co restent utilisés pour des applications à haute température grâce à leur température de Curie élevée.

Plus récemment, des aimants à base de Mn (MnAl, MnBi, MnGa, . . .) présentant des propriétés intermédiaires entre les aimants terre rare et les ferrites ont été découverts.

Après une croissance exponentielle du  $(BH)_{max}$  au XX<sup>ème</sup> siècle, aucun progrès significatif n'a été effectué depuis la découverte des aimants Nd-Fe-B [19–24].

### I.2.3 Les aimants permanents nanostructurés

De nombreuses études ont montré que la source d'anisotropie principale est l'anisotropie magnétocristalline, qui est présente généralement dans les alliages de terres rares caractérisés par un champ coercitif important. Il est cependant possible de changer le champ coercitif par l'introduction, via la nanostructuration, d'autres types de sources d'anisotropie, comme l'anisotropie de forme, l'anisotropie magnétoélastique, l'anisotropie d'échange et le piégeage de parois de domaines magnétiques.

#### I.2.3.1 Aimants nanostructurés monophasiques

La synthèse de particules anisotropes permet d'augmenter leur anisotropie magnétique globale en combinant les effets d'une anisotropie de forme à ceux de l'anisotropie magnétocristalline, donnant naissance à un grand champ coercitif intrinsèque. Ce cumul n'est possible que lorsque l'axe de facile aimantation rejoint celui de la croissance anisotrope des particules, autrement les deux effets rentrent en compétition. Contrairement à l'anisotropie magnétocristalline, l'anisotropie de forme n'est pas dépendante de la température. Ceci permet aux aimants à grains allongés de conserver de bonnes propriétés à haute température.

Par exemple, les aimants industriels AlNiCo, constitués d'aiguilles Fe-Co dans une matrice non magnétique AlNi, en bénéficient et sont utilisables jusqu'à 500 °C environ.

Ces propriétés ont été mises à profit par Anagnostopoulou *et al.* [25] qui ont réussi à produire un aimant anisotrope en compactant des nanofils de Co sous un champ magnétique de 1 T (Fig. I.5). L'alignement quasi-parfait des nanofils a permis d'obtenir un rapport  $M_R/M_S = 0,99$  et des performances magnétiques supérieures à celles des AlNiCo.

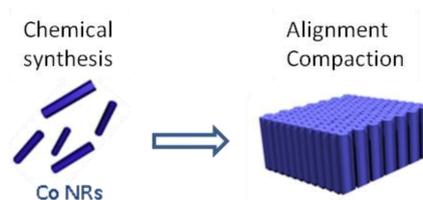


FIGURE I.5 – Représentation schématique d'un aimant anisotrope nanostructuré, d'après [26]

### I.2.3.2 Aimants nanocomposites « spring magnets »

A l'échelle nanométrique, les interactions d'échanges entre les nanoparticules peuvent être exploitées afin d'améliorer les performances magnétiques des aimants permanents. Ainsi, des hétérostructures combinant deux phases magnétiques différentes ont été suggérées par Coehoorn à la fin des années 80. Ces aimants sont appelés aimants nanocomposites à couplage d'échange ou « spring magnets » et proposent de combiner la haute coercivité d'une phase dure à l'importante aimantation à saturation d'une phase douce (Fig. I.6). Le principe du couplage d'échange magnétique sera détaillé dans le chapitre V.

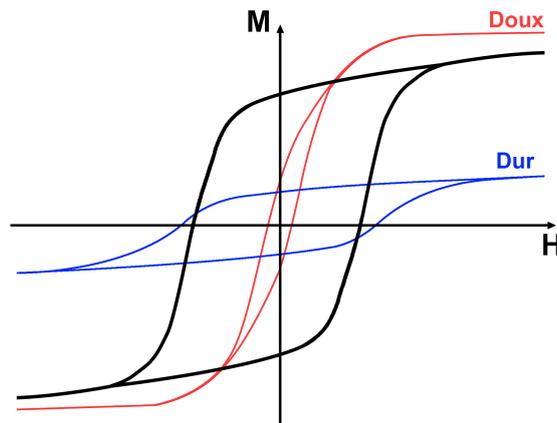


FIGURE I.6 – Représentation schématique des courbes  $M(H)$  d'un matériau dur, d'un matériau doux et du nanocomposite à couplage d'échange résultant

Selon le modèle de Stoner-Wohlfarth, un couplage d'échange efficace permet d'aligner l'aimantation de la phase douce avec celle de la phase dure, conduisant à des rapports  $M_R/M_S$  supérieurs à 0,5 dans des aimants isotropes [27].

La portée de ces interactions d'échanges n'étant que de quelques nanomètres, le couplage entre les deux phases ne se produit que si la taille des particules de phase douce est de l'ordre de la largeur de paroi de domaine de la phase dure.

## I.3 Synthèse de nanoparticules magnétiques

Il existe un grand nombre de techniques qui permettent de créer des nanostructures soit en réduisant la taille de macrosystèmes existants (approche « top-down »), soit en créant des structures à l'échelle atomique ou moléculaire (approche « bottom-up »).

La première approche repose sur des transformations mécaniques et physiques tels que le broyage, la lithographie et la métallisation. Bien que ces méthodes soient simples à réali-

ser, il est cependant difficile de contrôler la taille des particules à l'échelle nanométrique.

En revanche, l'approche « bottom-up » se base sur des transformations physico-chimiques qui peuvent avoir lieu en phase liquide (décomposition organométallique, réduction chimique...) ou en phase gazeuse (méthodes de dépôt chimique en phase vapeur, pyrolyse laser, ...). Via cette approche les atomes sont utilisés comme briques élémentaires pour construire les nanoparticules par des processus de nucléation et de croissance. Il est ainsi possible de moduler leur taille, leur forme et leur composition en contrôlant leurs mécanismes de formation.

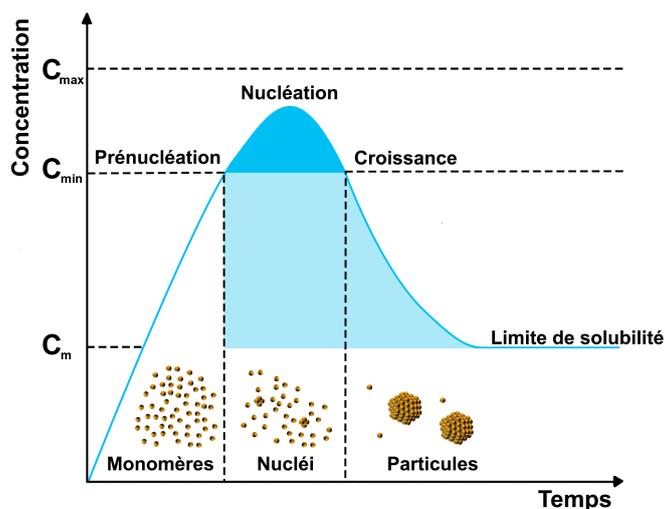


FIGURE I.7 – Mécanisme de nucléation et de croissance selon le modèle de LaMer

Selon le modèle de LaMer, illustré sur la figure I.7, le processus de nucléation et croissance se décompose en trois phases principales : la pré-nucléation, la nucléation et la croissance.

La première étape correspond à la formation d'espèces réactives appelées monomères, suite à l'agrégation des atomes, jusqu'à leur concentration de sursaturation. Une fois celle-ci atteinte, un processus de nucléation homogène débute. La formation de nucléi continue jusqu'à ce que la concentration en monomères diminue en-dessous du seuil de sursaturation marquant la fin de la nucléation. Par la suite, une étape de croissance des nucléi alimentée par la diffusion des monomères vers la surface des nanoparticules se produit.

Ces deux dernières étapes étant déterminantes pour la taille et la forme des nanoparticules, plusieurs méthodes existent pour contrôler leurs vitesses, comme la manipulation de la concentration en précurseurs, l'injection à chaud, l'utilisation de surfactants ou encore l'utilisation d'agents de nucléation.

### **I.3.1 Concentration en précurseurs**

Comme présenté sur la figure 1.7, la sursaturation est directement liée à la quantité de monomères présente dans la solution et donc la concentration en précurseurs. Ainsi, une diminution de celle-ci entraîne une augmentation de la constante de diffusion et par conséquent limite la croissance des nanoparticules. Elle peut être modulée en faisant varier les quantités de matières ou le volume de solvant dans des conditions fixées.

### **I.3.2 L'injection à chaud**

Cette méthode consiste à injecter des précurseurs froids dans un solvant porté à haute température, ce qui conduit à la formation instantanée de nuclei. Cette injection entraîne également une chute de la température du milieu réactionnel stoppant ainsi la nucléation. Une solution constituée d'un « réservoir » de nuclei monodisperses et de précurseurs non-décomposés est donc obtenue. Enfin, le milieu est chauffé plus raisonnablement pour réduire le précurseur selon une cinétique assez lente de façon à contrôler la croissance des nuclei et donc la taille des particules.

### **I.3.3 Nucléation hétérogène**

Comme son nom l'indique, la nucléation hétérogène permet de contrôler l'étape de nucléation. Elle repose sur la croissance des nanoparticules à des concentrations inférieures à la sursaturation. En effet, les germes (agents nucléants), introduits ou générés in-situ dans le milieu réactionnel, servent de sites préférentiels pour la croissance des particules, supprimant ainsi l'étape de nucléation homogène. La taille des particules formées dépend donc de la quantité de germes introduite dans la solution.

Les agents de nucléation les plus fréquemment utilisés sont le Pd, le Pt et le Ru en raison de leurs propriétés catalytiques.

### **I.3.4 Surfactants**

Les surfactants sont molécules composées d'une tête polaire coordinante et d'une chaîne carbonée hydrophobe de longueur variable. Durant la décomposition d'un précurseur, un surfactant peut agir sur la réactivité des monomères ainsi que sur la tension de surface des nuclei et donc sur l'étape de nucléation. Ils peuvent également s'adsorber et se désorber de la surface des nanoparticules contrôlant ainsi leur croissance.

Le rôle des surfactants sur le contrôle de la morphologie est complexe, la différence d'affinité entre un tensioactif et les différentes facettes d'une nanoparticule peut modifier l'énergie de surface de celles-ci. Cette différence influence la cinétique de croissance selon certains plans cristallographiques, conduisant généralement à des nano-objets de forme anisotrope.

Les surfactants les plus employés dans la synthèse de particules de formes et de dimensions contrôlées sont les thiols, les acides carboxyliques, les amines, les phosphates mais aussi certains solvants coordinants comme le THE.

## I.4 Objectif de la thèse

L'objectif de ce travail est de développer un nouveau type d'aimants permanents présentant des performances à mi-chemin entre les hexaferrites et les aimants à base de terres rares. Pour cela l'approche d'un aimant nanocomposite, combinant les avantages d'une phase dure à ceux d'une phase douce, a été choisie. Les matériaux de base de ce nanocomposite doivent cependant répondre à certains critères :

- Une coercivité élevée pour la phase dure et une haute aimantation à saturation pour la phase douce
- Une température de Curie assez élevée pour assurer la fonctionnalité du nanocomposite dans un large domaine d'applications
- Enfin, des matières premières de faible coût et facilement disponibles

Ainsi, le choix du matériau dur s'est porté sur l'hexaferrite de strontium. En dépit de leur produit énergétique faible, les aimants ferrites sont les plus utilisés encore aujourd'hui. Ils sont très simples à produire, peu coûteux et gardent de bonnes propriétés à haute température. Quant à la phase douce, l'alliage Fe-Co avec 35 % de Co a été sélectionné car il possède une des plus hautes aimantations à saturation connues.

Le défi majeur réside dans la synthèse de ces deux matériaux sous forme de nanoparticules dont les tailles doivent être finement contrôlées. Des particules de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  d'une taille inférieure à 500 nm, dimension critique d'un monodomaine magnétique, sont requises pour une coercivité maximale. D'autre part, afin d'obtenir un couplage d'échange efficace entre les deux phases, la taille des particules de la phase douce ne doit pas dépasser deux fois la largeur de la paroi de domaine de la phase dure. Ainsi la taille des particules de Fe-Co est limitée à une vingtaine de nanomètres.

Une fois ce premier objectif atteint, un second défi se présente consistant à réaliser des assemblages parfaitement homogènes des deux phases avec un contact optimal entre les particules afin de réussir le couplage d'échange magnétique.

## I.5 Références

- [1] J. ALONSO, J. M. BARANDIARÁN, L. F. BARQUÍN et A. GARCÍA-ARRIBAS : *In Magnetic Nanostructured Materials*, pages 1–40. Elsevier, 2018.
- [2] *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 240(826):599–642, may 1948.
- [3] G. S. ABO, Y.-K. HONG, J. PARK, J. LEE, W. LEE et B.-C. CHOI : *IEEE Transactions on Magnetics*, 49(8):4937–4939, aug 2013.
- [4] X.X. ZHANG, J. TEJADA, J.M. HERNANDEZ et R.F. ZIOLO : *Nanostructured Materials*, 9(1-8):301–310, jan 1997.
- [5] J. S. LEE, J. M. CHA, H. Y. YOON, J.-K. LEE et Y. K. KIM : *Scientific Reports*, 5(1), jul 2015.
- [6] R. SKOMSKI : *Permanent magnetism*. Institute of Physics Pub, Bristol, UK Philadelphia, PA, 1999. ISBN 0750304782.
- [7] L. H. LEWIS et F. JIMÉNEZ-VILLACORTA : *Metallurgical and Materials Transactions A*, 44(S1):2–20, jul 2012.
- [8] Usgs mineral resources program. URL <http://minerals.usgs.gov/>.
- [9] Felix JIMENEZ-VILLACORTA et Laura H LEWIS, 2014.
- [10] R. MADUGUNDO, N. Venkata R. RAO, A. M. SCHÖNHÖBEL, D. SALAZAR et A. A. EL-GENDY : *In Magnetic Nanostructured Materials*, pages 157–198. Elsevier, 2018.
- [11] T. MISHIMA : Nickel-aluminum steel for permanent magnets. *Ohm*, 19:353, 1932.
- [12] R.A. MCCURRIE : *In Handbook of Ferromagnetic Materials*, pages 107–188. Elsevier, 1982.
- [13] J. J. WENT, G. W. RATHENAU, E. W. GORTER et G. W. van OOSTERHOUT : *Physical Review*, 86(3):424–425, may 1952.
- [14] K. STRNAT, G. HOFFER, J. OLSON, W. OSTERTAG et J. J. BECKER : *Journal of Applied Physics*, 38(3):1001–1002, mar 1967.
- [15] G. C. HADJIPANAYIS, R. C. HAZELTON et K. R. LAWLESS : *Applied Physics Letters*, 43(8):797–799, oct 1983.
- [16] J. J. CROAT, J. F. HERBST, R. W. LEE et F. E. PINKERTON : *Applied Physics Letters*, 44(1):148–149, jan 1984.
- [17] J. J. CROAT, J. F. HERBST, R. W. LEE et F. E. PINKERTON : *Journal of Applied Physics*, 55(6):2078–2082, mar 1984.
- [18] M. SAGAWA, S. FUJIMURA, H. YAMAMOTO, Y. MATSUURA et K. HIRAGA : *IEEE Transactions on Magnetics*, 20(5):1584–1589, sep 1984.
- [19] Y.-C. YANG, L.-S. KONG, Y.-B. ZHA, H. SUN et X.-D. PEI : *Le Journal de Physique Colloques*, 49(C8):C8–543–C8–544, dec 1988.
- [20] H. SUN, J. M. D. COEY, Y. OTANI et D. P. F. HURLEY : *Journal of Physics : Condensed Matter*, 2

- (30):6465–6470, jul 1990.
- [21] Q.-N. QI, M.D. KUZ'MIN, Hong SUN et J.M.D. COEY : *Journal of Alloys and Compounds*, 182 (2):313–319, apr 1992.
- [22] Q.-N. QI, H. SUN, R. SKOMSKI et J. M. D. COEY : *Physical Review B*, 45(21):12278–12286, jun 1992.
- [23] K.-H. MÜLLER, J.B. DUNLOP, A. HANDSTEIN, B. GEBEL et P.A.P. WENDHAUSEN : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 157-158:117–118, may 1996.
- [24] K. V. S. Rama RAO, G. MARKANDEYULU, K. G. SURESH, V. R. SHAH, U. V. VARADARAJU, M. VENKATESAN, M. Q. HUANG, K. SIRISHA, M. E. MCHENRY et V. G. HARRIS : *Bulletin of Materials Science*, 22(3):509–517, may 1999.
- [25] E. ANAGNOSTOPOULOU, B. GRINDI, L.-M. LACROIX, F. OTT, I. PANAGIOTOPOULOS et G. VIAU : *Nanoscale*, 8(7):4020–4029, 2016.
- [26] E. ANAGNOSTOPOULOU : *A new route for rare-earth free permanent magnets : synthesis, structural and magnetic characterizations of dense assemblies of anisotropic nanoparticles*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2016.
- [27] E.F. KNELLER et R. HAWIG : *IEEE Transactions on Magnetics*, 27(4):3588–3560, jul 1991.

# Chapitre II

## Techniques expérimentales

### Sommaire

---

|  |           |
|--|-----------|
| <b>II.1 Diffraction des rayons X sur poudre</b> . . . . .                    | <b>22</b> |
| <b>II.2 Microscopie électronique à balayage</b> . . . . .                    | <b>24</b> |
| <b>II.3 Magnétométrie SQUID</b> . . . . .                                    | <b>26</b> |
| II.3.1 Mesures de cycles d'hystérésis . . . . .                              | 27        |
| II.3.2 $\delta M$ plot par la méthode de Geshev . . . . .                    | 27        |
| <b>II.4 Spectrométrie Mössbauer du <math>^{57}\text{Fe}</math></b> . . . . . | <b>29</b> |
| <b>II.5 Références</b> . . . . .   | <b>32</b> |

---

Ce chapitre a pour objectif d'exposer brièvement les principales méthodes de caractérisation des matériaux utilisées dans ce travail.

## II.1 Diffraction des rayons X sur poudre

La méthode de diffraction des rayons X sur poudre a été développée par P. Debye et P. Scherrer au début du XX<sup>ème</sup> siècle. C'est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons polycristallins. Elle est basée sur les interactions du rayonnement X avec la structure cristalline du matériau.

En effet, lorsque le rayonnement X atteint les plans réticulaires du réseau cristallin, il peut soit interagir avec les nuages électroniques des atomes constituant ce plan, soit il ne rencontre pas d'obstacle et continue alors jusqu'au plan suivant. Ces plans sont séparés par des distances caractéristiques, appelées distances interréticulaires, qui dépendent de la nature du matériau analysé. L'interaction des rayons X avec les nuages électroniques conduit à la diffusion d'ondes électromagnétiques de même énergie. Ce phénomène est appelé diffusion Thomson. Les rayonnements diffusés vont interférer alternativement de manière constructive ou destructive. Lorsque ces interférences sont constructives, on observe des pics de diffraction dont les positions angulaires sont régies par la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

où  $d$  est la distance interréticulaire d'une famille de plans parallèles,  $\theta$  l'angle d'incidence des rayons X,  $n$  un entier et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X.

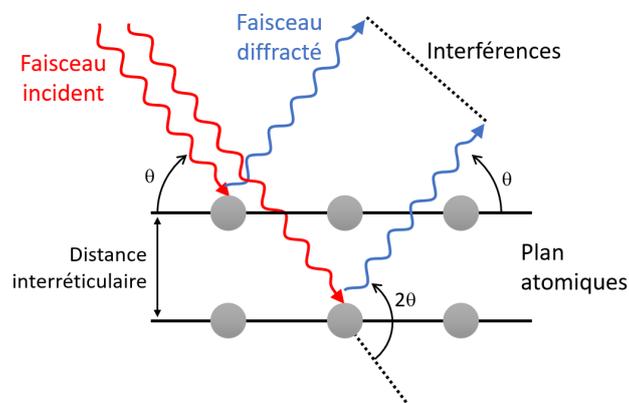


FIGURE II.1 – Illustration de la loi de Bragg

Comme présenté sur la figure II.2, un diffractomètre est constitué d'une source émettrice de rayons X, d'un porte échantillon et d'un détecteur. L'instrument utilisé dans ce travail est un modèle D8 Advance de chez Bruker, équipé d'une anticathode de cobalt de longueurs d'ondes  $\lambda_1 = 1,78897 \text{ \AA}$  et  $\lambda_2 = 1,79285 \text{ \AA}$ . Il est utilisé dans une configuration Bragg-Brentano de type  $\theta - 2\theta$ . Dans cette configuration, le tube à rayons X reste fixe et l'échantillon et le détecteur se déplacent respectivement d'un angle  $\theta$  et d'un angle  $2\theta$ .

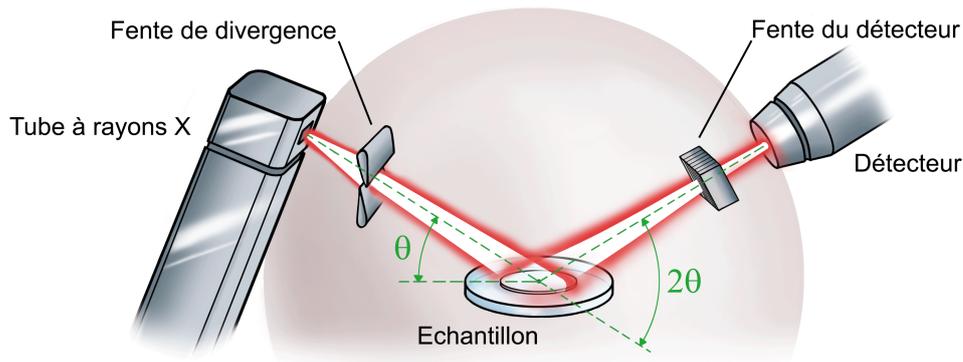


FIGURE II.2 – Vue schématique d'un diffractomètre

Le diffractomètre est également équipé d'un four haute température *HTK 1200N*. Ce dispositif permet notamment de suivre des transformations de phases en fonction de la température. Les échantillons à analyser sont finement broyés de manière à minimiser la microabsorption différentielle. La poudre est ensuite déposée sur un porte échantillon en plexiglass comportant une empreinte circulaire de quelque dixième de millimètres de profondeur. La surface de l'échantillon est soigneusement nivelée pour limiter la rugosité de surface. En effet, une rugosité trop importante provoque une atténuation de l'intensité des pics diffractés, problème particulièrement visible aux petits angles.

Les diffractogrammes obtenus sont tout d'abord indexés à l'aide du logiciel *EVA* à partir de la base de données *JCPDS* puis analysés par la méthode de Rietveld [1] via le programme *FullProf*.

Cette méthode consiste à simuler un diagramme de diffraction théorique à partir d'un modèle cristallographique et d'en ajuster les paramètres de manière à minimiser la différence avec le diagramme expérimental. Dans ce travail, les pics de diffraction ont été modélisés avec une fonction de type Thompson-Cox-Hastings, produit de la convolution d'une gaussienne et d'une lorentzienne.

Les différents paramètres libres sont :

- les caractéristiques instrumentales (la courbe de résolution du diffractomètre et le profil de raies instrumental),
- les paramètres structuraux (paramètres de maille, positions atomiques),
- les paramètres microstructuraux (tailles et microdéformations des cristallites).

Le résultat de cet ajustement permet de caractériser les différentes phases, de déterminer leurs proportions, et d'obtenir d'autres informations telles que la taille des cristallites et les niveaux de contraintes.

## II.2 Microscopie électronique à balayage

La **microscopie électronique à balayage (MEB)** est une technique permettant de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon par le biais des interactions électrons-matière. Dans la pratique, un microscope électronique à balayage est constitué d'une source d'électrons, d'un jeu de lentilles « condenseur » chargé de focaliser le faisceau, formant ainsi un spot très fin, de quelques dizaines d'angströms de diamètre. Ce spot est déplacé à la surface de l'échantillon par un jeu de bobines de déflexion. L'image obtenue n'est pas une image directe, mais une image reconstituée. En effet, le faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon et, dans le même temps, un détecteur récupère le signal émis pour former une image. Une image **MEB** n'est autre qu'une cartographie de l'intensité de ce signal à la surface de l'échantillon. Le schéma présentant le principe de fonctionnement d'un **MEB** est présenté sur la figure II.3.

La figure II.4 présente les principales émissions qui constituent ce signal, liées à l'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon. Dans ce travail, seuls trois types d'émissions sont exploités :

- L'émission d'électrons secondaires provient des chocs inélastiques entre les électrons primaires du faisceau et ceux des atomes de l'échantillon, provoquant une ionisation de ces derniers. Ces électrons sont de faible énergie et proviennent de zones proches de la surface (volume de l'ordre du  $\text{nm}^3$ ). Cette émission est donc particulièrement sensible à la topographie de l'échantillon.
- L'émission des électrons rétrodiffusés, correspondant aux électrons primaires réémis suite à un choc élastique avec les noyaux. Ils possèdent une énergie proche des électrons incidents et proviennent, par conséquent, de zones plus profondes (volume de

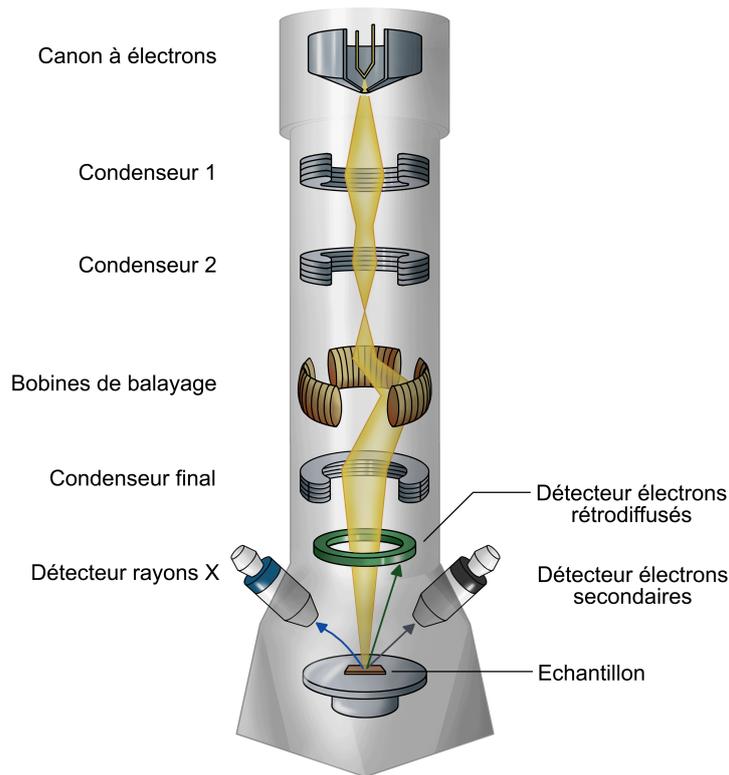


FIGURE II.3 – Schéma de fonctionnement d'un MEB

l'ordre du  $\mu\text{m}^3$ ). Cette émission est sensible à la topographie de l'échantillon, mais la composition chimique rentre également en jeu (les éléments les plus légers apparaissent avec un contraste plus sombre).

- L'émission de rayons X (et des électrons Auger associés), est liée aux processus de reconfiguration des couches électroniques suite à l'éjection d'un électron d'une couche interne par le faisceau incident. Cette émission, provenant d'un volume de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$ , est utilisée pour l'[energy dispersive spectroscopy \(EDS\)](#). En effet, l'énergie des photons X est caractéristique de la transition et donc de l'élément concerné. Ainsi l'indexation des différentes raies d'émission permet de réaliser une analyse élémentaire qualitative et quantitative de l'échantillon.

Dans ce travail, le microscope utilisé est un modèle 7900F du fabricant *JEOL*. Les poudres à analyser sont d'abord dispersées dans l'éthanol au moyen d'un bain à ultrasons. Une goutte de cette solution est ensuite déposée sur un support de silicium monocristallin.

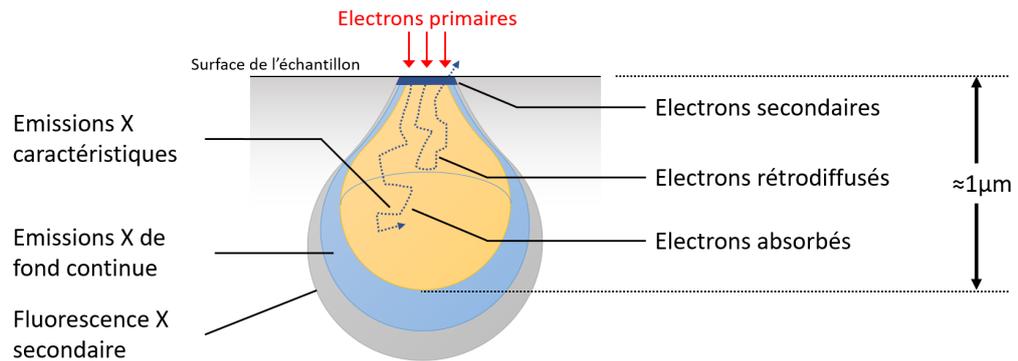


FIGURE II.4 – Poire d'interaction d'un faisceau d'électrons avec un matériaux

### II.3 Magnétométrie SQUID

Le magnétomètre à [Superconducting QUantum Interference Device \(SQUID\)](#), est de loin l'appareil le plus sensible pour les mesures d'aimantation. Sa sensibilité est typiquement inférieure à  $10^{-7}$  emu. Le principe de la mesure avec un magnétomètre à [SQUID](#) est fondé sur le déplacement de l'échantillon à l'intérieur d'un jeu de bobines de détection. Le flux capté par les bobines est mesuré à l'aide d'un anneau supraconducteur, fermé par deux jonctions Josephson. Cet anneau est appelé [SQUID](#) et agit comme un transformateur flux magnétique – tension. Le [SQUID](#) délivre une tension strictement proportionnelle au courant circulant dans sa boucle d'entrée. La mesure donne le moment magnétique de l'échantillon. L'aimantation de l'échantillon est obtenue en divisant le moment magnétique mesuré par le volume de l'échantillon. L'aimantation spécifique de l'échantillon est obtenue en divisant le moment magnétique mesuré par la masse de l'échantillon.

Dans ce travail, l'instrument utilisé est un *MPMS XL5* de marque *Quantum Design*. Il permet d'appliquer un champ maximal de 5 T sur une gamme de température allant de 5 à 400 K.

Les échantillons sous forme de poudre sont bloqués dans une résine époxy et déposés dans une gélule. Pour étudier les propriétés magnétiques des matériaux synthétisés dans ce travail, deux types de mesures ont été réalisées : les cycles d'hystérésis et les  $\delta M$  plots.

### II.3.1 Mesures de cycles d'hystérésis

Ces mesures consistent à enregistrer l'aimantation en fonction du champ magnétique. L'exploitation des cycles d'hystérésis permet d'accéder à l'aimantation à saturation, au champ coercitif et à l'aimantation rémanente. Ces deux dernières grandeurs apportent des informations sur l'anisotropie magnétique (plus la constante d'anisotropie effective est élevée, plus le champ coercitif est important) et sur le type d'anisotropie ou la présence d'interactions.

### II.3.2 $\delta M$ plot par la méthode de Geshev

Très utilisés dans la littérature, les  $\delta M$  plots permettent de caractériser les interactions magnétiques en déterminant qui, du couplage d'échange ou des interactions dipolaires prédomine dans un matériau. En effet, des  $\delta M < 0$  indiquent des interactions dipolaires entre particules et des  $\delta M > 0$  traduisent une prédominance des interactions d'échange.

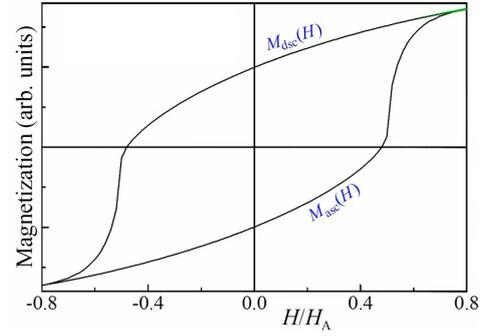
Kelly *et al.* [2] ont donné une interprétation physique aux  $\delta M$  plots :

- $\delta M > 0$  : le matériau s'aimante plus facilement qu'il ne se désaimante
- $\delta M < 0$  : le matériau se désaimante plus facilement qu'il ne s'aimante
- $\delta M = 0$  : les interactions magnétisantes et démagnétisantes se neutralisent

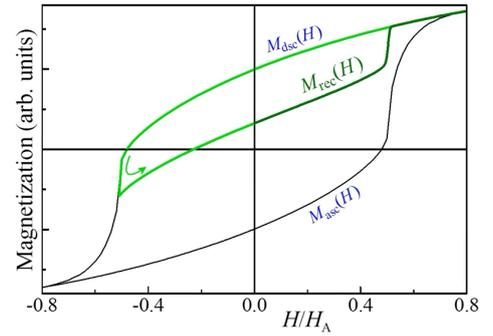
Le tracé d'un  $\delta M$  plot se fait généralement par des mesures de rémanences se basant sur la relation de Wohlfarth [3]. L'inconvénient majeur de ces techniques est qu'elles nécessitent un état désaimanté. Récemment, Geshev [4] a montré la possibilité de se passer de cet impératif et que l'obtention de résultats similaires en partant d'un échantillon déjà aimanté était réalisable. La méthode qu'il a développé ne requiert qu'un cycle d'hystérésis majeur et une seule courbe de recul, simplifiant grandement la mise en œuvre expérimentale et permettant un gain de temps considérable.

La procédure utilisée est la suivante (les figures sont extraites de [4]) :

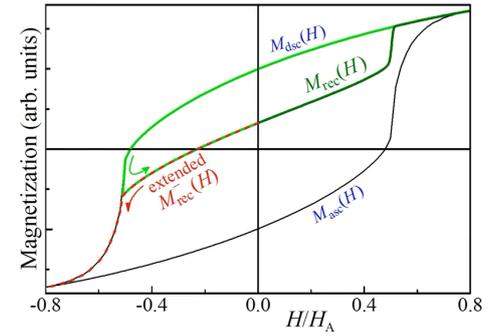
1. L'enregistrement d'un cycle d'hystérésis complet. La partie enregistrée en champ décroissant est nommée  $M_{dsc}(H)$  et celle en champ croissant  $M_{asc}(H)$



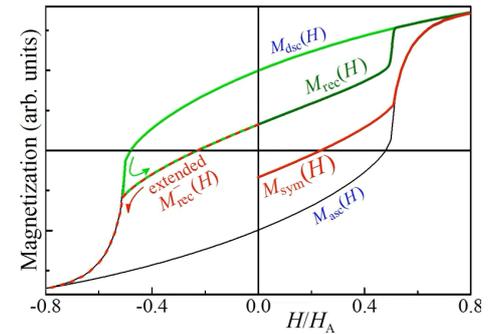
2. La mesure d'une courbe de recul à un champ proche de la coercivité. La partie en champ positif est extraite et nommée  $M_{rec}(H)$



3. Le tracé de la courbe  $M_{rec}^{-\text{extended}}(H)$  correspondante à la partie de la courbe de recul en champ négatif et à sa prolongation par  $M_{dsc}(H)$



4. Le tracé de la courbe  $M_{sym}(H)$  par symétrie centrale de  $M_{rec}^{-\text{extended}}(H)$



5. Le tracé de  $\overline{M}_{hys}$  qui correspond à la moyenne arithmétique des courbes  $M_{asc}(H)$  et  $M_{dsc}(H)$ , dont l'équation est :

$$\overline{M}_{hys} = (M_{asc}(H) + M_{dsc}(H)) / 2$$

6. Le tracé du  $\delta M$  plot calculé selon l'équation suivante (Fig. II.5) :

$$\delta M_R(H) = M_{rec}(H) + M_{sym}(H) - 2\overline{M}_{hys}(H)$$

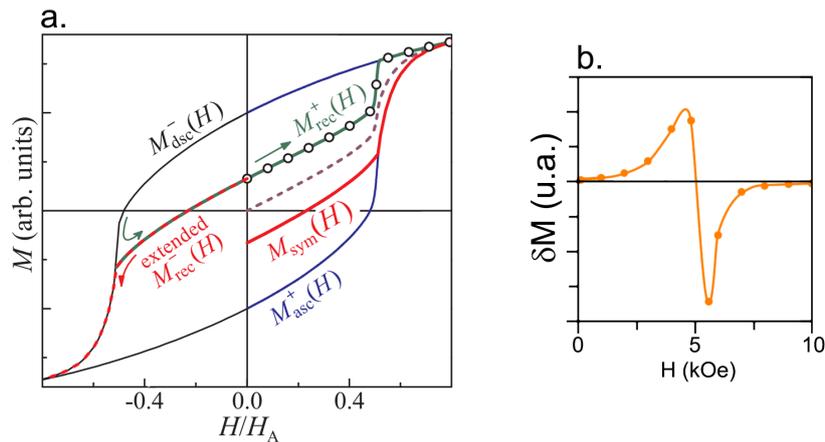


FIGURE II.5 – (a) Courbes utilisées pour le calcul d'un  $\delta M$  plot par la méthode de Geshev [4] et (b) exemple de  $\delta M$  plot

Cette technique est valable quelque soit l'anisotropie magnétique du système [5] mais aussi pour des particules mono-domaines isolées [6]. Elle n'est cependant pas applicable sur des systèmes présentant un cycle asymétrique. Quelques adaptations, explicitées dans un article récent [7], sont nécessaires pour caractériser les interactions magnétiques dans ces systèmes, .

Cette méthode a été appliquée à différents systèmes telles que des couches minces de cobalt présentant un couplage d'échange ( $\delta M > 0$ ) [4] ou encore à des nanoparticules isolées de  $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\delta M = 0$ ) [8].

## II.4 Spectrométrie Mössbauer du $^{57}\text{Fe}$

La spectrométrie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  est une méthode de résonance nucléaire non destructive. Elle permet d'étudier les états de valence des atomes, leurs liaisons chimiques ainsi que leur coordinence au sein du matériau. Cette technique repose sur le principe de résonance nucléaire lié à l'émission puis à l'absorption de photons gamma sans effet du recul du noyau.

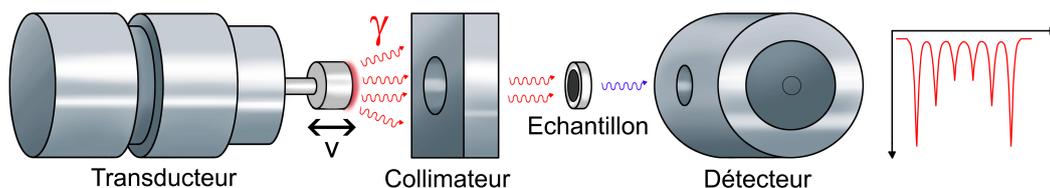


FIGURE II.6 – Schéma d'un montage de spectrométrie Mössbauer

Un spectromètre Mössbauer est composé d'une source radioactive de rayonnement gamma et d'une chaîne de détection. Comme présenté sur la figure II.6, la source est installée sur un transducteur qui permet de faire varier l'énergie du rayonnement d'établir la résonance nucléaire par effet doppler. L'échantillon est intercalé entre la source et le détecteur qui récolte les photons non absorbés.

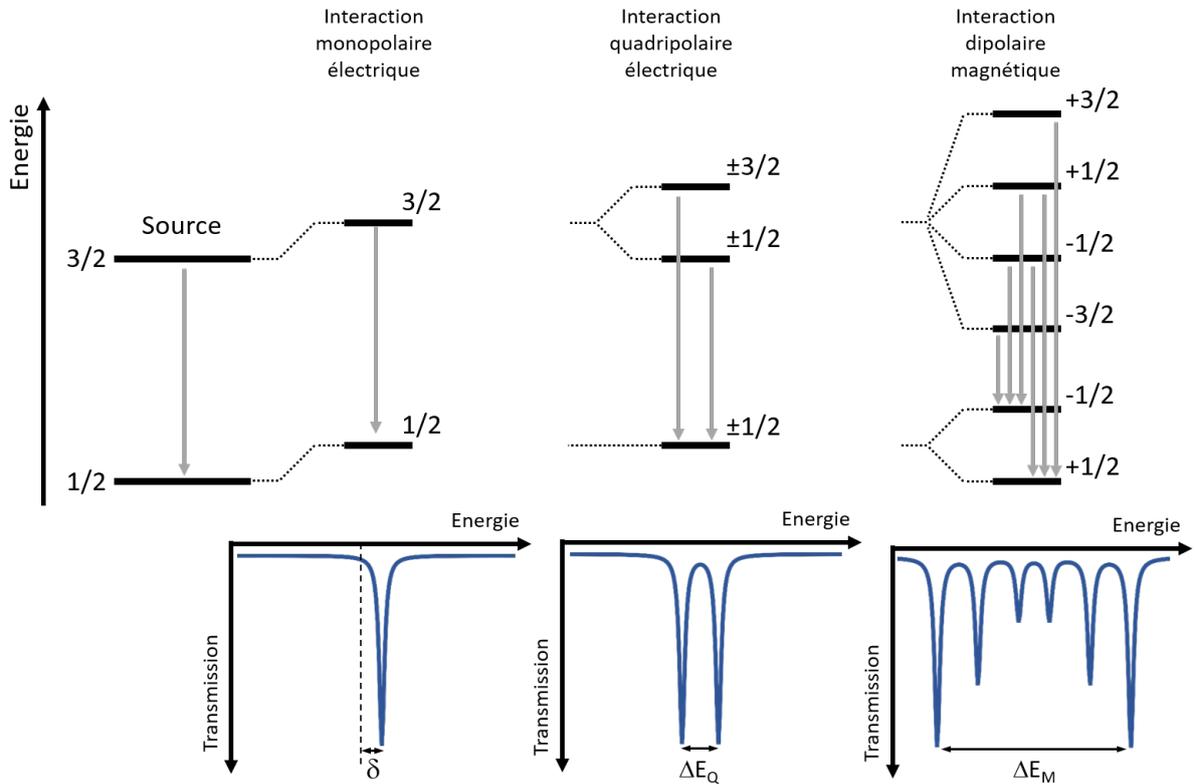


FIGURE II.7 – Interaction hyperfines et spectres Mössbauer associés

En effet, au niveau atomique, les noyaux sont soumis à des champs électriques et magnétiques créés par leurs environnements qui perturbent les niveaux d'énergie nucléaire. Ces perturbations, quantifiables par spectrométrie Mössbauer, sont appelées interactions hyperfines et sont au nombre de trois :

- Interaction monopolaire électrique, caractérisée par le déplacement isomérique ( $\delta$ ). Elle reflète l'état d'oxydation de l'atome, sa coordinence, sa liaison chimique et la nature des ligands environnants.
- Interaction dipolaire électrique, caractérisée par la séparation quadripolaire ( $\Delta E_Q$ ). Cette interaction est due à l'asymétrie de distribution des charges qui entourent le noyau.

- Interaction dipolaire magnétique, caractérisée par le champ hyperfin ( $B_{hf}$ ). Elle résulte de l'interaction du moment magnétique nucléaire avec son environnement magnétique.

Cette technique permet ainsi de déterminer les différents sites cristallographiques occupés par l'atome de  $^{57}\text{Fe}$ , ou encore les différentes phases cristallines présentes. Les échantillons sont préparés sous formes de pastilles de faible épaisseur présentant une densité surfacique de fer de  $15 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Les spectres obtenus sont affinés à l'aide du programme *nFIT* [9] et de son interface graphique *Mosfit*. Dans ce programme, l'algorithme ajuste, à partir d'un ensemble de spectres théoriques, les paramètres hyperfins de chacune des contributions au spectre expérimental, par minimisation de la différence d'aires entre le spectre expérimental et le spectre théorique.

## II.5 Références

- [1] H. M. RIETVELD : *Journal of Applied Crystallography*, 2(2):65–71, jun 1969.
- [2] P.E. KELLY, K. O'GRADY, P.I. MAYO et R.W. CHANTRELL : *IEEE Transactions on Magnetics*, 25(5): 3881–3883, 1989.
- [3] E. P. WOHLFARTH : *Journal of Applied Physics*, 29(3):595–596, mar 1958.
- [4] J. GESHEV : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 467:135–138, dec 2018.
- [5] A. D. C. VIEGAS, J. GESHEV, L. S. DORNELES, J. E. SCHMIDT et M. KNOBEL : *Journal of Applied Physics*, 82(6):3047–3053, sep 1997.
- [6] P. GAUNT, G. HADJIPANAYIS et D. NG : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 54-57:841–842, feb 1986.
- [7] J. GESHEV, R.F. LOPES, J.L. Salazar CUAILA, L.L. BIANCHI et A. HARRES : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 500:166420, apr 2020.
- [8] J. A. De TORO, M. VASILAKAKI, S. S. LEE, M. S. ANDERSSON, P. S. NORMILE, N. YAACOUB, P. MURRAY, E. H. SÁNCHEZ, P. MUÑIZ, D. PEDDIS, R. MATHIEU, K. LIU, J. GESHEV, K. N. TROHIDOU et J. NOGUÉS : *Chemistry of Materials*, 29(19):8258–8268, oct 2017.
- [9] F. VARRET et J. TEILLET : Unpublished nfit program.

# Chapitre III

## Synthèse de la phase douce Fe-Co

### Sommaire

---

|  |           |
|--|-----------|
| <b>III.1 Propriétés structurales et magnétiques de l'alliage Fe-Co</b> . . . . . | <b>34</b> |
| <b>III.2 Méthodes de synthèse de nanoparticules Fe-Co</b> . . . . .              | <b>37</b> |
| III.2.1 Synthèse par approche « Top-Down » . . . . .                             | 37        |
| III.2.2 Synthèse par approche « Bottom-Up » . . . . .                            | 39        |
| III.2.2.1 Décomposition organométallique . . . . .                               | 39        |
| III.2.2.2 Réduction de sels métalliques et métallo-organiques . . . . .          | 41        |
| III.2.3 Bilan . . . . .  | 47        |
| <b>III.3 Synthèse de nanoparticules Fe-Co par méthode polyol</b> . . . . .       | <b>48</b> |
| III.3.1 Synthèse « référence » de nanoparticules Fe-Co . . . . .                 | 48        |
| III.3.1.1 Protocole de synthèse . . . . .  | 48        |
| III.3.1.2 Etude par diffraction des rayons X . . . . .                           | 49        |
| III.3.1.3 Etude par microscopie électronique . . . . .                           | 51        |
| III.3.1.4 Étude par spectrométrie Mössbauer . . . . .                            | 52        |
| III.3.1.5 Étude par magnétométrie SQUID . . . . .                                | 53        |
| III.3.2 Réduction de la taille des nanoparticules Fe-Co . . . . .                | 54        |
| III.3.2.1 Effet des surfactants . . . . .  | 54        |
| III.3.2.2 Effet de la concentration en précurseurs . . . . .                     | 58        |
| III.3.2.3 Effet de la nucléation hétérogène . . . . .                            | 64        |
| <b>III.4 Conclusion</b> . . . . .  | <b>71</b> |
| <b>III.5 Références</b> . . . . .  | <b>73</b> |

---

### III.1 Propriétés structurales et magnétiques de l'alliage Fe–Co

Grâce à leur structure électronique et leur volume atomique comparables, le fer et le cobalt sont miscibles sur une large plage de concentration. La figure III.1 présente le diagramme d'équilibre du système  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$  en fonction de la teneur en cobalt et de la température. Pour une composition proche de l'alliage équi-atomique ( $x = 0,35 - 0,75$ ), ce diagramme présente deux principaux domaines, un premier où l'on trouve la phase austénitique ( $\gamma$ ) de structure cubique à faces centrées (CFC) pour des températures supérieures à  $950^\circ\text{C}$  et un second domaine ferritique pour des températures inférieures. Ce dernier domaine présente deux phases de structure cubique centré (CC), une phase désordonnée (A2), indiquée  $\alpha$ , et une seconde phase ordonnée (B2), indiquée  $\alpha'$ . Cette phase B2 est formée de deux sous-réseaux cubiques simples (P) de fer et de cobalt intercalés. Elle subit une transition ordre/désordre aux environs de  $700^\circ\text{C}$  vers la phase désordonnée A2 où les différents sites du réseau peuvent être occupés aléatoirement par des atomes de fer ou de cobalt.

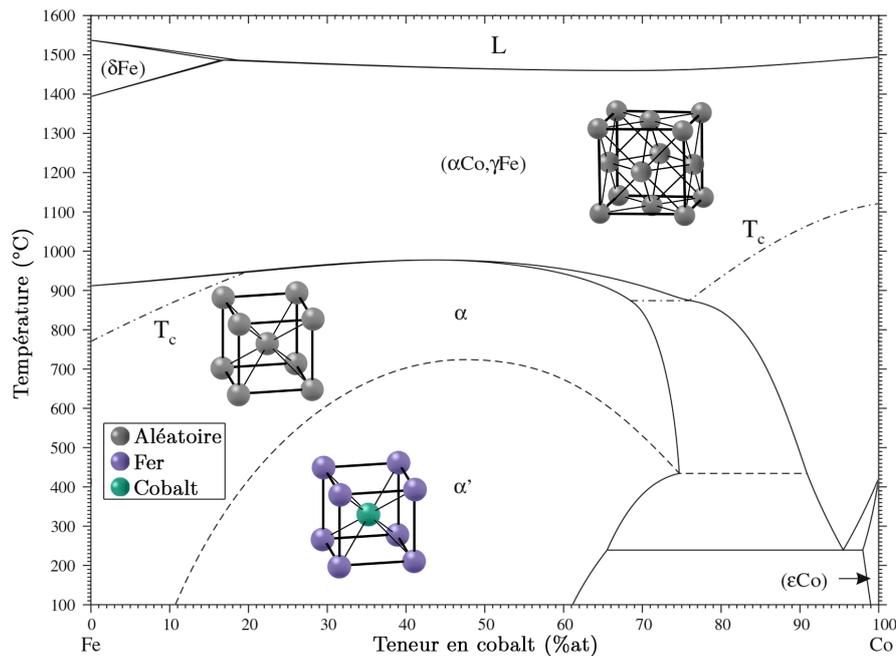


FIGURE III.1 – Diagramme d'équilibre du système Fe-Co

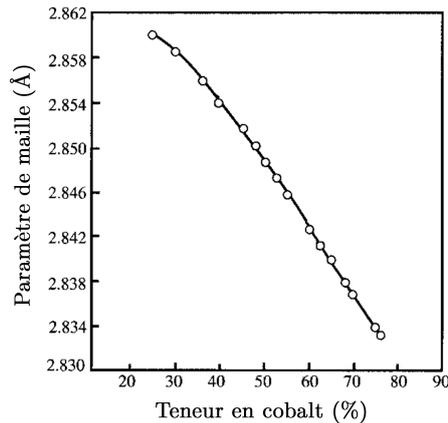


FIGURE III.2 – Évolution du paramètre de maille de l'alliage Fe-Co de structure cubique centrée A2 en fonction de la teneur en cobalt

La figure III.2 présente la variation du paramètre de maille de la phase désordonnée en fonction de la teneur en cobalt. Le rayon atomique du fer (1,56Å) étant plus grand que celui du cobalt (1,52Å) [1], le paramètre de maille de la solution solide  $Fe_{1-x}Co_x$  diminue avec l'augmentation du taux de cobalt [2]. Sa valeur passe de 2,860 Å pour  $x = 0,25$  à 2,837 Å pour  $x = 0,70$ , ce qui représente une chute de l'ordre de 0,8 %.

La **température de Curie ( $T_C$ )** est représentée par une ligne tiret-point sur le diagramme de la figure III.1. Autour de la composition équi-atomique, elle coïncide avec la transition de la phase  $\alpha$  ferromagnétique à la phase  $\gamma$  paramagnétique et atteint un maximum de 985 °C pour une teneur de 46 % de Co. La température de Curie élevée de cet alliage lui permet de conserver d'excellentes propriétés magnétiques à des températures élevées, ce qui en fait un excellent candidat pour des applications à haute température.

En plus d'une  $T_C$  élevée, l'alliage Fe-Co possède l'aimantation à saturation la plus importante de tous les alliages métalliques. Sa valeur dépend de sa teneur en cobalt et atteint un maximum de 245  $emu \cdot g^{-1}$  pour une teneur de 30 % [2]. La figure III.3 montre l'évolution du moment magnétique de spin, contribution principale à l'aimantation totale de l'alliage Fe-Co [3], en fonction de la composition. Le moment magnétique moyen de l'alliage Fe-Co (courbe noire) atteint un maximum de 2,45  $\mu_B$  pour une concentration en cobalt de 30%. Afin de comprendre cette évolution non-monotone, les variations des moments magnétiques portés par les atomes de fer (courbe rouge) et de cobalt (courbe bleue) sont considérées. Le moment magnétique du cobalt varie légèrement avec l'augmentation de la teneur en cobalt, tandis que celui du fer augmente considérablement jusqu'à 30 % et reste quasiment stable au-delà.

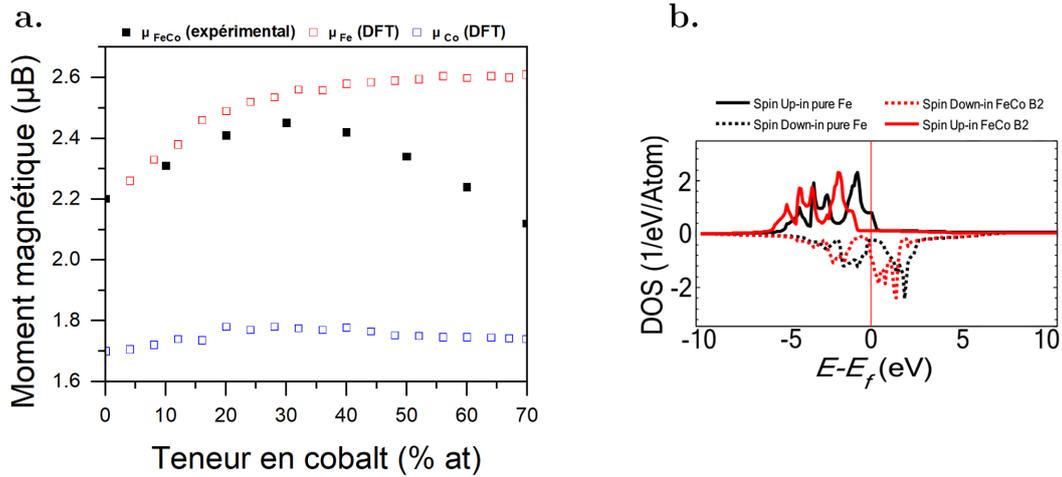


FIGURE III.3 – a. Variation du moment magnétique moyen du système Fe–Co et de ceux du fer et du cobalt dans Fe–Co en fonction de la teneur en cobalt [4] b. Densités d'états électroniques du fer dans le fer pur et dans un alliage FeCo

En effet, le moment magnétique moyen du système Fe-Co vaut :

$$\mu_{Fe_{1-x}Co_x} = (1 - x) \cdot \mu_{Fe \text{ en présence de cobalt}} + x \cdot \mu_{Co \text{ en présence de fer}} \quad (\text{III.1})$$

où  $\mu_{Fe}$  et  $\mu_{Co}$  sont les moments magnétiques respectifs du fer et du cobalt en solution solide.

L'origine de ce comportement provient du fait que le niveau de Fermi du fer est localisé au niveau d'un creux dans la densité d'état de « Spin Down ». Ainsi, les électrons de valence supplémentaires apportés par le cobalt remplissent d'abord la bande de « Spin Up » du fer, augmentant le décalage entre les bandes « Spin Up » et « Spin Down » et par conséquent le moment magnétique moyen du système (figure III.3a). Ce phénomène perdure jusqu'à une teneur en cobalt de 30 %, au-delà, ces électrons commencent à peupler la bande de « Spin Down », conduisant à une diminution du moment magnétique (figure III.3b).

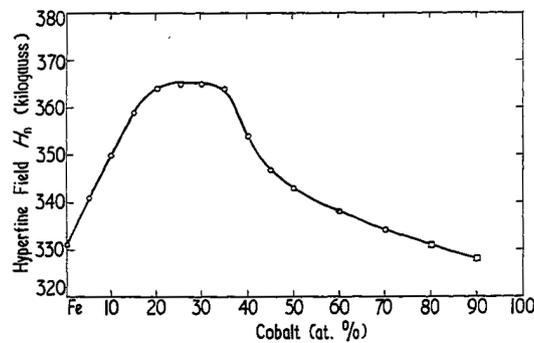


FIGURE III.4 – Variation du hyperfin moyen de l'alliage Fe-Co en fonction de la teneur en cobalt, mesuré par spectrométrie Mössbauer [5]

En outre, le champ hyperfin, qui correspond à l'induction magnétique au noyau, est directement proportionnel au moment magnétique. On retrouve donc un comportement similaire en fonction de la teneur en cobalt, comme illustré par la figure III.4, à savoir un maximum pour 30 % de cobalt [5].

Par ailleurs, comme tout matériau magnétiquement doux, les alliages Fe–Co possèdent une faible coercivité de l'ordre de 25 à 100 Oe [6]. Cependant, la coercivité dépend fortement de la microstructure du matériau notamment de la taille des grains, des défauts cristallins, des contraintes ou encore de la présence d'impuretés [7].

## III.2 Méthodes de synthèse de nanoparticules Fe-Co

Les propriétés magnétiques des nanoparticules de Fe–Co sont très dépendantes de leur composition mais aussi de leur taille, forme et état de surface. De nombreuses techniques qui permettent de créer des nanostructures de Fe–Co de forme et de taille contrôlées, soit en réduisant la taille de macrosystèmes existants (méthode « top-down »), soit en créant des structures à l'échelle atomique ou moléculaire (méthode « bottom-up »), ont été rapportées dans la littérature. Les plus connues sont décrites ci-dessous.

### III.2.1 Synthèse par approche « Top-Down »

L'approche « top-down » consiste à fractionner un matériau massif jusqu'à obtenir des particules de taille nanométrique. Pour la fabrication de nanoparticules de Fe-Co via cette approche, la mécanosynthèse est l'une des méthodes les plus rapportées dans la littérature.

La mécanosynthèse est un procédé de synthèse par broyage à haute énergie qui consiste à agiter plus ou moins violemment, des poudres d'éléments purs dans un broyeur en présence de billes de broyage. Sous l'effet des collisions, les grains de poudres sont alternativement déformés plastiquement, fracturés et recollés les uns aux autres, conduisant à un mélange des différents constituants. Sirvent *et al.* [8] ont réalisé la synthèse de l'alliage Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub> à partir de poudres élémentaires de Fe (325 μm) et de Co (2 μm) dans un broyeur à billes planétaire. Un minimum de 3 h de broyage a été nécessaire pour obtenir l'alliage Fe-Co. La poudre obtenue se présente sous la forme d'agglomérats irréguliers d'une quinzaine de micromètres, comme illustré sur la figure III.5a. Après 12 h de broyage, la taille moyenne de ces agglomérats diminue jusqu'à 8 μm (figure III.5b) mais croît de nouveau pour des durées de broyages plus longues.

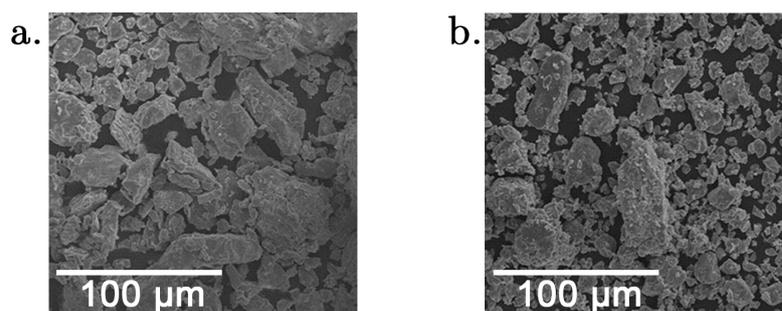


FIGURE III.5 – Images MEB de poudres de Fe-Co élaborées par mécanosynthèse pour une durée de broyage de (a) 3 h et (b) 12 h [8]

Bien que la mécanosynthèse soit simple à mettre en œuvre et qu'elle permette de produire de manière fiable de grandes quantités de matière, le principe même de cette méthode rend difficile le contrôle de la taille et de la morphologie des particules. De surcroît, comme le présente le tableau III.1, l'obtention de particules nanométriques non agglomérées s'avère difficile.

TABLEAU III.1 – Aperçu des résultats de la synthèse de nanoparticules de Fe–Co par mécanosynthèse

| Durée de broyage | Fe/Co | Taille des particules ( $\mu\text{m}$ ) | Taille des cristallites (nm) | $M_s$ ( $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ ) | Référence                     |
|------------------|-------|---|------------------------------|--|-------------------------------|
| 24h              | 50/50 | –                                       | 15                           | 215                                      | Azzaza <i>et al.</i> [9]      |
| 36h              | 60/40 | –                                       | 13                           | –  | Bergheul <i>et al.</i> [10]   |
| 30h              | 70/30 | –                                       | 10-15                        | 230                                      | Kim <i>et al.</i> [11]        |
| 30h              | 70/30 | –                                       | 11-16                        | 225                                      | Zeleňáková <i>et al.</i> [12] |
| 12h              | 65/35 | 8 $\mu\text{m}$                         | –                            | 235                                      | Sirvent <i>et al.</i> [8]     |
| 70h              | 50/50 | 1-9 $\mu\text{m}$                       | –                            | 215                                      | Li et Ramanujan [13]          |
| 5h               | 55/45 | $\approx 10 \mu\text{m}$                | 25                           | 225                                      | Bez <i>et al.</i> [14]        |

### III.2.2 Synthèse par approche « Bottom-Up »

Contrairement à l'approche « Top-Down », cette approche consiste à construire des nanoparticules par des processus de nucléation et de croissance à partir d'atomes isolés. Elle repose généralement sur des processus de transformations physico-chimiques suivant deux types de réactions : la décomposition et la réduction chimique. Ces deux réactions peuvent avoir lieu en phase gazeuse, liquide ou solide.

Les transformations en phase liquide, connues sous le nom de « chimie colloïdale », sont particulièrement intéressantes grâce à la souplesse des procédés de synthèse permettant de varier un grand nombre de paramètres. Cela permet d'élaborer une variété importante de composés avec un contrôle facile de la composition, de la taille et de la morphologie des particules à faible coût et à grande échelle. Ces procédés sont largement utilisés pour la synthèse de nanoparticules de Fe-Co.

#### III.2.2.1 Décomposition organométallique

Cette méthode consiste en la décomposition de complexes organométalliques par thermolyse, photolyse ou sonochimie. Ces complexes, étant métastables, se dissocient facilement pour libérer le métal à son état de valence nulle formant ainsi des centres de nucléation des nanoparticules métalliques.

De nombreux précurseurs ont été utilisés pour la synthèse de nanoparticules de FeCo via cette approche, tels que le  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  et le  $\text{Fe}(\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)_2$  pour le fer et les  $\text{Co}(\text{CO})_8$ ,  $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ , et  $\text{Co}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$  pour le cobalt. Outre le choix des précurseurs, Desvaux *et al.* [15] ont aussi démontré l'importance des surfactants, de l'atmosphère et de la température pour ce type de synthèse. La figure III.6 présente des nanoparticules obtenues par la décomposition du  $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$  et du  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  à 150 °C sous une atmosphère réductrice de dihydrogène en présence de [Hexadécylamine \(HDA\)](#), [Acide oleïque \(AO\)](#) et [Acide stéarique \(SA\)](#) comme surfactants. Ces particules sont parfaitement monodisperses avec une taille moyenne de 15 nm néanmoins elles présentent une faible aimantation à saturation ( $160 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Cela est dû à la décomposition non simultanée des précurseurs qui conduit à formation de structures inhomogènes et/ou de faible cristallinité.

Une étape supplémentaire de traitement thermique est donc nécessaire pour induire la diffusion interatomique du fer et du cobalt et ainsi former l'alliage Fe-Co. Comme montré sur les figures III.6b et III.6c, ce recuit n'affecte pas la taille des nanoparticules et grâce à une meilleure cristallisation leur aimantation à saturation atteint  $220 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{FeCo}}$ .

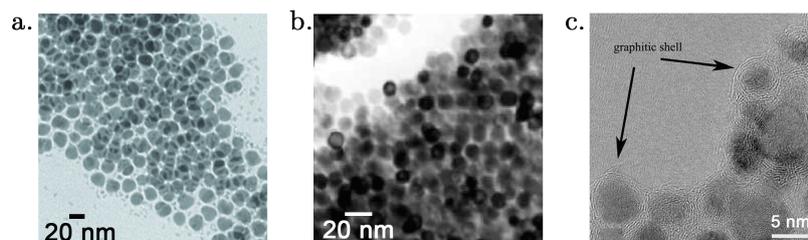


FIGURE III.6 – Images MET de nanoparticules de Fe-Co obtenues par décomposition thermique (a) avant recuit [16], (b) et (c) après recuit [15] [17]

Cependant une couche de carbone, provenant des surfactants utilisés pendant la synthèse, se forme autour des particules. Ce résidu organique leur procure une protection contre l'oxydation mais dans le cadre de notre application, cela présente probablement un obstacle au couplage d'échange magnétique.

Le tableau III.2 résume les caractéristiques de nanoparticules de Fe-Co synthétisées via l'approche organométallique.

TABEAU III.2 – Aperçu des résultats de la synthèse de nanoparticules de Fe-Co par voie organométallique. \*Aimantation à saturation en  $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{FeCo}}$  extrapolée, ne tenant pas compte de la matière organique

| Précurseurs   | $T_{\text{Synthèse}}$<br>(°C) | Surfactants     | Fe/Co | Taille<br>(nm) | $M_s$<br>( $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ ) | $T_{\text{Recuit}}$<br>(°C) | Taille<br>(nm) | $M_s$<br>( $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ ) | Référence  |
|---|-------------------------------|-----------------|-------|----------------|---|-----------------------------|----------------|---|--|
| $\text{Fe}(\text{CO})_5$<br>$\text{Co}_2(\text{CO})_8$  | 160/Ar                        | OLA             | 68/32 | 20             | 140   | 250/Ar                      | 25             | 212   | Ogawa <i>et al.</i> [18]   |
| $\text{Fe}(\text{CO})_5$<br>$\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})$<br>$(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ | 150/ $\text{H}_2$             | HDA<br>AO<br>SA | 60/40 | 15             | 160   | 500/Ar                      | 15             | 220*  | Desvaux <i>et al.</i> [16]<br>Desvaux <i>et al.</i> [15]<br>Desvaux <i>et al.</i> [19] |
| $\text{Fe}(\text{CO})_5$<br>$\text{Co}_2(\text{CO})_8$  | 250/Ar                        | OLA, DOA,<br>AO | 45/55 | 11             | 192   | 600/Ar                      | –              | 230*  | Wang <i>et al.</i> [20]  |
| $\text{Fe}(\text{CO})_5$<br>$\text{Co}_2(\text{CO})_8$  | 275/ $\text{N}_2$             | AO, OLA         | 45/55 | 9              | 112   | 500/ $\text{CH}_4$          | 10             | 145   | Tzitzios <i>et al.</i> [17]  |

L'approche organométallique permet d'obtenir des nanoparticules mono-disperses avec des tailles ajustables. Cependant, les précurseurs métalliques utilisés sont très sensibles à l'air et requièrent des conditions de manipulation drastiques. Cela implique des procédures de synthèse compliquées nécessitant de multiples étapes telles que la pré-synthèse des précurseurs et la purification par sublimation sous vide.

### III.2.2.2 Réduction de sels métalliques et métallo-organiques

Comparée à l'approche organométallique, où des précurseurs instables sont impliqués, la réduction chimique permet d'accéder à une plus grande variété de précurseurs stables, tels que les oxydes, les nitrates, les chlorures, les acétates et les acétylacétonates. Ainsi les procédures de synthèse par cette méthode sont plus simples et faciles à mettre en œuvre.

Le principe de la réduction chimique repose sur un transfert d'électrons de l'agent réducteur vers les cations métalliques issues de la dissolution des précurseurs dans un solvant adéquat (aqueux ou organique). Retrouvant une valence nulle, les atomes métalliques constituent ainsi des centres de nucléation pour la formation des nanoparticules.

Cette méthode est de loin la méthode la plus utilisée pour la synthèse des nanoparticules de Fe-Co. Elle permet d'ajuster assez facilement la taille des particules notamment via l'utilisation de surfactants ou le contrôle de la cinétique de réaction. Ce contrôle peut être réalisé en jouant sur les conditions de réaction telles que la nature du réducteur, la concentration des réactifs ou encore la température. Les agents réducteurs à base d'hydrure tels que le borohydrure de sodium et le superhydrure, l'hydrazine et les polyols sont parmi les réducteurs les plus utilisés pour l'élaboration de nanoparticules de Fe-Co.

#### A) Réduction par les borohydrures

Grâce à leur fort pouvoir réducteur, les borohydrures sont d'excellents candidats pour la réduction d'ions métalliques. Le borohydrure de sodium  $\text{NaBH}_4$ , étant stable, ininflammable et facile à manipuler, est le réducteur le plus employé pour la synthèse de nanoparticule de Fe-Co. Son fort pouvoir réducteur permet de réaliser la réaction à basse température. Ainsi, des particules d'une taille moyenne de 8 nm ont été synthétisées par Kim *et al.* [21] via la réduction des chlorures de Fe et de Co hydratées à température ambiante. Ces particules possèdent une aimantation à saturation modérée, de l'ordre de  $150 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ , due à leur faible degré de cristallinité. Un traitement thermique à  $800^\circ\text{C}$  a permis d'améliorer légèrement les propriétés magnétiques ( $M_s=206 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ ) contre une augmentation de la taille des particules d'une dizaine de nanomètres. La réduction par les borohydrures est une méthode de synthèse simple et peu coûteuse. Cependant, il est généralement assez difficile de contrôler la taille des particules étant donné la cinétique rapide de la réaction. En outre, elle conduit quasi-systématiquement à la formation de phases parasites qui dégradent fortement les propriétés magnétiques. Y. *et al.* [22] ont mis en évidence la formation de borures de Fe et de

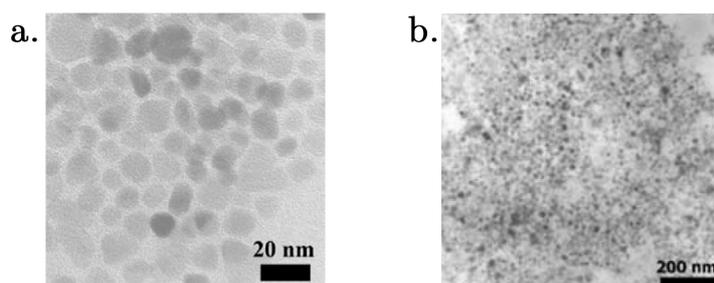


FIGURE III.7 – Images MET de nanoparticules de Fe-Co synthétisées par réduction au  $\text{NaBH}_4$  (a) avant et (b) après recuit [21]

Co en utilisant le  $\text{NaBH}_4$ . Via la réduction par le triéthylborohydrure de lithium ( $\text{LiBET}_3\text{H}$ ), appelé aussi superhydrure, un résidu organique entourant les particules a été observé par Dalavi *et al.* [23]. Cette couche de matière organique a entraîné une baisse de l'aimantation à saturation de  $142 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$  à  $92 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Le tableau III.3 présente un bref aperçu sur la synthèse de nanoparticule de Fe-Co via la réduction par les borohydrures.

TABLEAU III.3 – Aperçu des résultats de la synthèse de nanoparticules de Fe-Co par réduction par les borohydrures

| Précurseurs  | $T_{\text{Synthèse}}$<br>(°C) | Surfactant | Agent de réduction       | Fe/Co | Taille<br>(nm) | $M_s$<br>( $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ ) | $T_{\text{Recuit}}$<br>(°C) | Taille<br>(nm) | $M_s$<br>( $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ ) | Référence                      |
|--|-------------------------------|------------|--------------------------|-------|----------------|---|-----------------------------|----------------|---|--------------------------------|
| $\text{Fe}(\text{SO}_4)_4 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$<br>$\text{Co}(\text{SO}_4)_4 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$ | RT/Ar                         | SDS        | $\text{KBH}_4$           | 70/30 | 100-<br>200    | 43  | 300/ $\text{H}_2$           | 100-<br>200    | 78  | H. <i>et al.</i> [24]          |
| $\text{Fe}(\text{Cl})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$<br>$\text{Co}(\text{Cl})_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$     | RT/ $\text{N}_2$              | PVP        | $\text{NaH}_4$           | 65/35 | 16             | 196   | 550/Ar                      | –              | –   | Y. <i>et al.</i> [22]          |
| $\text{Fe}(\text{Cl})_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$<br>$\text{Co}(\text{Cl})_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$     | RT/Ar                         | –          | $\text{NaH}_4$           | 50/50 | 2-5            | 61  | –                           | –              | –   | Hesani <i>et al.</i> [25]      |
| $\text{Fe}(\text{Cl})_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$<br>$\text{Co}(\text{Cl})_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$     | RT/Ar                         | –          | $\text{NaH}_4$           | 50/50 | 35             | 148   | –                           | –              | –   | Shin <i>et al.</i> [26]        |
| $\text{Fe}(\text{Cl})_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$<br>$\text{Co}(\text{Cl})_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$     | RT/Ar                         | –          | $\text{NaH}_4$           | 70/30 | 8              | 148   | 800                         | 20             | 206   | Kim <i>et al.</i> [21]         |
| $\text{Fe}(\text{Cl})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$<br>$\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$     | RT/ $\text{N}_2$              | CTAB       | $\text{NaH}_4$           | 65/35 | 4              | 36  | 550/ $\text{H}_2$           | 25             | 78  | Shokuhfar <i>et al.</i> [27]   |
| $\text{FeBr}_2$ $\text{CoBr}_2$  | 290/Ar                        | AO, TOP    | $\text{LiBET}_3\text{H}$ | 66/34 | 5-10           | –   | 500/Ar                      | 5-10           | 220   | Kandapallil <i>et al.</i> [28] |
| $\text{Fe}(\text{Cl})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$<br>$\text{Co}(\text{Cl})_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$     | 200/ $\text{N}_2$             | AO, OLA    | $\text{LiBET}_3\text{H}$ | 40/60 | –              | –   | 600/ $\text{N}_2$           | 11-<br>51      | 92  | Dalavi <i>et al.</i> [23]      |

## B) Réduction par l'hydrazine

L'hydrazine est une base faible, soluble dans l'eau ayant des propriétés réductrices. Son pouvoir réducteur est fortement dépendant du pH et de la température [29], ce qui permet un contrôle fin de la cinétique de réaction, contrairement aux borohydrures. Par ailleurs, les sous-produits de la réduction par l'hydrazine sont inoffensifs tels que l'azote gazeux et l'eau, elle est ainsi considérée comme réducteur propre.

La figure III.8 présente des structures en micro-fleurs de Fe-Co obtenues par Yan *et al.* [30] via la réduction de chlorures de Fe et de Co par l'hydrate d'hydrazine ( $N_2H_4 \cdot H_2O$ ) à 80 °C. Un milieu réactionnel fortement basique est nécessaire pour obtenir une phase pure de Fe-Co. Cependant, ces conditions conduisent à l'agglomération des particules primaires et la formation de structures micrométriques [31].

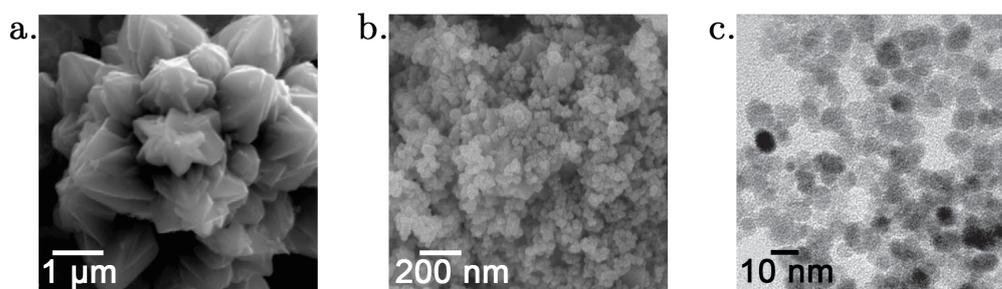


FIGURE III.8 – Micrographies de particules de Fe-Co synthétisées via la réduction à l'hydrazine (a) par voie conventionnelle [30] (b) sous conditions hydrothermales [32] et (c) par sonochimie [33]

En jouant sur les conditions expérimentales, des particules d'ordre nanométrique ont été obtenues. Ainsi, Xu *et al.* [32] ont réussi à élaborer des particules d'une cinquantaine de nanomètres (Figure III.8b) par la réduction des sulfates de fer et des chlorures de cobalt par l'hydrazine sous l'effet de la température et de la pression autogène dans un autoclave (conditions hydrothermales).

Enfin, Wei *et al.* [33] ont réalisé une étude comparative entre la synthèse classique et une synthèse assistée par ultrasons. Grâce à l'énergie très élevée, libérée localement suite à l'éclatement des bulles créées par les radiations ultrasoniques dans le solvant, la cinétique de la réaction est fortement amplifiée. Cela a permis de réduire grandement la taille des particules jusqu'à une dizaine de nanomètres (Figure III.8c). Ces particules sont bien cristallisées ce qui leur permet de conserver une haute aimantation à saturation de l'ordre de  $210 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ .

Le tableau III.4 récapitule les principaux paramètres expérimentaux ainsi que quelques caractéristiques des particules obtenues par la réduction à l'hydrazine.

TABLEAU III.4 – Aperçu des résultats de la synthèse de nanoparticules de Fe–Co par réduction par l'hydrazine

| Précurseurs                            | T <sub>Synthèse</sub><br>(°C) | Surfactant | Fe/Co                            | Taille | M <sub>s</sub><br>(emu·g <sup>-1</sup> ) | Référence                   |
|--|-------------------------------|------------|----------------------------------|--------|--|-----------------------------|
| FeCl <sub>2</sub> ·4(H <sub>2</sub> O) | 80/                           | –          | 60/40                            | 100-   | 230                                      | Yan <i>et al.</i> [30]      |
| CoCl <sub>2</sub> ·6(H <sub>2</sub> O) | bain-marie                    |            |                                  | 200 μm |  |                             |
| FeSO <sub>4</sub> ·7(H <sub>2</sub> O) | 80/ bain                      | CTAB       | 80/20                            | 2-8 μm | 220                                      | Li <i>et al.</i> [34]       |
| CoCl <sub>2</sub> ·6(H <sub>2</sub> O) | d'huile                       |            |                                  |        |  |                             |
| FeCl <sub>2</sub> ·4(H <sub>2</sub> O) | 140/                          | –          | 49/51                            | 0.7-   | 214                                      | Rafique <i>et al.</i> [35]  |
| CoCl <sub>2</sub> ·6(H <sub>2</sub> O) | autoclave                     |            |                                  | 1 μm   |  |                             |
| FeSO <sub>4</sub> ·7(H <sub>2</sub> O) | 160/                          | –          | 50/50                            | 55 nm  | 148                                      | Xu <i>et al.</i> [32]       |
| CoCl <sub>2</sub> ·6(H <sub>2</sub> O) | autoclave                     |            |                                  |        |  |                             |
| FeCl <sub>2</sub> ·4(H <sub>2</sub> O) | 120/                          | –          | 47/52 +                          | 250 nm | 209                                      | Rafique <i>et al.</i> [31]  |
| CoCl <sub>2</sub> ·6(H <sub>2</sub> O) | autoclave                     |            | CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |        |  |                             |
| FeSO <sub>4</sub> ·7(H <sub>2</sub> O) | 78/                           | PEG-       | 57/43                            | 130 nm | 221                                      | Chokprasombat <i>et al.</i> |
| CoCl <sub>2</sub> ·6(H <sub>2</sub> O) | ultrason                      | 400        |                                  |        |  | [36]                        |
| FeSO <sub>4</sub> ·7(H <sub>2</sub> O) | 78/                           | PEG        | 55/45                            | 68 nm  | 212                                      | Wei <i>et al.</i> [37]      |
| CoCl <sub>2</sub> ·6(H <sub>2</sub> O) | ultrason                      |            |                                  |        |  |                             |
| FeSO <sub>4</sub> ·7(H <sub>2</sub> O) | 70/                           | –          | 59/41                            | 5-     | 211                                      | Wei <i>et al.</i> [33]      |
| CoCl <sub>2</sub> ·6(H <sub>2</sub> O) | ultrason                      |            |                                  | 12 nm  |  |                             |

### C) Réduction par les alcools (méthode polyol)

La réduction par des alcools, aussi appelée méthode polyol, est une méthode populaire pour la synthèse de nanoparticules de diverses tailles et morphologies. Sa simplicité de mise en œuvre, son rendement, sa reproductibilité ou encore son coût de procédé relativement bas en font une méthode privilégiée pour la production de nanoparticules à l'échelle industrielle.

L'utilisation des polyols présente de nombreux avantages. Tout d'abord, ils jouent à la fois le rôle de solvant, de réducteur, de stabilisant et, dans certains cas, d'agent complexant pour les cations métalliques. Aussi, grâce à leurs polarités élevées, ils sont capables de dissoudre

une grande variété de précurseurs tels que les sels métalliques ou encore les composés organométalliques. Enfin, ils possèdent un point d'ébullition assez élevé, permettant de travailler sur une large gamme de température.

Deux principaux polyols ressortent dans la littérature pour la synthèse de nanoparticules de Fe-Co : l'éthylène glycol (EG) pour la réduction des précurseurs sous forme de sels métalliques et le 1,2-hexadecanediol pour la réduction des précurseurs organométalliques (acetylacetonates de fer et de cobalt). Le tableau III.6 présente quelques caractéristiques des nanoparticules de Fe-Co synthétisées par la méthode polyol.

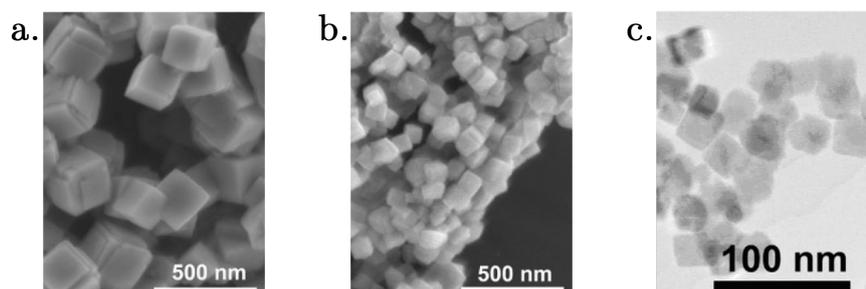


FIGURE III.9 – Micrographies de nanoparticules de Fe-Co synthétisées par Kodama *et al.* [38] en variant la concentration des précurseurs : a) 0,07, b) 0,03 et c) 0,015 mol·L<sup>-1</sup>

Plusieurs stratégies ont été reportées dans la littérature afin de contrôler la taille et la morphologie des particules de Fe-Co par la méthode polyol. Ainsi, des nanocubes de Fe-Co pur ont été synthétisés par Kodama *et al.* [38] via la réduction de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et du  $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  par l'EG en présence d'un excès de NaOH à 130 °C. Comme illustré sur la figure III.9, la diminution de la concentration des précurseurs de 0,07 mol·L<sup>-1</sup> à 0,015 mol·L<sup>-1</sup> permet de réduire la taille des particules de 300 nm jusqu'à 35 nm. Ces derniers présentent un haut degré de cristallinité et donc une aimantation à saturation élevée de l'ordre de 225 emu·g<sup>-1</sup>. En adaptant la méthode de Kodama *et al.* [38], Zamanpour *et al.* [39] ont réussi à produire plus de 2 g de nanoparticules de Fe-Co d'une trentaine de nanomètres en une seule synthèse.

L'injection des précurseurs métalliques (froids) dans une solution chaude est une autre stratégie largement utilisée pour réduire la taille des particules. Ainsi, Huba *et al.* [40] ont introduit les précurseurs de Fe et de Co dans une solution d'EG et de NaOH portée à 195 °C. Les particules synthétisées ont une taille de 100 nm soit nettement inférieure à celle obtenue par Kodama *et al.* [38] pour une même concentration (300 nm @ 0,07 mol·L<sup>-1</sup>). Cependant, cela a conduit à la formation de petites particules d'une vingtaine de nanomètres d'une phase

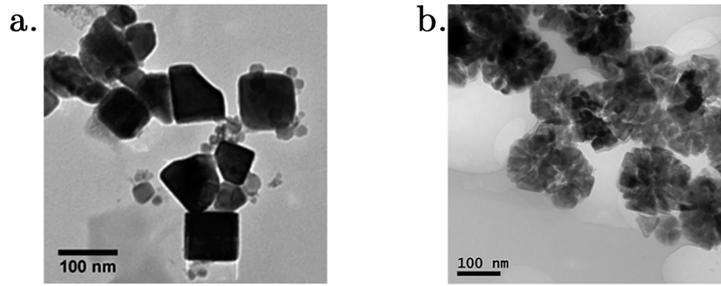


FIGURE III.10 – Images MET de nanoparticules de Fe-Co obtenues par injection à chaud (a) des précurseurs de Fe et Co dans une solution d'EG+NaOH [40] (b) des précurseurs de Fe et Co puis du NaOH dans de l'EG [41]

parasite d'oxyde de Fe, comme présenté sur la figure III.10a. En utilisant une procédure similaire, Karipoth *et al.* [41] ont réussi la synthèse d'une phase pure de Fe-Co en injectant également le NaOH à haute température. De cette manière, des particules quasi-sphériques et très poreuses d'un diamètre de 130 nm ont été obtenues III.10b.

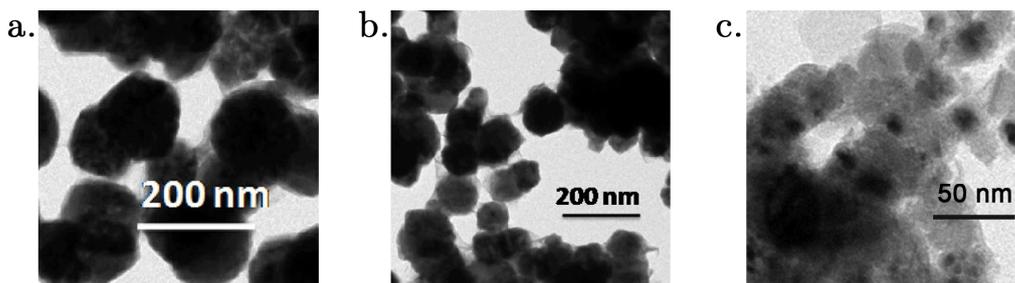


FIGURE III.11 – Images MET de nanoparticules de Fe-Co obtenues par injection à chaud (a) sans agent de nucléation (b) avec Cu et (c) avec Pt comme agents de nucléation [42]

D'autre part, afin d'améliorer le processus de nucléation dans les polyols et de réduire davantage la taille des particules, des agents de nucléation hétérogène tels que le Pt, Cu et Ag peuvent être utilisés. Par exemple, suivant une méthode d'injection à chaud, Ponraj *et al.* [42] ont réussi à réduire la taille de particules de 138 nm à 113 et 17 nm par l'introduction de complexes de Cu et de Pt respectivement. Néanmoins, cette réduction considérable de la taille est accompagnée d'une chute drastique de l'aimantation à saturation due à l'oxydation rapide des particules. Elle passe ainsi de  $176 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$  à  $56 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ .

TABLEAU III.5 – Aperçu des résultats de la synthèse de nanoparticules de Fe–Co par réduction par méthode polyol. (HI : Injection à chaud)

| Précurseurs  | $C_{\text{métal}}$<br>(mol·L <sup>-1</sup> ) | T <sub>Synth</sub><br>(°C) | Surfactant         | Agent<br>nucléant | Polyol                 | Fe/Co | Taille<br>(nm)   | M <sub>s</sub><br>(emu·g <sup>-1</sup> ) | Référence                       |
|--|--|----------------------------|--------------------|-------------------|------------------------|-------|------------------|--|---------------------------------|
| FeCl <sub>2</sub> ·4(H <sub>2</sub> O)<br>CoCl <sub>3</sub> ·6(H <sub>2</sub> O)   | 0.2  | 198                        | –                  | –                 | EG                     | 20/80 | 100-<br>150      | 150                                      | Viau <i>et al.</i> [43]         |
| FeCl <sub>2</sub> ·4(H <sub>2</sub> O)<br>Co(Ac) <sub>2</sub> ·4(H <sub>2</sub> O) | 0.01   | 130 /<br>N <sub>2</sub>    | PVP                | –                 | EG                     | 68/32 | 35               | 225                                      | Kodama <i>et al.</i> [38]       |
| FeCl <sub>2</sub> ·4(H <sub>2</sub> O)<br>Co(Ac) <sub>2</sub> ·4(H <sub>2</sub> O) | 0.07   | 200                        | –                  | –                 | EG                     | 50/50 | 30               | 221                                      | Zamanpour <i>et al.</i> [39]    |
| FeCl <sub>2</sub> ·4(H <sub>2</sub> O)<br>Co(Ac) <sub>2</sub> ·4(H <sub>2</sub> O) | 0.05   | 130                        | –                  | –                 | EG                     | 52/48 | 100-<br>150      | 197                                      | Park <i>et al.</i> [44]         |
| Fe(acac) <sub>3</sub><br>Co(acac) <sub>2</sub>                                     | –  | 300 /<br>Ar+H <sub>2</sub> | AO, TOP            | –                 | 1,2-<br>hexadecanediol | 60/40 | 10-<br>25        | 72                                       | Gandha <i>et al.</i> [45]       |
| Fe(acac) <sub>3</sub><br>Co(acac) <sub>2</sub>                                     | –  | 290 /<br>Ar                | AO,<br>TOP,<br>TEG | –                 | 1,2-<br>hexadecanediol | 50/50 | 19               | 100                                      | López-Ortega <i>et al.</i> [46] |
| Fe(acac) <sub>3</sub><br>Co(acac) <sub>2</sub>                                     | –  | 170 /<br>N <sub>2</sub>    | PVP                | –                 | 1,2-<br>dodecanediol   | 90/10 | 8                | –  | Wen <i>et al.</i> [47]          |
| FeCl <sub>2</sub> ·4(H <sub>2</sub> O)<br>Co(Ac) <sub>2</sub> ·4(H <sub>2</sub> O) | 0.05   | 195<br>(HI)                | –                  | –                 | EG                     | 75/25 | 20-<br>100       | 212                                      | Huba <i>et al.</i> [40]         |
| FeCl <sub>2</sub> ·4(H <sub>2</sub> O)<br>Co(Ac) <sub>2</sub> ·4(H <sub>2</sub> O) | 0.1  | 180<br>(HI)                | –                  | –                 | EG                     | 51/49 | 130              | 186                                      | Karipoth <i>et al.</i> [41]     |
| FeCl <sub>2</sub> ·4(H <sub>2</sub> O)<br>Co(Ac) <sub>2</sub> ·4(H <sub>2</sub> O) | –  | 180<br>(HI)                | –                  | –                 | EG                     | 50/50 | 130              | 186                                      | Karipoth <i>et al.</i> [48]     |
| FeCl <sub>2</sub> ·4(H <sub>2</sub> O)<br>Co(Ac) <sub>2</sub> ·4(H <sub>2</sub> O) | 0.05   | 130                        | PVP                | Ag                | EG                     | 70/30 | 150              | 190                                      | Cho <i>et al.</i> [49]          |
| FeCl <sub>2</sub> ·4(H <sub>2</sub> O)<br>Co(Ac) <sub>2</sub> ·4(H <sub>2</sub> O) | 0.1  | 190<br>(HI)                | –                  | Pt                | EG                     | 50/50 | 30               | 148                                      | Rajesh <i>et al.</i> [50]       |
| FeCl <sub>2</sub> ·4(H <sub>2</sub> O)<br>Co(Ac) <sub>2</sub> ·4(H <sub>2</sub> O) | 0.1  | 190<br>(HI)                | –                  | –<br>Cu<br>Pt     | EG                     | 50/50 | 138<br>113<br>17 | 176<br>140<br>56                         | Ponraj <i>et al.</i> [42]       |

### III.2.3 Bilan

A l'issu de cette étude bibliographique, les méthodes de type bottom-up s'avèrent les plus intéressantes pour la synthèse de nanoparticules de Fe-Co de taille ajustable.

Pour certaines de ces méthodes, bien que permettant d'atteindre des tailles de quelques nanomètres, elles conduisent à la formation de particules mal cristallisées ou encore à des structures inhomogènes telles que les cœur-coquille ou oignon. Une étape supplémentaire de traitement thermique est généralement requise pour améliorer les propriétés structurales et magnétiques, mais qui conduit inévitablement à leur agrégation.

D'autres méthodes permettent de produire des nanoparticules bien cristallisées ayant une aimantation à saturation équivalente à celle de l'alliage Fe-Co massif. Parmi celle-ci, la méthode polyol se démarque par sa facilité de mise en œuvre et par le grand nombre de paramètres permettant de contrôler finement la taille.

### III.3 Synthèse de nanoparticules Fe–Co par méthode polyol

#### III.3.1 Synthèse « référence » de nanoparticules Fe–Co

##### III.3.1.1 Protocole de synthèse

Le protocole de synthèse utilisé dans ce travail est basé sur les travaux de Kodama *et al.* [38] qui ont, pour la première fois, montré que le polyol agissait comme agent réducteur pour la synthèse de nanoparticules Fe–Co, plutôt que comme un simple milieu pour une réaction de dismutation [43, 51]. Ils ont réussi à synthétiser des nanoparticules Fe–Co de 300 nm et de différentes compositions via la réduction des chlorures de fer et d'acétates de cobalt par l'éthylène glycol à 130 °C pendant 1 h. Le rapport de  $[\text{OH}^-]/[\text{métal}]$ , un des facteurs clés pour la réduction des ions fer par l'éthylène glycol, est fixé à 40 : 1.

Dans ce présent travail, afin de synthétiser des particules de plus petite taille, les conditions de la synthèse développée par Kodama *et al.* [38] ont été optimisées. Dans un montage à reflux comprenant un ballon quadricol surmonté d'un réfrigérant et d'une sonde de température (Fig. III.12), un mélange stœchiométrique de chlorure de fer (II) tétrahydraté  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et d'acétate de cobalt hexahydraté  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$  sont dissous dans 100 mL d'éthylène glycol. La concentration totale des précurseurs métalliques est fixée à  $0,07 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . L'hydroxyde de sodium le NaOH en granulés est ensuite introduit avec un rapport de  $[\text{OH}^-]/[\text{métal}]$  égal à 29. L'ensemble est agité mécaniquement avec une vitesse de rotation de  $450 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$ . Ce mélange est ensuite chauffé sous reflux à une température de 170 °C pendant 10 min minutes avec une rampe de  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  sous une atmosphère d'argon. Après refroidissement, la poudre est séparée magnétiquement puis lavée plusieurs fois au méthanol puis à l'éthanol absolu. La poudre est finalement séchée dans un dessiccateur sous vide.

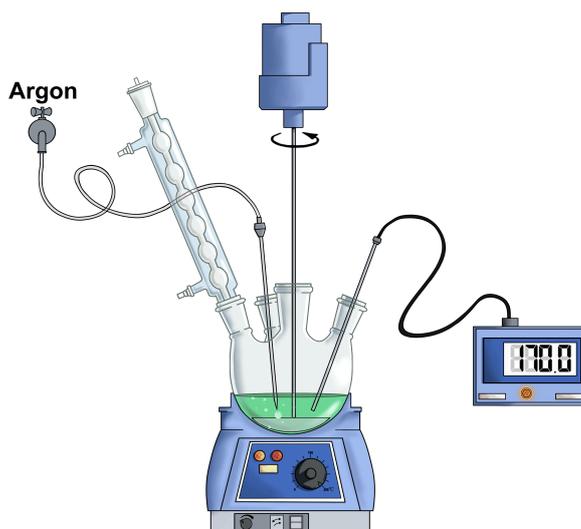


FIGURE III.12 – Schéma du montage expérimental utilisé pour la synthèse de nanoparticules Fe-Co en milieu polyol

### III.3.1.2 Etude par diffraction des rayons X

Afin de déterminer les propriétés structurales, la diffraction des rayons X a été effectuée sur la poudre ainsi synthétisée (figure III.13). Les quatre pics observés à  $2\theta = 52,7^\circ$ ;  $77,6^\circ$ ;  $100,1^\circ$  et  $124,2^\circ$  correspondent, respectivement, aux plans (1 1 0), (2 0 0), (2 1 1) et (2 2 0) caractéristiques de la structure cubique centrée de l'alliage Fe–Co. L'absence de pics supplémentaires indique la grande pureté de l'échantillon préparé, ce qui montre que la réduction des sels métalliques ainsi que la formation de l'alliage sont accomplies.

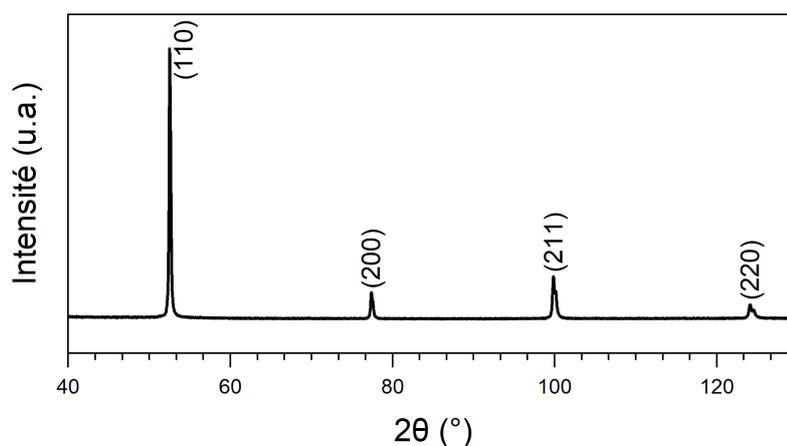


FIGURE III.13 – Diffractogramme des rayons X de la poudre de Fe–Co obtenue selon le protocole de synthèse de référence

Ce diffractogramme a été ensuite affiné par la méthode de Rietveld (III.14) afin de déterminer les paramètres de maille et la composition de l'alliage synthétisé. Cet affinement permet aussi d'accéder à des caractéristiques microstructurales telles que la taille moyenne des cristallites ou leur niveau de contrainte. Les principaux résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.6.

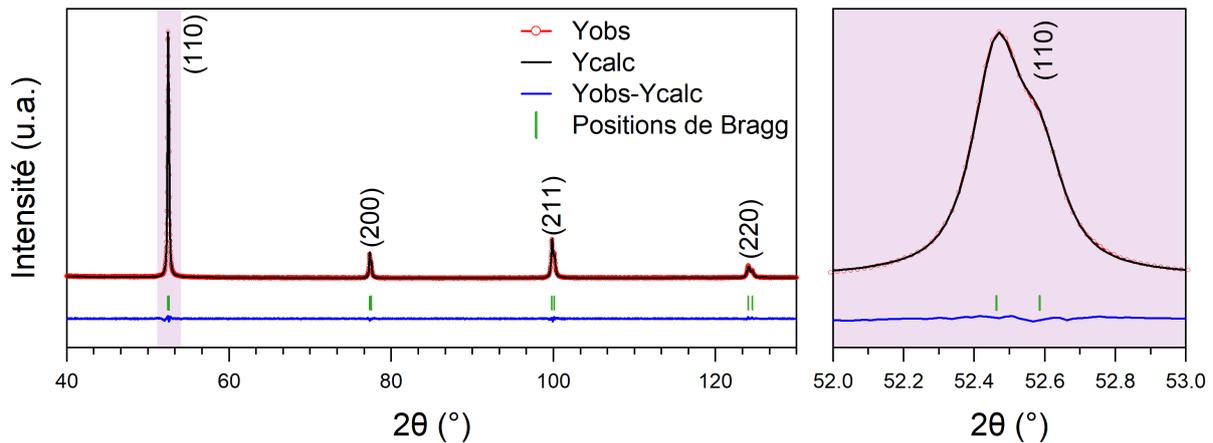


FIGURE III.14 – Diffractogramme des rayons X de la poudre Fe–Co obtenue selon le protocole de synthèse de référence, affiné par la méthode Rietveld

L'affinement de la structure confirme qu'il s'agit de la phase cubique centrée de groupe d'espace  $Im\text{-}3m$  avec un paramètre de maille  $a = 2,8654(5)\text{ \AA}$ . Cette valeur est comparable à celle obtenue par Karipoth *et al.* [48] pour une même teneur en cobalt. En outre, la composition calculée est très proche de la composition souhaitée, à savoir  $Fe_{65}Co_{35}$ . La taille moyenne des cristallites est estimée à 92 nm.

TABLEAU III.6 – Paramètres structuraux, paramètres microstructuraux et facteurs d'accord de l'affinement Rietveld des diffractogrammes des rayons X de la poudre Fe-Co obtenue selon le protocole de synthèse de référence

| Paramètres structuraux |                 | Composition (Fe/Co) |                     | Cristallites | Facteurs d'accords |             |                |      |
|------------------------|-----------------|---------------------|---------------------|--------------|--------------------|-------------|----------------|------|
| Système cristallin     | Groupe d'espace | a (Å)               | V (Å <sup>3</sup> ) | Initiale     | Calculée           | Taille (nm) | R <sub>B</sub> | χ    |
| Cubique                | Im-3m           | 2,8654(5)           | 23,528              | 65/35        | 64/36              | 92          | 2,16           | 1,40 |

### III.3.1.3 Etude par microscopie électronique

La morphologie et la taille des nanoparticules synthétisées ont été analysées par microscopie électronique. La distribution de taille est obtenue par une étude statistique sur un échantillon de 200 particules issues de différents clichés à l'aide du logiciel *ImageJ*. La taille est mesurée sur l'arête d'un cube.

Les images de **MEB**, présentées sur la figure III.15, révèlent des nanoparticules de morphologie cubique légèrement agglomérées. En effet, en enlevant le polyol qui exerçait un effet chélatant lors du lavage, l'agglomération des particules par interactions magnétostatiques est inévitable [52]. La taille des particules est comprise entre 70 et 130 nm avec une moyenne de  $97 \pm 12$  nm et est relativement monodisperse. L'indice de polydispersité (PI), calculé comme étant l'écart-type de la distribution en taille divisé par sa valeur moyenne, vaut 12 %.

Les conditions de synthèse choisies permettent donc d'obtenir des nanoparticules deux à trois fois plus petites que celles synthétisées à 130 °C pendant une heure [38, 53].

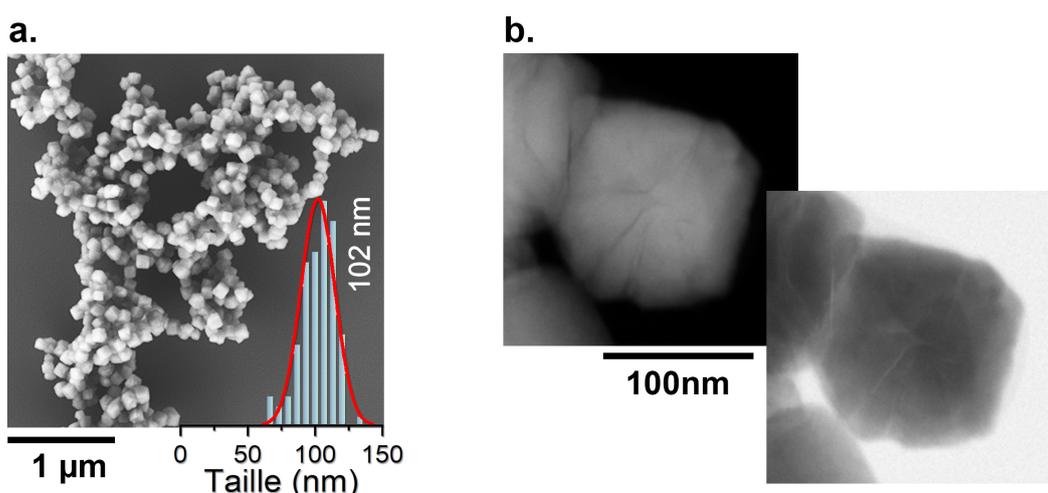


FIGURE III.15 – (a) Image MEB et distribution lognormale en taille des nanoparticules, (b) Images MET en champ clair et champ sombre

Une analyse plus fine de la morphologie de ces nanoparticules a été réalisée par microscopie électronique en transmission. L'image **microscopie électronique en transmission (MET)** à fort grossissement, présentée sur la figure III.15b, révèle des nanocubes de nature légèrement poreuse. Des nanostructures Fe–Co de 130 nm de taille et de nature très poreuse ont été obtenues par Karipoth *et al.* [48] par la méthode polyol en injectant les précurseurs métalliques dans de l'éthylène glycol préchauffé à 180 °C. Cette porosité est due à la température de synthèse élevée qui entraîne une croissance rapide des particules.

Par ailleurs, la nature chimique des particules a été confirmée par une analyse élémentaire par microsonde EDS (figure III.16). Les cartographies du Fer (rouge) et du cobalt (bleu) montrent une distribution homogène de ces éléments au sein des particules. Quant à l'oxygène (vert), il forme un film très fin autour des particules. Étant non détecté par diffraction des rayons X, il provient probablement de résidus d'éthylène glycol qui protège les particules de l'oxydation.

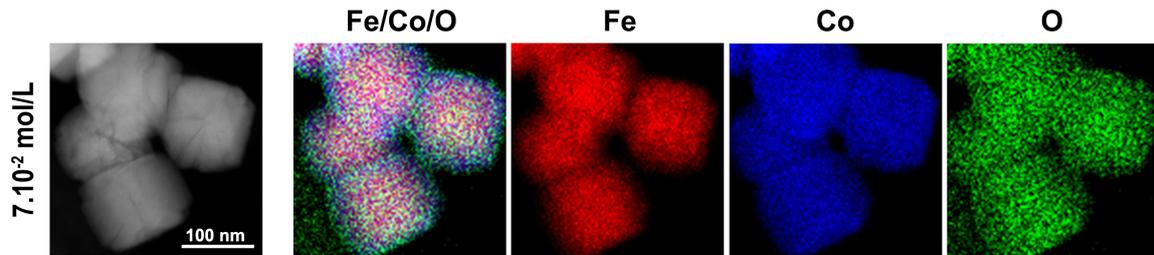


FIGURE III.16 – Image MET des nanoparticules de Fe–Co de la synthèse « référence » et cartographies STEM-EDS de Fe, Co et O

### III.3.1.4 Étude par spectrométrie Mössbauer

Afin de corroborer les résultats obtenus par diffraction des rayons X, un spectre Mössbauer a été mesuré avec une source de  $^{57}\text{Co}$  en géométrie de transmission classique à température ambiante. La figure III.17 présente le spectre Mössbauer expérimental obtenu et son ajustement.

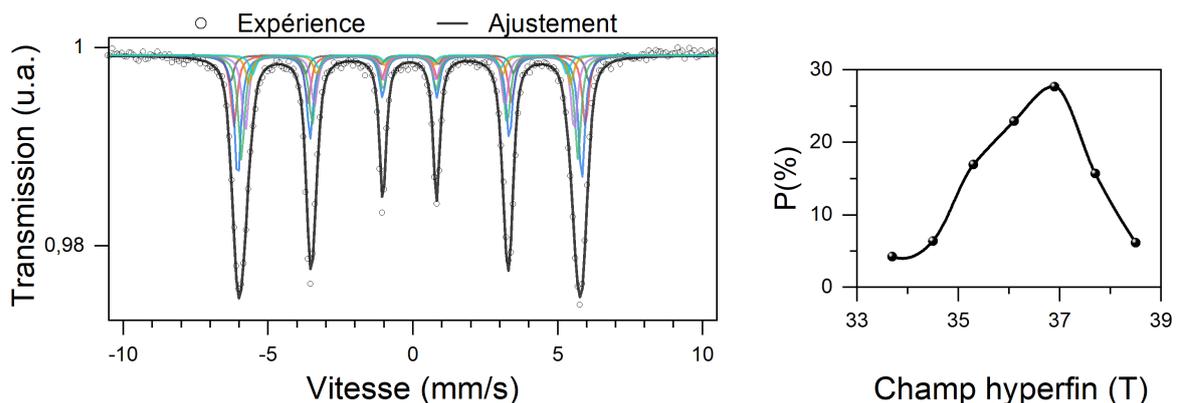


FIGURE III.17 – Spectre Mössbauer de la poudre de Fe–Co de la synthèse « référence » et distribution des champs hyperfins correspondante

Le spectre obtenu est composé d'un sextuplet à raies larges caractéristique d'un comportement ferromagnétique. Conformément aux résultats par diffraction des rayons X, aucune

signature d'une phase parasite n'est observée. L'ajustement de ce spectre expérimental a été réalisé par une distribution de sextuplets magnétiques.

Le déplacement isomérique moyen obtenu ( $0,03(6) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) est très faible ce qui confirme le caractère métallique du fer. Comme le montre la distribution présentée sur la figure III.17, les champs hyperfins varient de 33,7 à 38,5 T avec une moyenne de 36,4 T. Ces valeurs sont typiques de l'alliage Fe–Co.

Les valeurs moyennes du déplacement isomérique et du champ hyperfin obtenues sont similaires à celles observées par Kodama *et al.* [38] pour une teneur en cobalt de 35 % [5]. Ces résultats corroborent ceux obtenus par affinement Rietveld des diagrammes de diffraction, confirmant la formation de l'alliage avec la composition souhaitée.

### III.3.1.5 Étude par magnétométrie SQUID

Les propriétés magnétiques de la poudre synthétisée ont été analysées par magnétométrie SQUID. Le cycle d'hystérésis magnétique a été mesuré à température ambiante avec un champ maximal de 30 kOe.

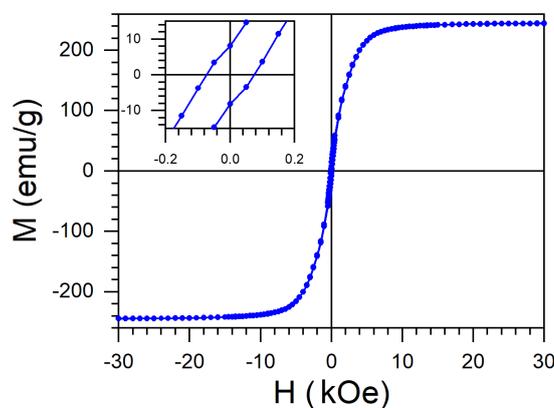


FIGURE III.18 – Cycle d'hystérésis de la synthèse « référence »

Le cycle d'hystérésis obtenu (Fig. III.18) est étroit, typique d'un matériaux magnétique doux, avec une coercivité de 75 Oe comparable à celle d'un alliage massif [50]. L'aimantation à saturation obtenue est de  $244 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ . Elle est équivalente à la valeur d'aimantation la plus élevée rapportée dans la littérature pour l'alliage Fe–Co massif avec 30 % de Co, à savoir  $245 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$  [2]. En outre, une aimantation similaire a été observée, pour des nanoparticules de 200 nm de taille, par Park *et al.* [44] via la méthode polyol à 130 °C. Cependant, une durée de synthèse de 2 heures était nécessaire.

## Bilan de la synthèse

Les conditions de synthèse adoptées ont permis l'élaboration de la phase Fe-Co pure avec une composition chimique qui correspond au rapport fer/cobalt introduit en début de réaction. Les nanoparticules obtenues ont une forme cubique et une taille moyenne de 100 nm. Leur aimantation à saturation est similaire de celle d'un alliage Fe-Co massif de composition similaire. Bien que ces particules soient deux fois plus petites que celles obtenues par la méthode polyol à des températures plus basses, elles restent largement au-dessus de la taille requise pour une application dans des aimants nanocomposites. Dans cette optique, plusieurs stratégies ont été adoptées telles que l'utilisation de surfactants, l'injection des précurseurs métalliques à haute température ou encore l'utilisation d'agents de nucléation.

### III.3.2 Réduction de la taille des nanoparticules Fe-Co

Suite à la réduction des ions métalliques en solution par l'éthylène glycol, la formation des nanoparticules à partir des atomes générés implique deux étapes clés : la formation de germes d'une taille critique (la nucléation) et la croissance de ces germes pour développer les nanoparticules (croissance). Le contrôle de la cinétique de ces deux étapes définit l'état final des particules : leur taille, leur forme et leur dispersion en taille.

Dans ce travail l'impact de trois paramètres agissant directement sur la nucléation et/ou la croissance a été étudié : la concentration en précurseurs métalliques, l'utilisation d'agents surfactants et la nucléation hétérogène.

#### III.3.2.1 Effet des surfactants

Un surfactant, ou agent de surface, est une molécule amphiphile constituée typiquement d'une tête polaire et d'une queue non-polaire. Cette dernière est composée d'une chaîne d'hydrocarbures qui interagit avec le milieu environnant, tandis que la tête, possédant des groupes fonctionnels avec des atomes donneurs d'électrons tels que N, O, P et S, interagit avec les atomes ou ions métalliques.

Au cours de la synthèse des nanomatériaux, l'utilisation de surfactants permet, non seulement de stabiliser les particules en solution en empêchant leur agglomération, mais aussi de contrôler leur taille. En effet, grâce à leur capacité de se lier à la surface des nanocristaux, les surfactants ralentissent la vitesse de croissance de ces derniers, entraînant ainsi la formation de particules de tailles plus petites [54, 55].

Dans cette optique, l'effet de trois surfactants : l'acide oléique, l'oléylamine et le SDS sur la morphologie des nanoparticules Fe-Co a été étudié. Dans chaque cas, quatre synthèses ont été réalisées en variant la concentration du surfactant dans le milieu réactionnel (1, 5, 10 et 20 mmol·L<sup>-1</sup>) suivant le même protocole de synthèse établi précédemment (§III.3.1.1). Les échantillons obtenus ont été systématiquement analysés par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage. Le tableau III.7 regroupe les principaux résultats obtenus.

TABLEAU III.7 – Récapitulatif des propriétés structurales et microstructurales des poudres synthétisées en présence des différents surfactants

| Echantillon   |   | Diffraction X |                     |                             | MEB         |        |
|---------------|---|---------------|---------------------|-----------------------------|-------------|--------|
| Surfactant    | Concentration en surfactant (mmol·L <sup>-1</sup> ) | a (Å)         | V (Å <sup>3</sup> ) | Taille de cristallites (nm) | Taille (nm) | PI (%) |
| Acide oléique | 1   | 2,8658(2)     | 23,537              | 91                          | 98          | 19     |
|               | 5   | 2,8653(3)     | 23,525              | 86                          | 95          | 19     |
|               | 10  | 2,8654(8)     | 23,528              | 79                          | 89          | 16     |
|               | 20  | 2,8656(7)     | 23,528              | 80                          | 83          | 18     |
| SDS           | 1   | 2,8655(4)     | 23,530              | 82                          | 95          | 16     |
|               | 5   | 2,8658(1)     | 23,536              | 77                          | 100         | 15     |
|               | 10  | 2,8654(2)     | 23,527              | 91                          | 100         | 18     |
|               | 20  | 2,8662(3)     | 23,557              | 122                         | 120         | 24     |
| Oléylamine    | 1   | 2,8660(3)     | 23,542              | 100                         | 101         | 14     |
|               | 5   | 2,8661(6)     | 23,545              | 102                         | 101         | 19     |
|               | 10  | 2,8664(4)     | 23,552              | 116                         | 130         | 16     |
|               | 20  | 2,8664(1)     | 23,551              | 158                         | 160         | 17     |

### Acide oléique

L'acide oléique est un acide gras à longue chaîne alkyle. Grâce à son groupement carboxylique, il peut se lier à la surface des atomes et des particules métalliques par des liaisons covalentes (chimisorption) [56, 57]. Pour cela il a été largement utilisé, seul ou en mélange avec d'autres surfactants, dans la synthèse de nanoparticules magnétiques de taille ajustable [58, 59]. Cependant, les synthèses réalisées dans ce travail avec différentes concentra-

tions d'acide oléique, allant de de 1 à 20 mmol·L<sup>-1</sup>, ne montrent aucun changement significatif que ce soit au niveau de la taille ou de la forme des particules Fe-Co. Des essais supplémentaires impliquant des quantités plus importantes d'acide oléique sont nécessaires pour confirmer ou infirmer son efficacité avec le même protocole de synthèse.

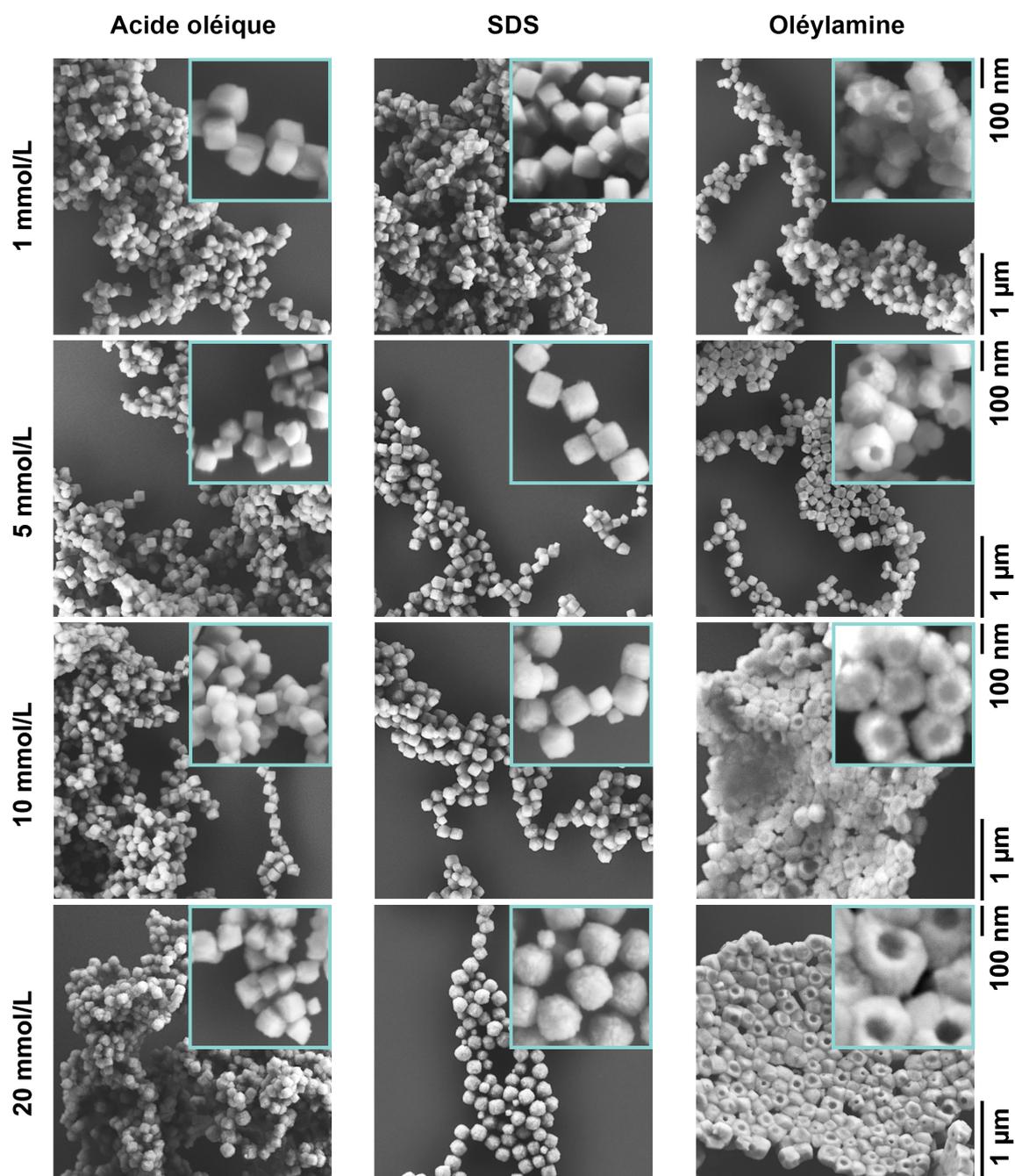


FIGURE III.19 – Images MEB des poudres synthétisées en présence de différentes concentrations d'acide oléique, de SDS et d'oleylamine

#### SDS

Le SDS est un tensioactif sulfaté qui fournit une stabilisation électrostatique aux nanoparticules [60]. Pour une concentration de  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  de SDS dans la solution, les images MEB (Fig. III.19) montrent des nanoparticules cubiques d'une taille moyenne de 95 nm légèrement agglomérées, similaires à celles obtenues sans surfactant. Ainsi, une faible quantité de SDS ne semble pas avoir d'effet sur les particules Fe-Co. A partir d'une concentration de  $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , les nanoparticules adoptent des formes de plus en plus arrondies avec une nette amélioration de l'agglomération. La taille des nanoparticules est également influencée par ce surfactant. En effet, en augmentant la quantité de SDS, la taille moyenne ainsi que l'indice de polydispersité augmentent significativement. Ils passent de 97 nm et 12 % sans surfactant à 120 nm et 24 % avec une concentration de  $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  de SDS. Une tendance similaire a été observée en présence d'un excès de TOP [61] ou encore d'acide oléique [62, 63].

#### Oléylamine

L'oléylamine est une amine primaire à longue chaîne. Selon les conditions de la réaction, elle peut agir comme solvant, comme surfactant et dans certains cas comme agent réducteur faible. Grâce à son affinité avec les métaux, elle a été largement utilisée pour stabiliser ou encore contrôler la taille et la forme des nanoparticules magnétiques [64–68]. Par exemple, Klekotka *et al.* [69] ont étudié l'influence de l'oléylamine, parmi d'autres surfactants, sur la morphologie des nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  synthétisées via la réduction du  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  par le 1,2-hexadecanediol. Ils ont démontré que l'oléylamine permet de contrôler finement la taille des particules en variant sa concentration.

L'oléylamine a été ajoutée dans le milieu réactionnel suivant le protocole élaboré pour la synthèse « référence ». En première observation, les images MEB (Fig. III.19) révèlent des nanoparticules de forme cubique creuse pour toutes les concentrations en surfactant. Ce caractère « creux » n'ayant jamais été observé auparavant, est certainement dû à la présence de l'oléylamine.

D'autres formes similaires ont été rapportées dans la littérature [70, 71]. Par exemple, des nanoparallélépipèdes creux de Co ont été synthétisés par Nam *et al.* [70] à partir de nanoparticules solides de CoO via la réduction à l'oléylamine à  $270^\circ\text{C}$ . Le vide de forme sphérique a été expliqué par une diffusion rapide des oxydes suivie d'une élimination sous forme de CO lors de la réduction du  $\text{Co}^{2+}$  en Co induite par l'oxydation de l'oléylamine.

D'autre part, l'ajout de faible concentration d'oléylamine ( $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) ne semble pas

affecter la dispersion des nanoparticules. En effet, comme le montrent les images MEB (Fig. III.19), les particules sont légèrement agglomérées de la même façon qu'en l'absence de surfactant. En ce qui concerne l'influence sur la taille des particules, l'augmentation de la quantité d'oléylamine tend à l'accroître jusqu'à environ 150 nm pour la plus forte concentration.

En augmentant la concentration à  $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , un assemblage de nanoparticules ordonné est observé (super réseau). Cet ordre s'accroît avec des concentrations plus élevées en surfactant, formant une structure micrométrique en feuillets. Des tendances similaires ont été rapportées dans la littérature pour des nanoparticules de nickel synthétisées en présence d'oléylamine [72].

### Bilan sur l'effet des surfactants

L'acide oléique, aux concentrations utilisées, ne semble avoir aucune influence sur la morphologie des particules.

L'augmentation de la concentration du SDS provoque une augmentation de la taille et de la dispersion des particules. Ces dernières, cubiques en l'absence de surfactant, sont moins agglomérées et davantage arrondies quand la concentration de SDS augmente.

L'oléylamine modifie la morphologie des particules : celles-ci deviennent creuses, avec des tailles qui augmentent avec la concentration en oléylamine.

### III.3.2.2 Effet de la concentration en précurseurs

Pour des conditions de synthèse données, la vitesse de nucléation dépend de la sursaturation et donc de la concentration initiale en précurseurs. Un contrôle de la taille des particules est donc possible via la modulation de la quantité de matière présente dans le milieu réactionnel [73]. Plusieurs études ont montré qu'une augmentation de la concentration en précurseurs pouvait entraîner une augmentation [74-76] comme une diminution de la taille des particules [59, 77].

Ainsi, différentes synthèses ont été réalisées en diminuant la concentration des précurseurs métalliques de  $7 \times 10^{-2}$  à  $1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Les poudres obtenues ont été analysées, dans un premier temps, par la diffraction des rayons X.

Les diffractogrammes des rayons X enregistrés, présentés sur la figure III.20, montrent uniquement les pics caractéristiques de la phase cubique centrée Fe-Co pour toutes les concentrations utilisées. Cependant, un décalage des pics de diffractions vers les grands angles est

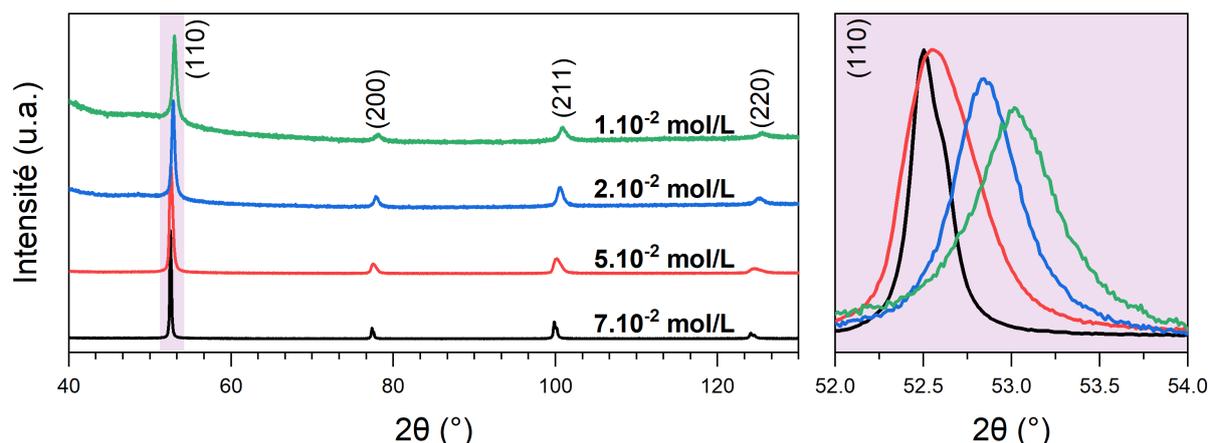


FIGURE III.20 – Diffractogrammes des rayons X des poudres synthétisées avec différentes concentrations en précurseurs métalliques

observé lorsque la concentration en précurseurs métalliques diminue. Par exemple, la position du pic (1 1 0) présente un décalage de  $0,5^\circ$  entre les concentrations  $7 \times 10^{-2}$  et  $1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Cette translation traduit une diminution du paramètre de maille qui peut s'expliquer par un changement dans la composition de la phase Fe-Co. Un élargissement des pics est également constaté, ce qui reflète reflétant une diminution de la taille des cristallites.

L'affinement Rietveld de ces diffractogrammes a permis de quantifier ces évolutions. Les résultats ainsi obtenus sont regroupés dans le tableau III.8.

TABLEAU III.8 – Récapitulatif des affinements Rietveld des synthèses réalisées avec différentes concentrations en précurseurs métalliques

| Concentration en précurseurs                     | Paramètres microstructuraux |                             | Facteurs d'accords |        |
|--|-----------------------------|-----------------------------|--------------------|--------|
|  | a (Å)                       | Taille de cristallites (nm) | $R_b$              | $\chi$ |
| $7 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ | 2,8654(5)                   | 102                         | 2,16               | 1,40   |
| $5 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ | 2,8628(9)                   | 54,3                        | 1,68               | 1,35   |
| $2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ | 2,8543(9)                   | 26,7                        | 2,27               | 1,13   |
| $1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ | 2,8492(9)                   | 24,7                        | 1,88               | 1,12   |

En réduisant la concentration des précurseurs de  $7 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à  $1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , le paramètre de maille passe de 2,8654 à 2,8492 Å. Cette diminution implique un alliage moins riche en fer, car le rayon atomique du cobalt est plus petit que celui du fer. Les ajustements Rietveld montrent, comme supposé précédemment, une nette diminution de la taille

moyenne des cristallites passant de 92 nm pour une concentration de  $7 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à 24 nm pour  $1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Les échantillons ont été ensuite analysés par microscopie électronique, les images MEB et MET ainsi que les distributions de tailles mesurées sont présentées sur la figure III.21.

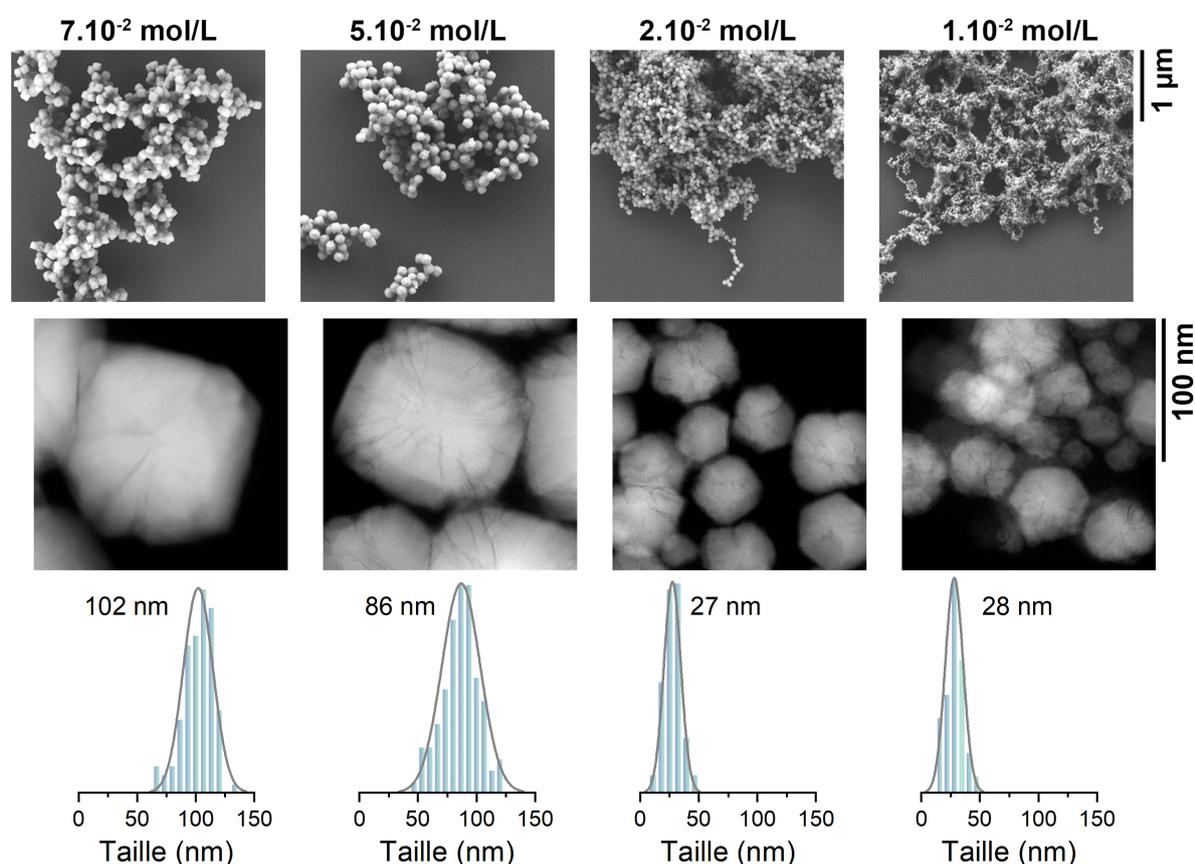


FIGURE III.21 – Images MEB et MET et diagrammes de distribution de taille associés, pour les poudres synthétisées avec différentes concentrations en précurseurs métalliques

L'étude morphologique par microscopie électronique révèle une diminution considérable de la taille des particules avec la réduction de la concentration en précurseurs. La taille moyenne mesurée passe de 102 nm pour une concentration de  $7 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à 27 nm pour une concentration de  $2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Cependant, cette diminution s'accompagne d'une polydispersité plus élevée (12 % et 25 %, respectivement). Par ailleurs, la diminution de la concentration au-delà de  $2 \times 10^{-2}$  ne permet pas de réduire davantage la taille des particules. Ces valeurs mesurées sont cohérentes avec les tailles de cristallites estimées par diffraction des rayons X.

La baisse de taille observée avec la diminution de la concentration en précurseurs peut

s'expliquer par une concentration en monomères (espèce de croissance) plus faible dans le milieu réactionnel. En effet, au fur et à mesure que la concentration en précurseurs diminue, la constante de diffusion augmente en raison d'un transfert de masse moindre dans le milieu réactionnel. Ainsi, la croissance des nucléi est limitée par la diffusion et par conséquent les particules formées sont plus petites.

L'observation de ces particules par MET, montre également un léger changement de la forme en fonction de la concentration des précurseurs. A fortes concentrations, les particules gardent une forme cubique et pour les concentrations plus faibles, un mélange de particules cubiques et cuboctaédriques est observé. Ces cuboctaèdres correspondent à un stade précoce de la croissance des nanoparticules de FeCo primaires en nanocubes [78].

Afin de confirmer ces résultats, la spectrométrie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  a été employée. Les spectres correspondants aux différentes concentrations en précurseurs sont présentés sur la figure III.22.

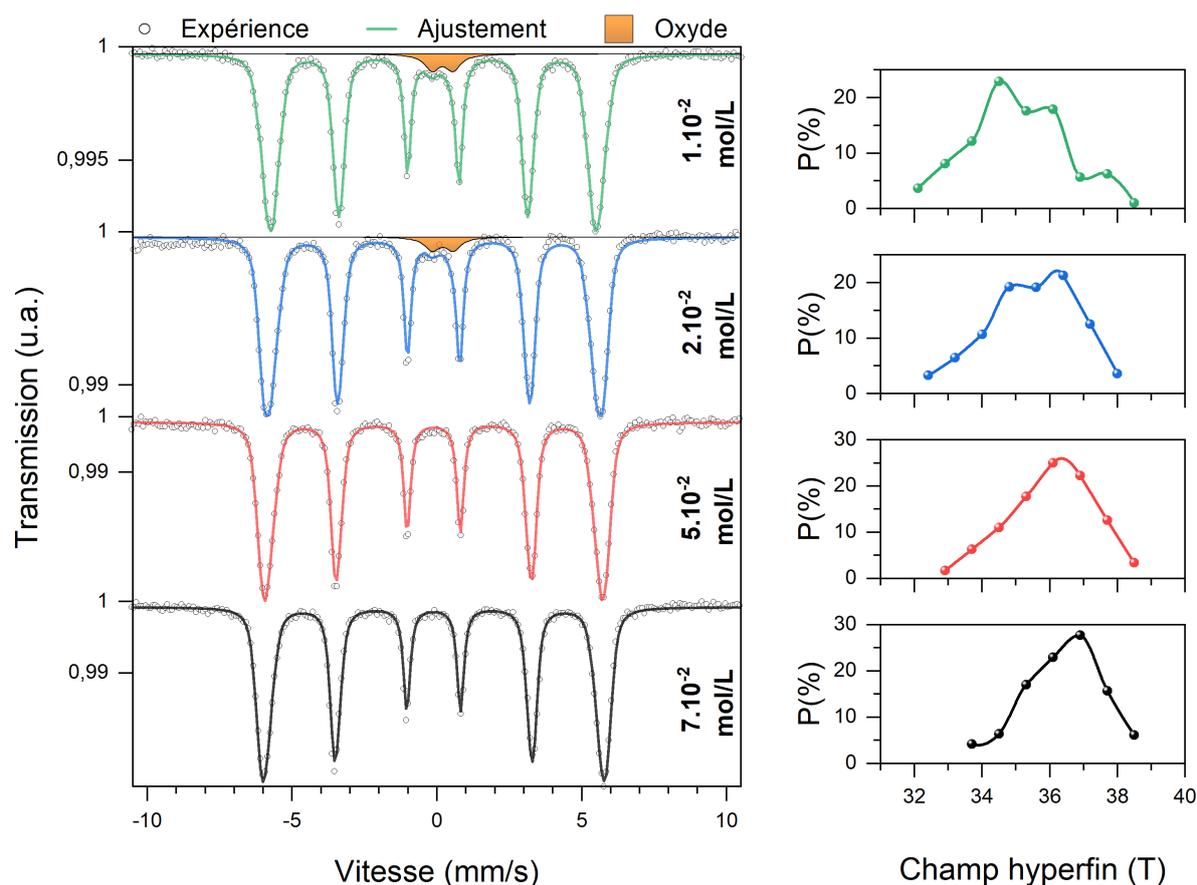


FIGURE III.22 – Spectres Mössbauer des poudres synthétisées avec différentes concentrations en précurseurs métalliques et distributions de champs hyperfins correspondantes

Chaque spectre se présente sous la forme d'un sextuplet à raies larges. Pour les deux plus faibles concentrations, correspondant aux plus petites particules, la présence d'une contribution centrale est notée. Les sextuplets sont attribués à la phase Fe-Co et sont ajustés à l'aide d'une distribution de sextuplets de manière similaire à celle décrite dans le paragraphe §III.3.1.4. Les distributions de champ hyperfin sont présentées sur la figure III.22, à la droite du spectre correspondant. Elles montrent une diminution de la valeur moyenne du champ hyperfin de 36,5 T pour une concentration de  $7 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à 35,0 T pour une concentration de  $1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Cette diminution est en accord avec la diminution du paramètre de maille, liée à la variation de la composition, observée par diffraction des rayons X. De plus, avec la réduction de la concentration en précurseurs, un élargissement de la distribution, qui se traduit par un élargissement des raies sur le spectre, est constaté. Cela est attribué à un effet de désordre probablement lié à une disparité plus importante dans la composition des particules.

La contribution au centre des spectres correspondants aux échantillons avec des faibles concentrations en précurseurs ( $2 \times 10^{-2}$  et  $1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) a été ajustée par un doublet. L'ajustement de ce doublet révèle une valeur du déplacement isomérique de  $0,34(6) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , typique du fer dans l'état d'oxydation (+III). Ce doublet représente une aire relative d'environ 5 % et peut être attribué à une couche d'oxyde à la surface des particules. En effet, à cause de leur surface spécifique importante, les nanoparticules sont d'autant plus sujettes à l'oxydation que leur taille est petite. Cette oxydation se produisant en surface et sur une épaisseur de quelques nanomètres, sa détection par la diffraction des rayons X n'est pas évidente.

Les résultats des ajustements des spectres Mössbauer sont présentés dans le tableau III.9.

TABLEAU III.9 – Résultats des ajustements des spectres Mössbauer en fonction de la concentration en précurseurs métalliques

| Concentration                                    | Fe-Co    |  |                         |   | Oxyde    |  |                         |                                      |
|--|----------|--|-------------------------|---|----------|--|-------------------------|--------------------------------------|
|  | Aire (%) | $\delta$ ( $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) | $B_{hf}$ (T) $\pm 0,02$ | $2\epsilon$ ( $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) | Aire (%) | $\delta$ ( $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) | $B_{hf}$ (T) $\pm 0,02$ | SQ ( $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) |
| $7 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ | 100      | 0,03(6)                                    | 36,4                    | 0,00(2)                                       | –        | –  | –                       | –                                    |
| $5 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ | 100      | 0,03(8)                                    | 36,0                    | 0,00  | –        | –  | –                       | –                                    |
| $2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ | 96       | 0,03(4)                                    | 35,5                    | 0,00(1)                                       | 4        | 0,34(6)                                    | 0                       | 0,90                                 |
| $1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ | 95       | 0,02(6)                                    | 35,0                    | 0,00(1)                                       | 5        | 0,34(6)                                    | 0                       | 0,90                                 |

Afin d'étudier l'effet de la taille des nanoparticules et de leur état de surface sur les propriétés magnétiques, des mesures de cycle d'hystérésis ont été réalisées par magnétométrie SQUID. Ces mesures sont présentées sur la figure III.23.

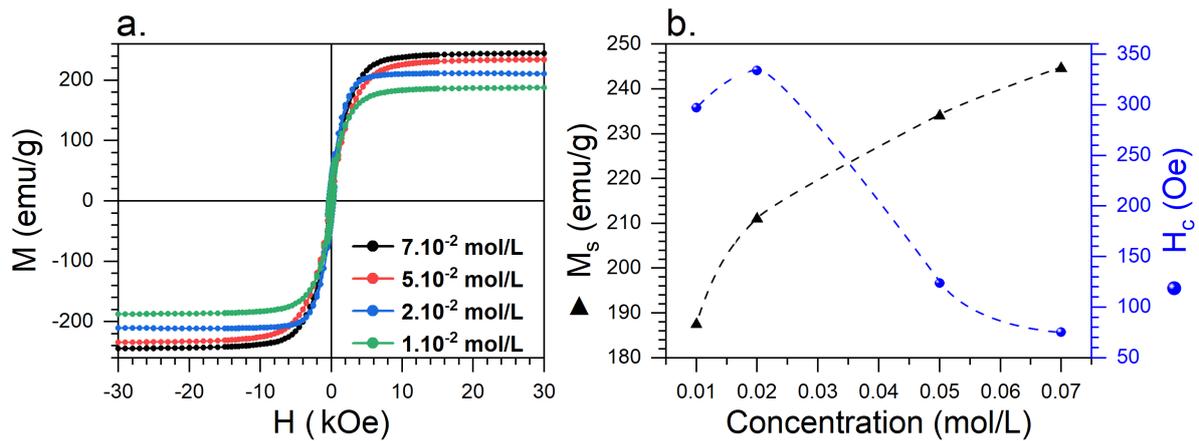


FIGURE III.23 – (a) Cycles d’hystérésis et (b) variation de l’aimantation à saturation et du champ coercitif en fonction de la concentration en précurseurs

Les cycles d’hystérésis des différents échantillons sont étroits et saturent à partir d’un champ appliqué de 10 kOe. L’évolution de l’aimantation à saturation et celle du champ coercitif en fonction de la concentration des précurseurs sont présentées sur la figure III.23b. En diminuant la concentration, et par conséquent la taille des particules, l’aimantation à saturation décroît. Elle passe de  $244 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$  pour une concentration de  $7 \times 10^{-2} \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  à  $187 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$  pour une concentration de  $1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Cette diminution est attribuée d’une part à une composition moins riche en fer (mise en évidence précédemment) et d’autre part, à un effet de désordre des moments magnétiques à la surface (conduisant à un désalignement des spins de type « spin canting » [79, 80]) lié à la diminution de la taille. Pour les concentrations les plus faibles, la présence d’oxyde contribue également à cette diminution de l’aimantation. L’aimantation à saturation la plus faible enregistrée, de l’ordre de  $187 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ , reste toutefois nettement supérieure aux valeurs obtenues avec des particules de taille comparable par Rajesh *et al.* [50] via la méthode polyol ( $148 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ ) et par Shokuhfar *et al.* [27] via la réduction aux borohydrures ( $78 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

D’autre part, une augmentation considérable de la valeur du champ coercitif en diminuant la concentration est constatée. Un maximum de 334 Oe est mesuré pour une concentration en précurseur de  $2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Cette valeur est une fois et demi supérieure à la valeur maximale théorique pour un alliage Fe–Co massif (210 Oe [50]). Cette tendance est liée principalement à la diminution de la taille des nanoparticules qui approche la taille critique des monodomains magnétiques, à savoir 50 nm [48, 81].

### Bilan sur l'influence de la concentration des précurseurs

La réduction de la concentration des précurseurs métalliques semble de prime abord être une méthode efficace pour la réduction de la taille des particules. Cependant, une limite d'une trentaine de nanomètres semble être atteinte avec une concentration de  $2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Par ailleurs, en diminuant la concentration en précurseurs, la composition initiale n'a pas été conservée, entraînant une baisse des propriétés magnétiques. Enfin, la quantité du produit final s'en trouve grandement réduite également.

#### III.3.2.3 Effet de la nucléation hétérogène

La nucléation hétérogène est un moyen efficace pour contrôler la taille des particules. Elle consiste à utiliser des germes, introduits dans le milieu réactionnel ou générés in-situ, qui agissent comme agents de nucléation pour les particules métalliques, court-circuitant ainsi la nucléation homogène. Le principe général de cette méthode repose sur la croissance des particules à des concentrations inférieures à la sursaturation puisque la barrière énergétique liée à la nucléation hétérogène est inférieure à celle de la nucléation homogène [82, 83]. Par conséquent, la taille des particules peut être modulée par le nombre de germes introduit dans le milieu réactionnel. Les agents de nucléation les plus fréquemment utilisés sont le Pd, le Pt et le Ru en raison de leurs propriétés catalytiques.

Dans ce travail, le ruthénium a été utilisé comme agent nucléant sous forme de chlorures anhydres ( $\text{RuCl}_3$ ). Différentes synthèses ont été réalisées avec des concentrations de  $\text{RuCl}_3$  variant de  $5 \times 10^{-4}$  à  $1 \times 10^{-2} \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  en suivant le protocole décrit dans la partie §III.3.1.1. L'agent de nucléation a été introduit dans le milieu réactionnel au début de la synthèse. Les poudres récupérées après lavage ont été d'abord analysées par diffraction des rayons X. Les diagrammes obtenus sont présentés sur la figure III.24.

Quelle que soit la concentration en  $\text{RuCl}_3$ , seuls les pics de diffraction correspondant à la phase Fe-Co sont présents. Contrairement aux résultats précédents, aucun décalage des pics n'est constaté ce qui indique que la composition initiale est cette fois-ci conservée. Un élargissement significatif des pics de diffraction est également observé avec l'augmentation de la concentration en agent nucléant, traduisant une diminution de la taille des cristallites. Ces observations sont confirmées par l'affinement des diffractogrammes par la méthode de Rietveld. Les résultats sont compilés dans le tableau III.10.

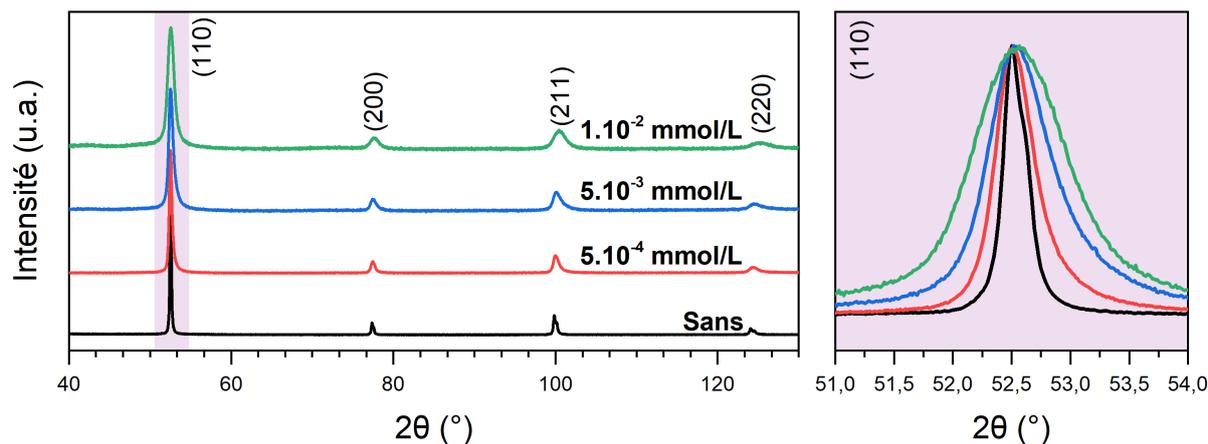


FIGURE III.24 – Diffractogrammes des rayons X des poudres synthétisées avec différentes concentrations en  $\text{RuCl}_3$

D'après ces résultats, la taille des cristallites est très dépendante de la quantité de germes introduite. En effet, une taille de cristallite estimée à une quinzaine de nanomètre est obtenue par l'ajout de  $1 \times 10^{-2} \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{RuCl}_3$ , contre 102 nm dans le cas de la nucléation homogène.

TABLEAU III.10 – Récapitulatif des affinements Rietveld des synthèses réalisées pour différentes concentrations en  $\text{RuCl}_3$

| Concentration en $\text{RuCl}_3$                  | Paramètres microstructuraux |                             | Facteurs d'accords |        |
|---|-----------------------------|-----------------------------|--------------------|--------|
|   | a (Å)                       | Taille de cristallites (nm) | $R_b$              | $\chi$ |
| Sans  | 2,8654(5)                   | 102                         | 2,16               | 1,40   |
| $5 \times 10^{-4} \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ | 2,8629(9)                   | 45                          | 9,10               | 1,58   |
| $5 \times 10^{-3} \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ | 2,8641(2)                   | 22                          | 2,36               | 1,37   |
| $1 \times 10^{-2} \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ | 2,8608(2)                   | 15                          | 1,82               | 1,30   |

Les clichés de microscopie électronique de ces échantillons, présentés sur la figure III.25, montrent effectivement une nette diminution de la taille des particules en augmentant la quantité de l'agent nucléant. Pour des concentrations en  $\text{RuCl}_3$  de  $5 \times 10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-3}$  et  $1 \times 10^{-2} \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , les tailles moyennes mesurées sont de  $53 \pm 9 \text{ nm}$ ,  $21 \pm 5 \text{ nm}$  et  $10 \pm 2 \text{ nm}$  respectivement. Les dispersions en taille observées restent quant à elles comparables.

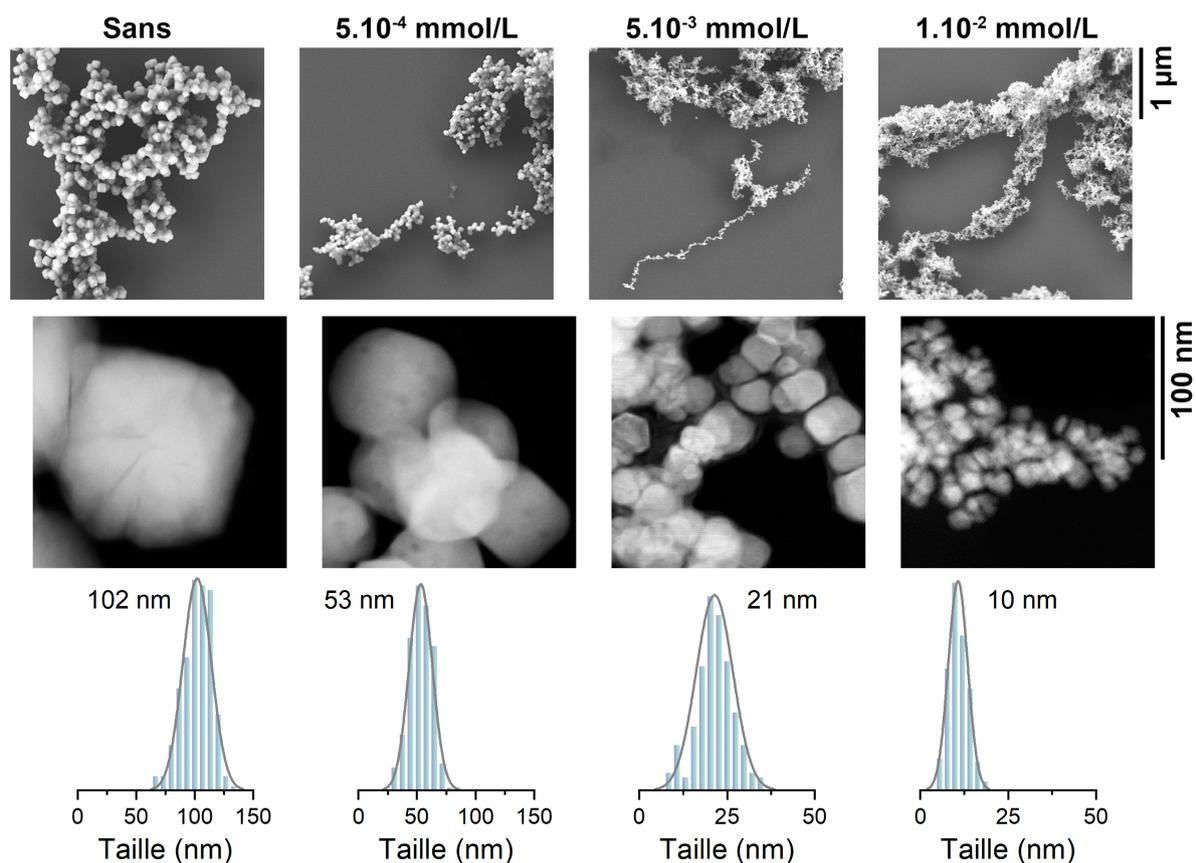


FIGURE III.25 – Images MEB et MET et diagrammes de distribution de taille associés, des poudres synthétisées avec différentes concentrations en  $\text{RuCl}_3$

La taille des particules synthétisée avec une concentration  $1 \times 10^{-2} \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{RuCl}_3$  est nettement inférieure à celle obtenue par Cho *et al.* [49] via la méthode polyol classique à  $130^\circ\text{C}$  en présence d'Ag comme agent nucléant ( $\approx 100 \text{ nm}$ ). Des germes de Cu et de Pt ont aussi été utilisés par Ponraj *et al.* [42] suivant un protocole d'injection à chaud. Les particules obtenues présentent des tailles moyennes de  $113 \text{ nm}$  et  $17 \text{ nm}$  respectivement.

Les images MET révèlent des particules de forme pseudocubique pour l'ensemble des concentrations en  $\text{RuCl}_3$  utilisées. Cette morphologie est probablement attribuée à la tendance des atomes de Fe et de Co à atteindre respectivement des formes cubiques et sphériques pendant la croissance en présence des germes de Ru [48]. Il est également à noter que les particules semblent beaucoup moins poreuses que celles obtenues par nucléation homogène. L'étude de l'échantillon synthétisé avec  $1 \times 10^{-2} \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{RuCl}_3$  par MET haute résolution révèle des particules de nature monocristalline bien cristallisées, à la différence des particules de  $17 \text{ nm}$  obtenues par Ponraj *et al.* [42] avec du Pt.

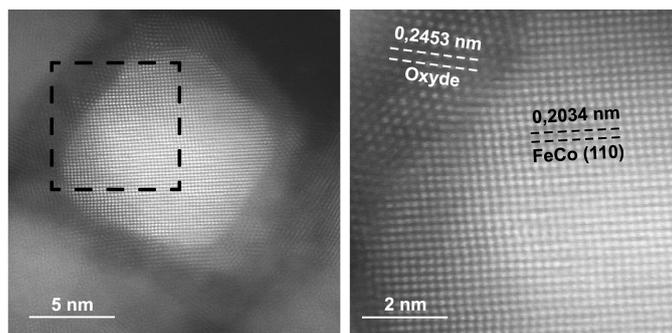


FIGURE III.26 – Image MET haute-résolution d’une particule de Fe-Co synthétisée en présence  $1 \times 10^{-2} \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{RuCl}_3$

A partir de l’image HRTEM présentée sur la figure III.26, les franges du réseau peuvent être clairement distinguées. La distance mesurée entre ces franges (0,2034 nm) correspond à la distance inter-réticulaire entre les plans (110) du Fe–Co. Une couche de 1 à 2 nm d’épaisseur d’un composé bien cristallisé, probablement due à l’oxydation des particules suite à leur exposition à l’air, est également observée.

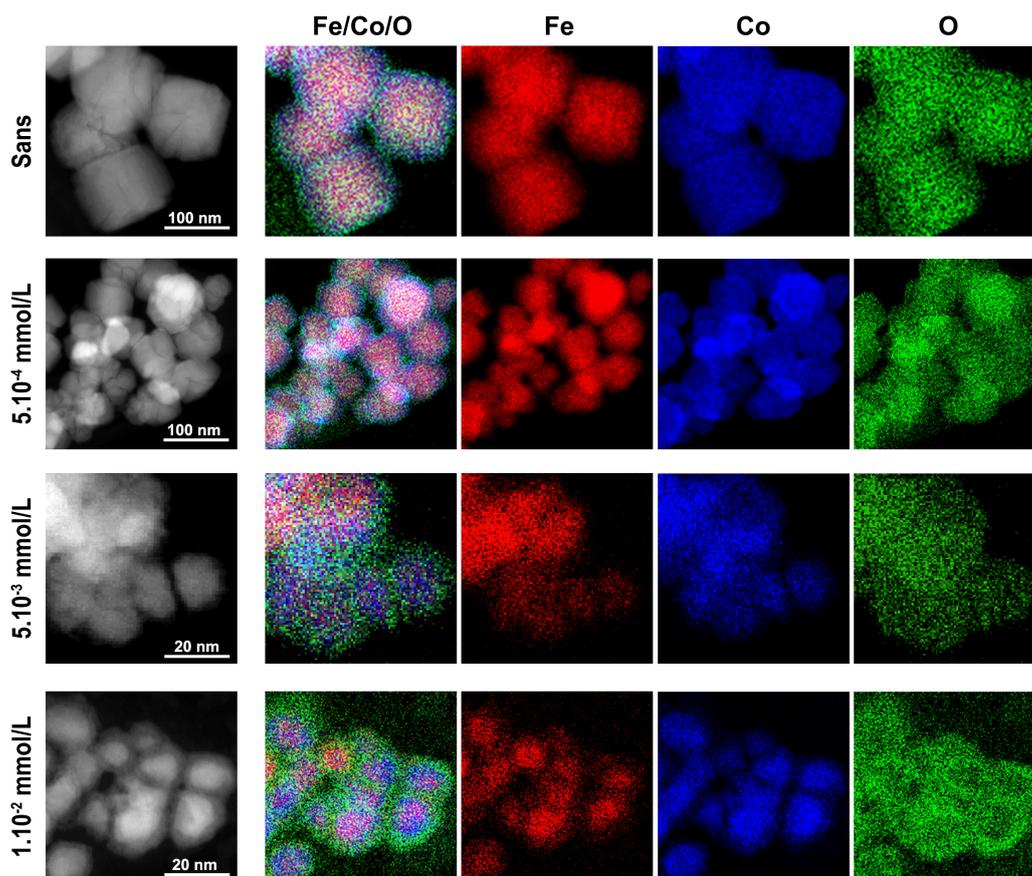


FIGURE III.27 – Images MET des nanoparticules synthétisées pour différentes concentrations en  $\text{RuCl}_3$  et cartographies STEM-EDS de Fe, Co et O correspondantes

L'analyse élémentaire par STEM-EDS (Fig. III.27) montre une distribution uniforme du fer et du cobalt au sein de chaque particule pour les échantillons avec une faible concentration en agent nucléant. Pour une concentration de  $1 \times 10^{-2} \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , cette distribution semble légèrement moins homogène, des particules riches en fer et d'autres plus riches en cobalt sont observées. La couche d'oxyde, observée précédemment sur les images MET, est d'autant plus marquée que la taille des particules est petite à cause de leur surface spécifique importante.

Les spectres Mössbauer de ces échantillons sont présentés sur la figure III.28. Ces spectres ont été ajustés de manière similaire à ceux présentés jusqu'à maintenant et les résultats de ces ajustements sont récapitulés dans le tableau III.11.

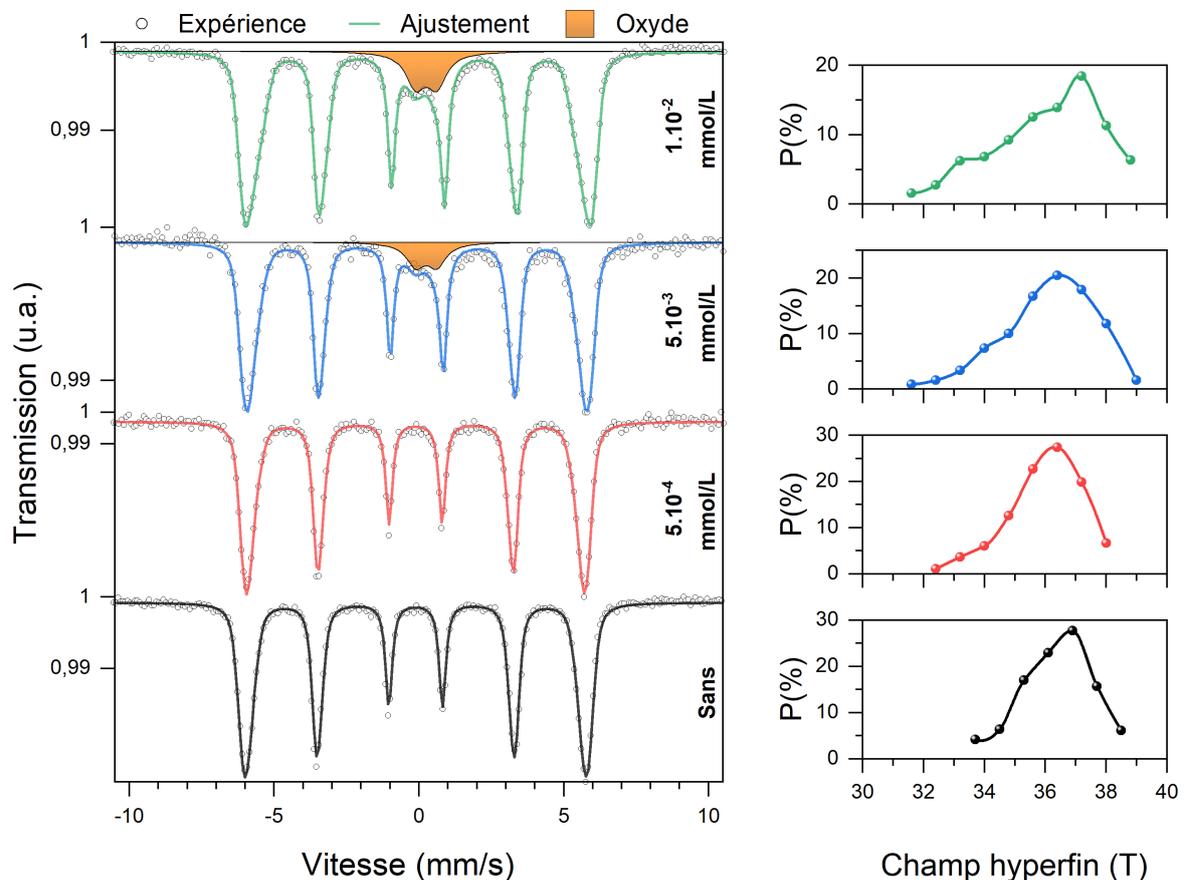


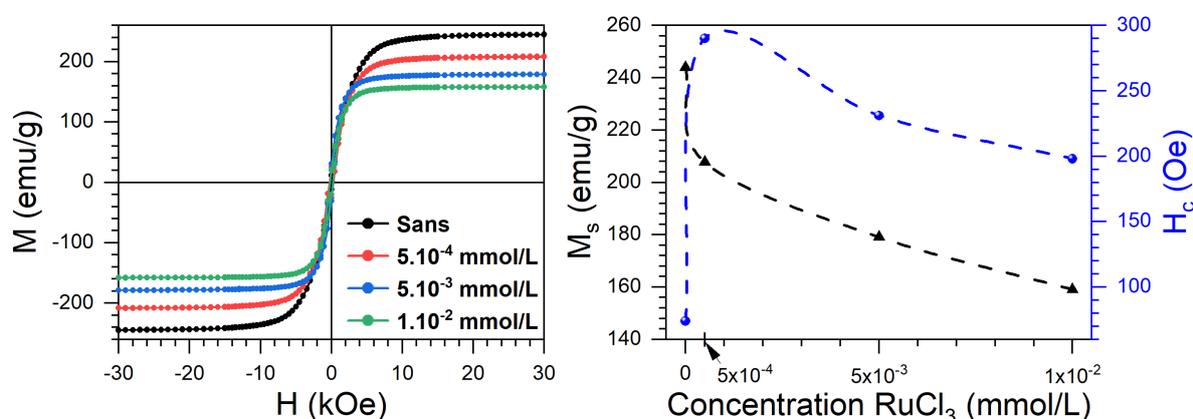
FIGURE III.28 – Spectres Mössbauer des poudres synthétisées avec différentes concentrations en RuCl<sub>3</sub> et distributions de champs hyperfins correspondantes

Quelle que soit la concentration en RuCl<sub>3</sub>, les valeurs moyennes du champ hyperfin et du déplacement isomérique restent proches des valeurs mesurées sans agent de nucléation, confirmant une conservation de la composition initiale, à savoir Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub>.

TABLEAU III.11 – Résultats des ajustements des spectres Mössbauer en fonction de la concentration en  $\text{RuCl}_3$ 

| Concentration en $\text{RuCl}_3$                  | Fe-Co    |  |                         |   | Oxyde    |  |                         |                                      |
|---|----------|--|-------------------------|---|----------|--|-------------------------|--------------------------------------|
|   | Aire (%) | $\delta$ ( $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) | $B_{hf}$ (T) $\pm 0,02$ | $2\epsilon$ ( $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) | Aire (%) | $\delta$ ( $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) | $B_{hf}$ (T) $\pm 0,02$ | SQ ( $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) |
| 0   | 100      | 0,03(6)                                    | 36,4                    | 0,00(2)                                       | –        | –  | –                       | –                                    |
| $5 \times 10^{-4} \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ | 100      | 0,03(3)                                    | 36,0                    | 0,00(1)                                       | –        | –  | –                       | –                                    |
| $5 \times 10^{-3} \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ | 91       | 0,03(4)                                    | 36,1                    | 0,00(1)                                       | 9        | 0,34(6)                                    | 0                       | 0,82(7)                              |
| $1 \times 10^{-2} \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ | 89       | 0,03(1)                                    | 36,1                    | 0,00(1)                                       | 11       | 0,34(6)                                    | 0                       | 0,82(4)                              |

La présence de l'agent nucléant conduit à un élargissement des pics des sextuplets vers l'intérieur, ce qui se traduit par une distribution de champ hyperfin asymétrique. Cet effet est d'autant plus marqué que les particules sont petites et peut être attribué à un début de relaxation superparamagnétique des nanoparticules Fe-Co. Les spectres correspondants aux concentrations  $5 \times 10^{-3}$  et  $1 \times 10^{-2} \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{RuCl}_3$  présentent des doublets centraux de 9 % et 11 % d'aires relatives respectives. Ils sont attribués à la couche d'oxyde superficielle observée précédemment par MET.


 FIGURE III.29 – (a) Cycles d'hystérésis et (b) variation de l'aimantation à saturation et du champ coercitif en fonction de la concentration en  $\text{RuCl}_3$ 

L'effet de la réduction importante de la taille des particules, induite par l'utilisation du  $\text{RuCl}_3$ , et celui de la couche d'oxyde observée pour certains échantillons sur les propriétés magnétiques, ont été étudiés par magnétométrie SQUID. Les cycles d'hystérésis enregistrés sont présentés sur la figure III.29a. La figure III.29b présente l'évolution de l'aimantation à saturation et celle du champ coercitif en fonction de la concentration en  $\text{RuCl}_3$ .

En augmentant la concentration en  $\text{RuCl}_3$ , ce qui signifie la réduction de la taille des particules, l'aimantation à saturation diminue. Elle passe de  $244 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$  sans agent de nucléation à  $159 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$  pour une concentration de  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{RuCl}_3$ , soit une taille moyenne de 10 nm. Cette chute a pour origine le désordre des moments magnétiques à la surface des particules [79, 80], qui s'accroît en diminuant la taille, et la présence d'une fraction d'oxyde superparamagnétique non-négligeable pour les deux derniers échantillons. Malgré cette diminution, l'aimantation à saturation mesurée pour les particules de 10 nm demeure plus élevée que celle obtenue par Ponraj *et al.* [42] pour des particules de 17 nm synthétisées par injection à chaud, à savoir  $56 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ . Cette différence significative est sans doute liée à une meilleure cristallinité des échantillons synthétisés suivant le protocole adopté dans ce travail.

En outre, une coercivité de l'ordre de 290 Oe est mesurée pour l'échantillon synthétisé avec une concentration en  $\text{RuCl}_3$  de  $5 \times 10^{-4} \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , soit une taille moyenne de particules de 53 nm. Cette valeur est quatre fois supérieure à celle obtenue pour des particules de 100 nm par nucléation homogène. Cette augmentation de la coercivité est liée à la taille des nanoparticules qui est de l'ordre de la taille des monodomains magnétiques, à savoir 50 nm [48, 81]. Pour des concentrations plus élevées en  $\text{RuCl}_3$ , la taille des particules diminue davantage et s'approche de la taille critique de superparamagnétisme entraînant une légère diminution du champ coercitif.

### **Bilan sur l'effet de la nucléation hétérogène**

La nucléation hétérogène semble être un excellent moyen pour contrôler finement la taille des particules synthétisées en contrôlant simplement la concentration de l'agent nucléant. Comparé aux autres agents de nucléation utilisés dans la littérature, le ruthénium permet d'obtenir des nanoparticules de tailles bien plus petites tout en étant bien cristallisées et avec des propriétés magnétiques intéressantes.

## III.4 Conclusion

La formation de nanoparticules Fe-Co via la méthode polyol implique trois étapes : la réduction des sels métalliques, la formation de germes d'une taille critique (la nucléation) et la croissance de ces germes pour développer des nanoparticules (la croissance). Ces deux dernières étapes sont déterminantes de l'état des nanoparticules, c'est-à-dire de leurs formes, tailles ou encore de leurs distributions de tailles. Il est donc primordial de les contrôler au mieux afin de synthétiser des nanoparticules de tailles ajustables. A ceci s'ajoute une difficulté supplémentaire qui est la formation de l'alliage avec une composition contrôlée.

Dans la première partie du chapitre, une optimisation des paramètres de synthèse a été réalisée afin d'obtenir une phase pure Fe-Co avec une composition  $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ . L'éthylène glycol a été utilisé à la fois comme réducteur et solvant. Malgré son potentiel de réduction plus faible que celui du fer, l'ajustement des paramètres de réaction comme la température, le pH et la durée de synthèse ont permis d'obtenir une phase pure Fe-Co avec la composition souhaitée. La taille moyenne des particules ainsi synthétisées est de l'ordre de 100 nm avec une aimantation à saturation proche de celle du massif.

Dans la seconde partie, plusieurs stratégies permettant de jouer sur les vitesses de nucléation et de croissance ont été explorées dans le but de réduire la taille des particules Fe-Co à partir du protocole établi. Les premières tentatives se sont portées sur l'utilisation de surfactants, qui permettent de ralentir la croissance des particules et donc théoriquement d'en réduire leur taille. Trois surfactants différents ont été utilisés : l'acide oléique, le SDS et l'oléylamine. Cependant, aucun ne semble efficace pour réduire la taille des particules Fe-Co dans les conditions synthèses établies.

La réduction de la concentration en précurseurs métalliques est une deuxième stratégie qui permet de limiter la croissance des particules. Cette méthode a permis de réduire la taille des particules jusqu'à une limite d'une trentaine de nanomètres. Cependant, le contrôle de la composition de l'alliage s'avère difficile. De plus, les quantités de matières récupérées pour les plus faibles concentrations (quelques milligrammes) rendent cette méthode peu intéressante.

Finalement, la nucléation hétérogène a été choisie comme dernière stratégie. Elle consiste à introduire des germes d'un métal noble dans le milieu réactionnel, fournissant ainsi des sites préférentiels pour la croissance des particules Fe-Co. L'agent nucléant employé dans ce travail est le ruthénium sous la forme de chlorures anhydres ( $\text{RuCl}_3$ ). Cette méthode a permis de moduler avec succès la taille des particules par le simple contrôle de la quantité de ruthé-

nium introduite. Ainsi, des nanoparticules monocristallines, d'une taille moyenne de 10 nm ont pu être synthétisées. De parts leur bonne cristallinité, ces nanoparticules possèdent des propriétés magnétiques intéressantes en comparaison à celles de tailles similaires obtenues via d'autres méthodes de synthèse [17, 23, 42, 45].

Enfin, la réduction de la taille des nanoparticules Fe-Co au-delà de 30 nm [22, 84], quelle que soit la stratégie adoptée, conduit systématiquement à la formation d'une couche d'oxyde dès leur exposition à l'air. Cependant, cette couche d'oxyde présente toutefois des avantages tels que la prévention d'une oxydation des particules en profondeur, la biocompatibilité [85] ou encore la possibilité de fonctionnaliser facilement leur surface [86, 87].

## III.5 Références

- [1] E. CLEMENTI, D. L. RAIMONDI et W. P. REINHARDT : *The Journal of Chemical Physics*, 47(4):1300–1307, août 1967.
- [2] R. S. SUNDAR et S. C. DEEVI : *International Materials Reviews*, 50(3):157–192, juin 2005.
- [3] R. A. RECK et D. L. FRY : *Physical Review*, 184(2):492–495, août 1969.
- [4] V.-T. TRAN, C.-C. FU et K. LI : *Computational Materials Science*, 172:109344, février 2020.
- [5] C. E. JOHNSON, M. S. RIDOUT et T. E. CRANSHAW : *Proceedings of the Physical Society*, 81(6):1079–1090, jun 1963.
- [6] V. A. BAUTIN, S. A. GUDOSHNIKOV, A. G. SEFERYAN et N. A. USOV : *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 30(5):1281–1286, dec 2016.
- [7] A. BEHVANDI, H. SHOKROLLAHI, B. CHITSAZAN et M. GHAFARI : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(24):3932–3937, dec 2010.
- [8] P. SIRVENT, E. BERGANZA, A. M. ARAGÓN, A. BOLLERO, A. MOURE, M. GARCÍA-HERNÁNDEZ, P. MARÍN, J. F. FERNÁNDEZ et A. QUESADA : *Journal of Applied Physics*, 115(17):17B505, may 2014.
- [9] S. AZZAZA, S. ALLEG, H. MOUMENI, A. R. NEMAMCHA, J. L. REHSPRINGER et J. M. GRENECHE : *Journal of Physics : Condensed Matter*, 18(31):7257–7272, jul 2006.
- [10] S. BERGHEUL, H. TAFAT et M. AZZAZ : *Journal of Materials Engineering and Performance*, 15(3):349–351, juin 2006.
- [11] Y. D. KIM, J. Y. CHUNG, J. KIM et H. JEON : *Materials Science and Engineering : A*, 291(1-2):17–21, octobre 2000.
- [12] A. ZELENÁKOVÁ, D. OLEKŠÁKOVÁ, J. DEGMOVÁ, J. KOVÁČ, P. KOLLÁR, M. KUSÝ et P. SOVÁK : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 316(2):e519–e522, septembre 2007.
- [13] H. F. LI et R. V. RAMANUJAN : *Journal of Electronic Materials*, 33(11):1289–1297, nov 2004.
- [14] R. BEZ, K. ZEHANI, A. BOUTAHAR, A. ELAMIRI, E. HLIL, H. LASSRI, J. MOSCOVICI, N. MLIKI et L. BESSAIS : *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, octobre 2015.
- [15] C. DESVAUX, F. DUMESTRE, C. AMIENS, M. RESPAUD, P. LECANTE, E. SNOECK, P. FEJES, P. RENAUD et B. CHAUDRET : *Journal of Materials Chemistry*, 19(20):3268, 2009.
- [16] C. DESVAUX, C. AMIENS, P. FEJES, P. RENAUD, M. RESPAUD, P. LECANTE, E. SNOECK et B. CHAUDRET : *Nature Materials*, 4(10):750–753, sep 2005.
- [17] V. TZITZIOS, G. BASINA, D. NIARCHOS, Wanfeng LI et G. HADJIPANAYIS : *Journal of Applied Physics*, 109(7):07A313, avril 2011.
- [18] T. OGAWA, H. TAKANO, H. KURA et M. TAKAHASHI : *Journal of Applied Physics*, 111(7):07B533, apr 2012.
- [19] C. DESVAUX, P. LECANTE, M. RESPAUD et B. CHAUDRET : *J. Mater. Chem.*, 20(1):103–109, 2010.
- [20] C. WANG, S. PENG, L.-M. LACROIX et S. SUN : *Nano Research*, 2(5):380–385, mai 2009.

- [21] C. W. KIM, Y. H. KIM, H. G. CHA, D. K. LEE et Y. S. KANG : *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6(11):3417–3421, nov 2006.
- [22] B. Y., Y. WU, X. LI et R. YU : *Nanomaterials*, 8(3):154, mar 2018.
- [23] S. B. DALAVI, M. M. RAJA et R. N. PANDA : *New Journal of Chemistry*, 39(12):9641–9649, 2015.
- [24] J. H., L. HE, Y. LENG, W. ZHANG, X. LI, C. CHEN et Y. LIU : *Nanotechnology*, 18(41):415603, sep 2007.
- [25] M. HESANI, A. YAZDANI, B. Abedi RAVAN et M. GHAZANFARI : *Solid State Communications*, 150 (13-14):594–597, apr 2010.
- [26] S. J. SHIN, Y. H. KIM, C. W. KIM, H. G. CHA, Y. J. KIM et Y. S. KANG : *Current Applied Physics*, 7 (4):404–408, may 2007.
- [27] A. SHOKUH FAR, S. S. S. AFGHAHI et S : *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014:1–10, 2014.
- [28] B. KANDAPALLIL, R. E. COLBORN, P. J. BONITATIBUS et F. JOHNSON : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 378:535–538, mars 2015.
- [29] L. BAI, Y. OUYANG, J. SONG, Z. XU, W. LIU, J. HU, Y. WANG et F. YUAN : *Materials*, 12(9):1497, may 2019.
- [30] S.J. YAN, L. ZHEN, C.Y. XU, J.T. JIANG, W.Z. SHAO et J.K. TANG : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323(5):515–520, mar 2011.
- [31] M. Y. RAFIQUE, L. PAN, M. Z. IQBAL, Q. JAVED, H. QIU, R., M.H. FAROOQ et Z. GUO : *Journal of Alloys and Compounds*, 550:423–430, feb 2013.
- [32] C. XU, Y. WANG, H. CHEN, D. NIE et Y. LIU : *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 25(4):1965–1969, feb 2014.
- [33] X.-W. WEI, K.-L. WU, G.-X. ZHU, Y.-J. LIU, W. SHI, X.-Z. LI, L.-L. RONG, L. CHEN et F.-H. WU : *Journal of Alloys and Compounds*, 539:21–25, octobre 2012.
- [34] X. LI, B. YANG, X. YANG, Y. CAO et R. YU : *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 29 (2):417–422, nov 2015.
- [35] M. Y. RAFIQUE, L. PAN, M. Z. IQBAL, Q. JAVED, H. QIU, M. H. FAROOQ, G. ZHENGANG et M. Azhar IQBAL : *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 5(7):791–794, jul 2013.
- [36] K. CHOKPRASOMBAT, P. HARDING, S. PINITSOONTORN et S. MAENSIRI : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 369:228–233, nov 2014.
- [37] X.-W. WEI, G.-X. ZHU, Y.-J. LIU, Y.-H. NI, Y. SONG et Z. XU : *Chemistry of Materials*, 20(19):6248–6253, oct 2008.
- [38] D. KODAMA, K. SHINODA, K. SATO, Y. KONNO, R. J. JOSEYPHUS, K. MOTOMIYA, H. TAKAHASHI, T. MATSUMOTO, Y. SATO, K. TOHJI et B. JEYADEVAN : *Advanced Materials*, 18(23):3154–3159, dec 2006.
- [39] M. ZAMANPOUR, Y. CHEN, B. HU, K. CARROLL, Z. J. HUBA, E. E. CARPENTER, L. H. LEWIS et V. G.

- HARRIS : *Journal of Applied Physics*, 111(7):07B528, avril 2012.
- [40] Z. J. HUBA, K. J. CARROLL et E. E. CARPENTER : *Journal of Applied Physics*, 109(7):07B514, avril 2011.
- [41] P. KARIPOTH, A. THIRUMURUGAN et R. J. JOSEYPHUS : *Journal of Colloid and Interface Science*, 404:49–55, août 2013.
- [42] R. PONRAJ, A. THIRUMURUGAN, G. A. JACOB, K. S. SIVARANJANI et R. J. JOSEYPHUS : *Applied Nanoscience*, 10(2):477–483, août 2019.
- [43] G. VIAU, F. FIÉVET-VINCENT et F. FIÉVET : *J. Mater. Chem.*, 6(6):1047–1053, 1996.
- [44] J.-H. PARK, S.-H. SHIN, S.-H. KIM, J.-K. PARK, J.-W. LEE, J.-H. SHIN, J.-H. PARK, S.-W. KIM, H.-J. CHOI, K.-S. LEE, J.-C. RO, C. PARK et S.-J. SUH : *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 18(10):7115–7119, octobre 2018.
- [45] K. GANDHA, P. TSAI, G. CHAUBEY, N. POU DYAL, K. ELKINS, J. CUI et J. P. LIU : *Nanotechnology*, 26(7):075601, jan 2015.
- [46] A. LÓPEZ-ORTEGA, M. TAKAHASHI, S. MAENOSONO et P. VAVASSORI : *Nanoscale*, 10(39):18672–18679, 2018.
- [47] C. WEN, X. ZHANG, S. E. LOFLAND, J. LAUTERBACH et J. HATTRICK-SIMPERS : *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(15):6436–6441, may 2013.
- [48] P. KARIPOTH, A. THIRUMURUGAN, S. VELAGA, J.-M. GRENECHE et R. J. JOSEYPHUS : *Journal of Applied Physics*, 120(12):123906, septembre 2016.
- [49] U. R. CHO, Y. M. LEE, S. KUMAR, C. G. LEE et B. H. KOO : *Science in China Series E : Technological Sciences*, 52(1):19–22, janvier 2009.
- [50] P. RAJESH, J.-M. GRENECHE, G. A. JACOB, T. ARUN et R. J. JOSEYPHUS : *physica status solidi (a)*, 216(18):1900051, juillet 2019.
- [51] R. Justin JOSEYPHUS, D. KODAMA, T. MATSUMOTO, Y. SATO, B. JEYADEVAN et K. TOHJI : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310(2):2393–2395, mars 2007.
- [52] H. DONG, Y.-C. CHEN et C. FELDMANN : *Green Chemistry*, 17(8):4107–4132, 2015.
- [53] D. S. SEO, J. H. PARK, J. C. RO, K. S. LEE et S. J. SUH : *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 20(8):4926–4932, aug 2020.
- [54] Y. YIN et A. P. ALIVISATOS : *Nature*, 437(7059):664–670, sep 2004.
- [55] S. CHAUDHARY, D. ROHILLA et S. K. MEHTA : *Materials Research Express*, 1(1):015011, jan 2014.
- [56] S. GULATI, M. S. et K. K. BHASIN : Capping agents in nanoparticle synthesis : Surfactant and solvent system. 2018.
- [57] U. KLEKOTKA, D. SATUŁA, S. SPASSOV et B. KALSKA-SZOSTKO : *Colloids and Surfaces A : Physico-chemical and Engineering Aspects*, 537:452–459, jan 2018.
- [58] L. C. VARANDA, C. G. S. SOUZA, D. A. MORAES, H. R. NEVES, J. B. S. JUNIOR, M. F. SILVA, R. A. BINI, R. F. ALBERS, T. L. SILVA et W. B. JUNIOR : *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 91(4), 2019.

- [59] R. HUFSCHMID, H. ARAMI, R. M. FERGUSON, M. GONZALES, E. TEEMAN, . N. BRUSH, N. D. BROWNING et K. M. KRISHNAN : *Nanoscale*, 7(25):11142–11154, 2015.
- [60] X. LI, Y. QIN, C. LIU, S. JIANG, L. XIONG et Q. SUN : *Food Chemistry*, 199:356–363, may 2016.
- [61] C. R. BULLEN et P. MULVANEY : *Nano Letters*, 4(12):2303–2307, dec 2004.
- [62] A. S., Nigel A. S., S. Z. QIAO et S. DAI : *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(20):14055–14062, 2016.
- [63] X. YIN, M. SHI, J. WU, Y.-T. PAN, D. L. GRAY, J. A. BERTKE et H. YANG : *Nano Letters*, 17(10):6146–6150, sep 2017.
- [64] Y. HOU, Z. XU et S. SUN : *Angewandte Chemie International Edition*, 46(33):6329–6332, jul 2007.
- [65] F. DUMESTRE, B. CHAUDRET, C. AMIENS, M.-C. FROMEN, M.-J. CASANOVE, P. RENAUD et P. ZURCHER : *Angewandte Chemie International Edition*, 41(22):4286–4289, nov 2002.
- [66] H. KURA, M. TAKAHASHI et T. OGAWA : *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(13):5835–5838, mar 2010.
- [67] G. S. CHAUBEY, C. BARCENA, N. POU DYAL, C. RONG, J. GAO, S. SUN et J. P. LIU : *Journal of the American Chemical Society*, 129(23):7214–7215, juin 2007.
- [68] M. FARAHMANDJOU : *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 25(6):2075–2079, apr 2012.
- [69] U. KLEKOTKA, D. SATUŁA, A. BASA et B. KALSKA-SZOSTKO : *Materials*, 13(7):1747, apr 2020.
- [70] K. M. NAM, J. H. SHIM, H. KI, S.-I. CHOI, G. LEE, J. K. JANG, Y. JO, M.-H. JUNG, H. SONG et J. T. PARK : *Angewandte Chemie International Edition*, 47(49):9504–9508, nov 2008.
- [71] X. YIN, M. SHI, K. S. KWOK, H. ZHAO, D. L. GRAY, J. A. BERTKE et H. YANG : *Nano Research*, 11(6):3442–3452, may 2018.
- [72] J. PARK, E. KANG, S. U. SON, H. M. PARK, M. K. LEE, J. KIM, K. W. KIM, H.-J. NOH, J.-H. PARK, C. J. BAE, J.-G. PARK et T. HYEON : *Advanced Materials*, 17(4):429–434, feb 2005.
- [73] H. S. DEHSARI, A. H. RIBEIRO, B. E., W. TREMEL, G. JAKOB et K. ASADI : *CrystEngComm*, 19(44):6694–6702, 2017.
- [74] H. ZENG, P. M. RICE, S. X. WANG et S. SUN : *Journal of the American Chemical Society*, 126(37):11458–11459, sep 2004.
- [75] L. I. CABRERA, Á. SOMOZA, J. F. MARCO, C. J. SERNA et M. P. MORALES : *Journal of Nanoparticle Research*, 14(6), jun 2012.
- [76] N. MIGUEL-SANCHO, O. BOMATI-MIGUEL, A. G. ROCA, G. MARTINEZ, M. ARRUEBO et J. SANTA-MARIA : *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(25):8348–8357, jun 2012.
- [77] Y. LI, J. LIU, Y. WANG et Z. L. WANG : *Chemistry of Materials*, 13(3):1008–1014, mar 2001.
- [78] R. LONG, S. ZHOU, B. J. WILEY et Y. XIONG : *Chemical Society Reviews*, 43(17):6288, jun 2014.
- [79] M. P. MORALES, S. VEINTEMILLAS-VERDAGUER, M. I. MONTERO, C. J. SERNA, A. ROIG, LL. CASAS, B. MARTÍNEZ et F. SANDIUMENGE : *Chemistry of Materials*, 11(11):3058–3064, nov 1999.

- [80] K. WU, D. SU, J. LIU, R. SAHA et J.-P. WANG : *Nanotechnology*, 30(50):502003, sep 2019.
- [81] D. JILES : *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*. CRC Press, sep 2015.
- [82] K. AN et G. A. SOMORJAI : *ChemCatChem*, 4(10):1512–1524, aug 2012.
- [83] W. NIU, L. ZHANG et G. XU : *Nanoscale*, 5(8):3172, 2013.
- [84] R. O. FULLER, B.-M. GOH, G. A. KOUTSANTONIS, M. J. LOEDOLFF, M. SAUNDERS et R. C. WOODWARD : *Dalton Transactions*, 45(30):11983–11989, 2016.
- [85] K. N. COLLIER, N. J. JONES, K. J. MILLER, Y. L. QIN, D. E. LAUGHLIN et M. E. MCHENRY : *Journal of Applied Physics*, 105(7):07A328, avril 2009.
- [86] T. A., K. PRAKASH et R. J. JOSEYPHUS : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 345:100–105, nov 2013.
- [87] W. WU, Q. HE et C. JIANG : *Nanoscale Research Letters*, 3(11):397–415, oct 2008.



# Chapitre IV

## Synthèse de la phase dure $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

### Sommaire

---

|  |            |
|--|------------|
| <b>IV.1 Propriétés de l'hexaferrite <math>\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}</math></b> . . . . .                               | <b>80</b>  |
| IV.1.1 Propriétés structurales . . . . .   | 80         |
| IV.1.2 Propriétés magnétiques . . . . .  | 80         |
| <b>IV.2 Méthodes de synthèse de nanoparticules <math>\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}</math></b> . . . . .                    | <b>82</b>  |
| IV.2.1 Les méthodes physiques . . . . .  | 83         |
| IV.2.2 Les méthodes chimiques . . . . .  | 85         |
| IV.2.3 Bilan . . . . .   | 88         |
| <b>IV.3 Synthèse de nanoparticules <math>\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}</math> par voie sol gel « classique »</b> . . . . . | <b>88</b>  |
| IV.3.1 Protocole expérimental . . . . .  | 88         |
| IV.3.2 Caractérisation par diffraction des rayons X . . . . .  | 89         |
| IV.3.3 Caractérisation par spectrométrie Mössbauer . . . . .   | 91         |
| IV.3.4 Caractérisation par magnétométrie SQUID . . . . .   | 93         |
| IV.3.5 Caractérisation par microscopie électronique . . . . .  | 93         |
| <b>IV.4 Synthèse de nanoparticules <math>\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}</math> par voie sol-gel « modifiée »</b> . . . . .  | <b>94</b>  |
| IV.4.1 Protocole expérimental . . . . .  | 95         |
| IV.4.2 Caractérisation par diffraction des rayons X . . . . .  | 95         |
| IV.4.3 Caractérisation par spectrométrie Mössbauer . . . . .   | 97         |
| IV.4.4 Caractérisation par magnétométrie SQUID . . . . .   | 99         |
| IV.4.5 Caractérisation par microscopie électronique . . . . .  | 99         |
| <b>IV.5 Conclusion</b> . . . . .   | <b>100</b> |
| <b>IV.6 Références</b> . . . . .   | <b>101</b> |

---

Le  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  est un ferrite dit « hexagonal de type M ». Ce matériau existe à l'état naturel sous forme de ferrite de plomb, découvert dans les années 1930, et appelé magnétoplombite de formule chimique  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Dans les aimants synthétiques, le plomb est remplacé soit par le baryum (Ba), soit par le strontium (Sr). Ces derniers sont largement utilisés dans l'industrie en raison de leur faible coût de production et de leur stabilités chimique et thermique [1].

## IV.1 Propriétés de l'hexaferrite $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

### IV.1.1 Propriétés structurales

Les hexaferrites  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  sont des composés de structure cristalline hexagonale. Cette structure, schématisée sur la figure IV.1, peut être décrite comme un empilement de blocs  $(\text{Fe}_6\text{O}_8)^{2+}$  de type spinelle (S) et de blocs  $(\text{SrFe}_6\text{O}_{11})^{2-}$  compacts (R) le long de l'axe  $c$ . La séquence d'empilement suit l'ordre  $\text{RSR}^{(*)}\text{S}^{(*)}$  où « \* » représente une rotation de  $180^\circ$  selon l'axe  $c$  [2].

Les ions  $\text{Fe}^{3+}$  occupent cinq sites cristallographiques différents : trois sites octaédriques nommés  $12k$ ,  $4f_2$ ,  $2a$ , un site tétraédrique  $4f_1$  et un site bipyramidal  $2b$ . Les environnements de ces cinq sites, ainsi que l'environnement du site de l'ion  $\text{Sr}^{2+}$  sont mis en évidence sur la figure IV.1.

Les hexaferrites  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  appartiennent au groupe d'espace  $\text{P6}_3/\text{mmc}$  avec une maille élémentaire hexagonale contenant deux formules unitaires  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  de paramètres  $a = b = 5,8836 \text{ \AA}$  et  $c = 23,0376 \text{ \AA}$  [3].

### IV.1.2 Propriétés magnétiques

L'hexaferrite  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  est un composé ferrimagnétique, dont l'axe de facile aimantation est l'axe  $c$ . L'alignement des moments magnétiques est régi par les règles de la théorie de super-échange développée par Kramers [5] et Anderson [6]. En effet, l'échange entre les ions  $\text{Fe}^{3+}$ , porteurs de moments magnétiques, est indirect et s'effectue par l'intermédiaire des ions  $\text{O}^{2-}$ . L'orientation de deux moments magnétiques couplés dépend de l'angle de la liaison  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$  : si cet angle est égal à  $90^\circ$ , les deux moments magnétiques sont parallèles, et si cet angle est égal à  $180^\circ$ , ils sont antiparallèles. L'intensité des interactions dépend également de la distance entre les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et les ions  $\text{O}^{2-}$ .

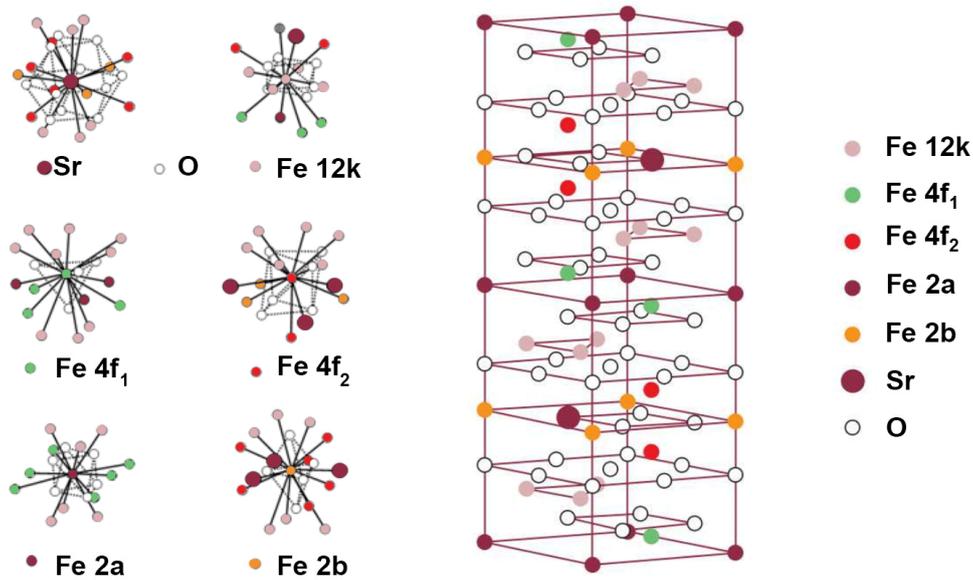


FIGURE IV.1 – Maille cristalline hexagonale du composé  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Le site Sr et les cinq sites Fe sont mis en évidence, d'après [4]

Ainsi, la structure magnétique comprend cinq sous-réseaux magnétiques distincts, correspondants aux sites cristallographiques  $12k$ ,  $4f_1$ ,  $4f_2$ ,  $2a$  et  $2b$  [7].

- Les moments des ions  $\text{Fe}^{3+}$  sur les sites  $12k$ ,  $2a$  et  $2b$  sont parallèles à l'axe  $c$
- Les moments des ions  $\text{Fe}^{3+}$  sur les sites  $4f_1$  et  $4f_2$  sont antiparallèles à l'axe  $c$

Le moment magnétique résultant est alors déduit de la somme algébrique des moments magnétiques de fer dans des positions différentes selon la formule :

$$M = M(12k + 2b + 2a) \uparrow - M(4f_1 + 4f_2) \downarrow \quad (\text{IV.1})$$

Sachant que le moment magnétique du  $\text{Fe}^{3+}$  est égal à cinq magnétons de Bohr ( $5 \mu_B$ ), le moment résultant par formule unitaire est donc égal à  $20 \mu_B$  [2]. Ce qui correspond à une aimantation à saturation maximale théorique de  $105,2 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$  à 0 K [8, 9].

En outre, l'aimantation à saturation de l'hexaferrite  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  dépend fortement de la température. Son évolution, présentée sur la figure IV.2, ne suit pas un comportement de Brillouin. En effet, elle décroît quasi-linéairement en augmentant la température jusqu'à s'annuler à la température de Curie  $T_C = 470^\circ\text{C}$ . Ce comportement est dû à la prépondérance des interactions entre les ions placés en sites octaédriques. A température ambiante,  $M_S = 74,3 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$  [11].

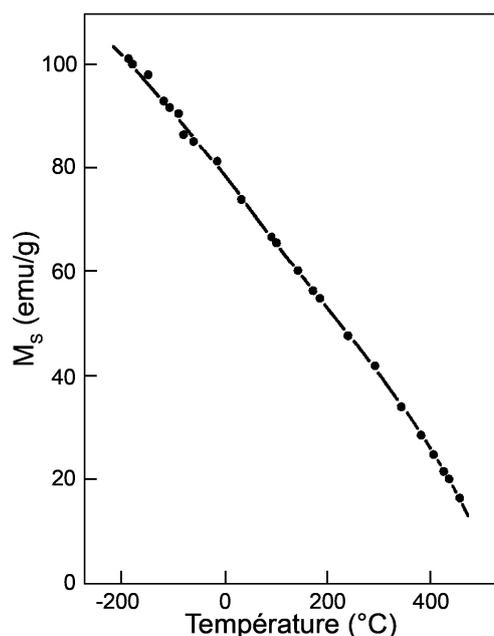


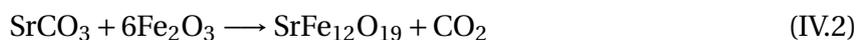
FIGURE IV.2 – Évolution de l'aimantation à saturation de monocristaux d'hexaferrite  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  en fonction de la température [10, 11]

L'anisotropie uniaxiale du  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , suivant l'axe  $c$ , a deux principales origines : le couplage dipolaire entre moments magnétiques et le couplage spin-orbite combiné au champ cristallin. L'importante constante d'anisotropie de  $3,5 \times 10^6 \text{ erg}\cdot\text{cm}^{-3}$  conduit à un champ d'anisotropie à température ambiante de l'ordre de 20 kOe et par conséquent, une grande coercivité maximale théorique d'environ 7,5 kOe [12].

Ces propriétés magnétiques intrinsèques confèrent aux aimants hexaferrites des propriétés magnétiques caractéristiques d'une phase magnétique dure. Elles sont par ailleurs fortement dépendantes de la microstructure. En effet, une coercivité maximale est atteinte lorsque la taille des particules est inférieure à la taille critique d'un monodomaine magnétique. Cette taille diverge selon les auteurs entre 500 nm et 1  $\mu\text{m}$  [13–15].

## IV.2 Méthodes de synthèse de nanoparticules $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

La synthèse d'hexaferrite  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  est traditionnellement réalisée par voie céramique, qui consiste en une calcination, à l'état solide, d'un mélange de  $\text{SrCO}_3$  et de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , à haute température (entre 1100 et 1400 °C), selon la réaction :



Cette méthode présente plusieurs inconvénients telles que la difficulté de contrôler la taille et la forme des particules, leur forte agglomération ou encore la formation d'impuretés. Il en résulte des propriétés magnétiques généralement assez médiocres. Ainsi, de nombreuses méthodes alternatives ont été développées afin d'améliorer les propriétés magnétiques des nanoparticules de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

### IV.2.1 Les méthodes physiques

Les méthodes physiques les plus rapportées dans la littérature sont : le broyage à haute énergie et les réactions gaz-solide.

#### Broyage mécanique à haute énergie

La synthèse de nanoparticules  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  par broyage mécanique à haute énergie peut être réalisée selon deux approches.

La première, la mécanosynthèse, consiste à broyer de l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et des carbonates ou des oxydes de strontium ( $\text{SrCO}_3$  [16–19] ou  $\text{SrO}$  [20]) pour des durées variant de 2 à 24 heures. Suite à ce broyage, un traitement thermique est systématiquement effectué, dans le but de former la phase hexaferrite. Ce traitement est réalisé à des températures allant de 700 à 1200 °C, pour des durées de 50 minutes à une dizaine d'heures. La taille des particules obtenues s'étend de quelques centaines de nanomètres à quelques microns, soit bien inférieure à celles synthétisées par voie céramique (quelques dizaines de microns). Ainsi, les aimantations à saturation sont comprises entre 60 et 75  $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$  et les coercivités entre 2,7 et 6,5 kOe.

La deuxième approche consiste à broyer de l'hexaferrite déjà synthétisé, en général par voie céramique. Des cristallites de faibles tailles, d'environ 20 à 30 nm [21], sont ainsi obtenues. Cependant, ce broyage provoque une amorphisation. Un recuit sous air à 1000 °C est donc nécessaire pour la recristallisation de l'hexaferrite et les particules produites ont des tailles de 150 à 200 nm.

Les particules synthétisées par broyage mécanique à haute énergie ont certes une taille inférieure à celles provenant de la voie céramique, mais sont toujours fortement agglomérées, comme le montre la figure IV.3a.

### Réaction gaz-solide

Cette méthode vise à décomposer puis recomposer de l'hexaferrite  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  obtenu par voie céramique via un recuit sous différentes atmosphères. Pour cela, un premier traitement thermique est réalisé sous flux d'hydrogène conduisant à la réduction successive de la phase  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  en FeO puis Fe et à la formation de la phase  $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$ . Un second traitement thermique sous air de cette poudre permet la reformation de l'hexaferrite. Des particules d'environ 500 nm de taille ont été ainsi obtenues par Koohdar *et al.* [22] et présentant, respectivement, des valeurs d'aimantation à saturation et de coercivité de  $56 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$  et 4,3 kOe.

### Cristallisation d'oxydes amorphes (méthode verrière)

Cette méthode consiste à fabriquer un verre à base d'acide borique  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et de  $\text{SrCO}_3$ . Le mélange, une fois porté à sa température de fusion, est trempé puis recuit à des températures comprises entre 600 et 950 °C. Le verre obtenu contient des particules d'hexaferrite de strontium sous forme de plaquettes, qui peuvent être libérées par un traitement à chaud à l'acide acétique. Selon la température de recuit, les particules présentent des diamètres moyens compris entre 350 et 630 nm, et des épaisseurs moyennes entre 70 et 220 nm (Fig. IV.3c). Les aimantations à saturation mesurées sont aux alentours de  $50 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$  et les coercivités sont comprises entre 4,2 et 6,3 kOe [23].

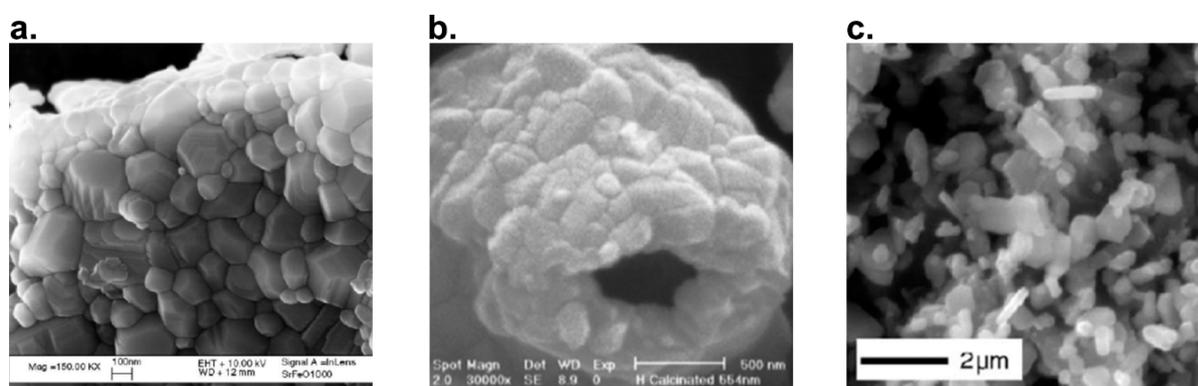


FIGURE IV.3 – Images MEB des particules de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  obtenues par (a) broyage à haute énergie (2ème approche) [21], (b) réaction gaz-solide [22], (c) méthode verrière [23]

## IV.2.2 Les méthodes chimiques

Il existe différentes techniques d'élaboration de nanoparticules d'hexaferrite de strontium par chimie douce. Ces méthodes permettent généralement d'appliquer des températures beaucoup plus basses que celles utilisées pour la voie céramique. Parmi ces méthodes, les plus couramment utilisées sont la co-précipitation, la synthèse par microémulsion, la synthèse hydrothermale, la méthode citrate et la voie sol-gel.

### La co-précipitation

Cette méthode consiste à préparer une solution liquide homogène contenant les espèces métalliques (chlorures, nitrates, acétates, ...) et à provoquer leur insolubilisation par effet d'ions communs. Les précipités obtenus sont des précurseurs de la poudre céramique (hydroxydes, carbonates, ...) qui subissent ensuite une calcination pour former l'hexaferrite. Les poudres d'hexaferrite obtenues par cette méthode peuvent présenter des tailles très différentes qui dépendent fortement des conditions expérimentales. Par ailleurs, un ratio Fe : Sr non-stœchiométrique est nécessaire afin d'éviter l'apparition de phases parasites.

Yamamoto *et al.* [24] ont synthétisé une phase pure de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  à partir de chlorures de fer hexahydratés et des nitrates de strontium avec un rapport Fe : Sr de 8. La précipitation, provoquée par l'ajout de NaOH, a été suivie d'une calcination à 900 °C. Les particules obtenues présentent une taille de l'ordre de 200 nm avec une aimantation à saturation de  $70 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$  et une coercivité de 6,3 kOe.

### La synthèse par microémulsion

Une microémulsion est une dispersion de deux liquides non miscibles, stabilisée par un film interfacial de molécules de surfactant, permettant d'obtenir des gouttes de 5 à 10 nm d'un liquide dans l'autre. Les gouttes se heurtent continuellement, coalescent, échangent leurs solutés et se fractionnent à nouveau. La synthèse consiste alors à mélanger directement deux solutions de nanoémulsions sous agitation mécanique. Sous l'effet des collisions et du mélange, la précipitation a lieu au niveau de chaque gouttelette, et des nanoparticules peuvent se former, avec un contrôle de la taille davantage maîtrisé que pour la co-précipitation. Le rapport molaire entre l'eau, le solvant organique et les surfactants permet de déterminer l'architecture des nanoémulsions [12]. Dans la plupart des cas, les sels utilisés sont des nitrates de fer et de strontium qui sont dissous dans la phase aqueuse. Un excès de strontium est nécessaire afin de compenser le fait que l'hydroxyde de strontium est

soluble dans l'eau. La base nécessaire à la précipitation des hydroxydes est préparée dans une deuxième émulsion qui sera ajoutée à la première pour réaliser la précipitation. Les microémulsions sont réalisées en présence de butanol [25], d'iso-octane [26], ou de cyclohexane [27]. Les surfactants utilisés peuvent être le SDS, ou le CTAB. Les particules obtenues à l'issue de la précipitation au sein de la microémulsion sont amorphes et monodisperses en tailles, en général de l'ordre de quelques nanomètres [25]. Une calcination est, là encore, nécessaire pour obtenir la phase hexaferrite, mais également pour atteindre une taille de particules optimale, aux alentours de 200 nm (Fig. IV.4c) [28]. Une température de 900 °C semble faire consensus, et permet d'obtenir une aimantation à saturation de  $58 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$  et une coercivité de 6,2 kOe [26].

### La synthèse hydrothermale

Cette méthode repose sur la co-précipitation d'une solution aqueuse de sels de fer et de strontium, généralement des nitrates ou des chlorures, en présence d'une base forte sous conditions hydrothermales. Ainsi, la réaction s'effectue à une température plus élevée que la température d'ébullition de l'eau, entre 150 et 220 °C [29–33] et à une pression supérieure à la pression atmosphérique. Une phase pure d'hexaferrite de strontium peut être directement synthétisée à l'issue du traitement hydrothermal sous forme de plaquettes hexagonales que quelques micromètres de largeur et d'environ 75 nm d'épaisseur [29]. Cependant, les propriétés magnétiques sont assez médiocres avec  $56 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$  pour l'aimantation à saturation et 1 kOe pour la coercivité. Elles peuvent toutefois être améliorées par un recuit sous air à des températures allant jusqu'à 1000 °C [31]. Ainsi, une aimantation à saturation et une coercivité de l'ordre de  $76 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$  et 5,8 kOe ont été respectivement obtenues.

### La voie sol-gel

Le principe de la méthode sol-gel repose sur la dissolution des précurseurs métalliques, généralement des alcoxydes ou des sels, dans un solvant (aqueux ou non) formant ainsi une solution colloïdale dite « sol ». La déstabilisation de ce sol, par changement de pH ou de température, déclenche des réactions d'hydrolyse et de condensation entraînant la formation d'un réseau tridimensionnel gonflé appelé « gel ». Pour obtenir le matériau final, des étapes de séchage du gel et de calcination sont nécessaires. Il est ainsi possible de modifier facilement la composition, la structure ou encore la morphologie du matériau tout en maîtrisant son homogénéité à l'échelle nanométrique grâce au contrôle des différents paramètres de la

réaction (pH, solvant, viscosité, température, ...).

Cette méthode a été largement utilisée pour la synthèse de nanoparticules d'hexaferrite SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> et l'effet de nombreux paramètres sur leurs propriétés magnétiques a été étudié [34–39]. Par exemple, Azis *et al.* [38] ont étudié l'influence du pH sur la synthèse sol-gel du SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. Ils ont montré qu'un pH acide (0 à 3) améliore grandement la cristallinité de l'hexaferrite. Ainsi, les meilleures propriétés magnétiques ont été obtenues à pH nul avec une aimantation à saturation de 44,2 emu·g<sup>-1</sup> et une coercivité de 6,4 kOe pour des particules de 74 nm.

TABLEAU IV.1 – Aperçu des résultats de la synthèse de nanoparticules de SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> par voie sol-gel

| Précurseurs   | Sr :Fe  | Taille<br>(nm) | M <sub>r</sub><br>(emu·g <sup>-1</sup> ) | H <sub>C</sub><br>(kOe) | M <sub>s</sub><br>(emu·g <sup>-1</sup> ) | Référence                     |
|---|---------|----------------|--|-------------------------|--|-------------------------------|
| Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9(H <sub>2</sub> O)<br>Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                 | 1 :8    | –              | –  | 4,8                     | 57                                       | García-Cerda [40]             |
| Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9(H <sub>2</sub> O)<br>Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                 | 1 :12   | 28             | 40,2                                     | 6,4                     | 68,9                                     | Yang <i>et al.</i> [41]       |
| Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub><br>Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                      | 1 :10   | 100-200        | 22                                       | 6,2                     | 38,3                                     | Nga <i>et al.</i> [36]        |
| FeCl <sub>3</sub> ·6(H <sub>2</sub> O)<br>SrCl <sub>2</sub> ·6(H <sub>2</sub> O)                            | 1 :11,6 | 150x50         | 35,3                                     | 6,4                     | 71                                       | Sapoletova <i>et al.</i> [42] |
| Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9(H <sub>2</sub> O)<br>Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                 | –       | 53             | 33,1                                     | 6,1                     | 57,3                                     | Chawla <i>et al.</i> [43]     |
| Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·9(H <sub>2</sub> O)<br>Sr(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> | 1 :10   | 74             | –  | 7,0                     | 63                                       | Lee <i>et al.</i> [44]        |
| FeCl <sub>3</sub> ·6(H <sub>2</sub> O)<br>SrCl <sub>2</sub> ·6(H <sub>2</sub> O)                            | 1 :10   | 30-100         | 28,7                                     | 5,2                     | 58,7                                     | Kiani <i>et al.</i> [45]      |
| Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub><br>Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                      | –       | 74             | 27,7                                     | 6,4                     | 44,2                                     | Azis <i>et al.</i> [38]       |

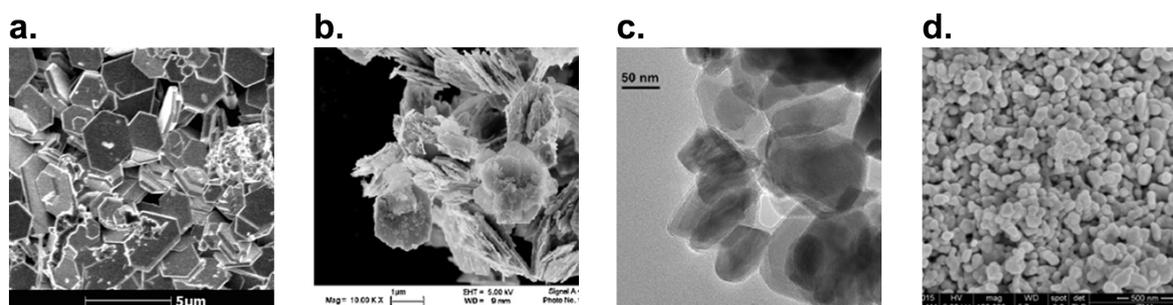


FIGURE IV.4 – Images MEB de particules de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  obtenues par les méthodes (a) co-précipitation [14], (b) hydrothermale [29], (c) microémulsion [28] et (d) sol-gel [46]

### IV.2.3 Bilan

A l'échelle industrielle, le  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  est généralement préparé par des méthodes physiques. Cependant les particules obtenues sont fortement agglomérées et polydisperses.

A l'inverse, la synthèse par voie chimique permet de produire des nanoparticules individualisées avec des tailles plus facilement contrôlables. Parmi ces méthodes, la voie sol-gel est la plus propice à fournir des propriétés magnétiques intéressantes.

## IV.3 Synthèse de nanoparticules $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ par voie sol gel « classique »

### IV.3.1 Protocole expérimental

Ce travail est basé sur l'étude réalisée par Nga *et al.* [36] portant sur l'influence de plusieurs paramètres tels que le rapport Sr :Fe, le pH et la température et durée de recuit sur les propriétés magnétiques du  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ . La synthèse effectuée à un pH = 1 avec des rapports Sr : Fe = 10,5 et Acide : (Fe + Sr) = 3 suivie d'une calcination à 850 °C pendant 2 h a permis d'obtenir une phase pure de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  présentant les meilleures propriétés magnétiques à savoir  $H_C = 6,7 \text{ kOe}$  et  $M_S = 56 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Le protocole de synthèse est le suivant :

- Des nitrates de fer ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$ ) et de strontium ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ) sont dissous séparément dans l'eau ultra pure; la concentration des précurseurs métalliques est fixée à  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- Les deux solutions sont ensuite mélangées avec un rapport molaire d'ions métalliques Fe :Sr de 10,5
- À cette solution mixte, une quantité d'acide critique avec un rapport acide :métaux de 3 est ajoutée lentement sous agitation constante
- La solution est ensuite chauffée à  $70^\circ\text{C}$  jusqu'à gélification
- Le gel est placé dans une étuve à  $120^\circ\text{C}$  pendant 12 heures où il gonfle lentement
- Le xérogel obtenu est broyé puis pré-calciné à  $450^\circ\text{C}$  pendant 1 heure afin d'éliminer les résidus organiques
- Enfin, la poudre obtenue est broyée et calcinée à  $850^\circ\text{C}$  pendant 2 heures dans un four à moufle pour former le  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

### IV.3.2 Caractérisation par diffraction des rayons X

Le xérogel, obtenu après séchage du gel à  $120^\circ\text{C}$ , ainsi que les poudres calcinées à  $450^\circ\text{C}$  et  $850^\circ\text{C}$  ont été analysés par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes enregistrés sont présentés sur la figure IV.5.

Aucun pic de diffraction n'est observé sur le diffractogramme du xérogel indiquant ainsi la nature amorphe de l'échantillon.

Après recuit à  $450^\circ\text{C}$  l'échantillon présente un ensemble de pics pouvant être indexés par la maghémite  $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$  ou par la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Les deux pics de faibles intensités à  $2\theta = 27,67^\circ$  et  $30,40^\circ$ , indiqués par une flèche sur la figure IV.5, permettent de différencier la maghémite et correspondent respectivement aux plans (2 1 0) et (2 1 1) [47, 48]. La formation de  $\text{SrCO}_3$  à cette température est aussi mise en évidence par le pic observé à  $2\theta = 29,4^\circ$  correspondant au plan (1 1 1). En outre, la largeur importante des pics indique le caractère nanométrique des particules synthétisées.

Le diffractogramme de l'échantillon résultant de la calcination à  $850^\circ\text{C}$  montre les pics fins correspondants à une phase  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  bien cristallisée. Aucun pic supplémentaire n'est observé attestant un rapport Fe :Sr optimal pour éviter la formation de phases parasites telle que l'hématite ( $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et obtenir un échantillon monophasé.

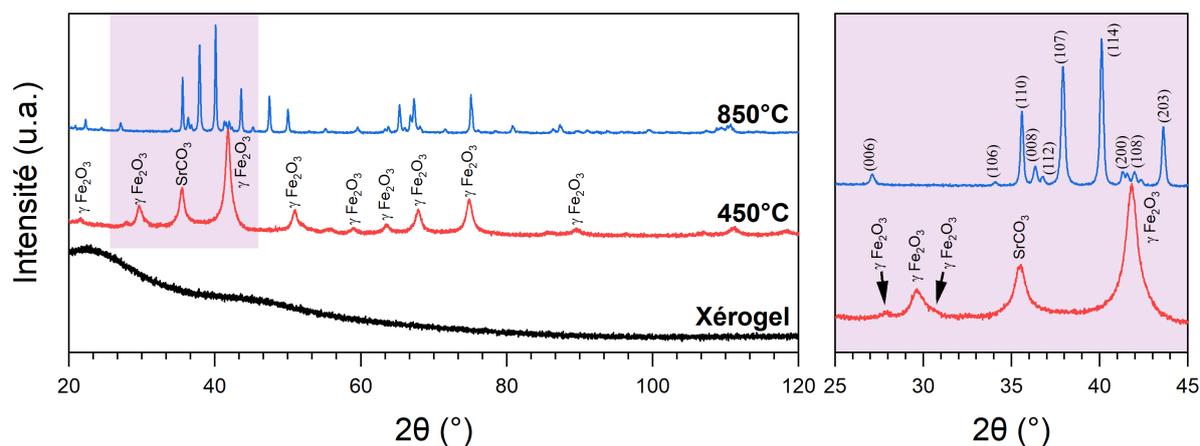


FIGURE IV.5 – Diffractogrammes des rayons X du xérogel, obtenu après séchage du gel à 120 °C et des poudres calcinées à 450 °C et 850 °C

La figure IV.6 présente le diffractogramme X de cet échantillon affiné par la méthode de Rietveld. Cet affinement confirme la structure hexagonale appartenant au groupe d'espace  $P6_3/mmc$ .

Les paramètres de maille calculés,  $a = b = 5,8822(2) \text{ \AA}$  et  $c = 23,054(4) \text{ \AA}$ , sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature [49, 50]. En raison de leur forme anisotrope, les cristallites ont été affinés en utilisant un modèle de plaquette anisotrope « platelets vector size model » suivant l'axe  $c$ . La taille des cristallites est ainsi estimée à 48,5 nm suivant les axes  $a$  et  $b$  et 5 nm suivant l'axe  $c$ , soit un rapport  $a/c$  de 9,5.

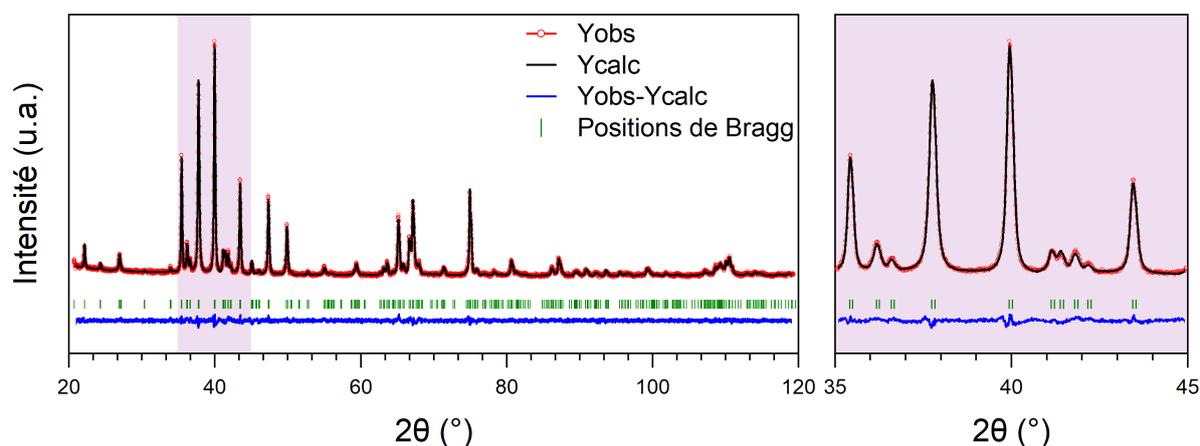


FIGURE IV.6 – Diffractogramme des rayons X de la poudre de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  obtenue via la méthode sol-gel classique, affiné par la méthode Rietveld

Le tableau IV.2 résume les principaux résultats de l'affinement réalisé.

TABLEAU IV.2 – Paramètres structuraux, paramètres microstructuraux et facteurs d'accord de l'affinement Rietveld des diffractogrammes X de la poudre de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  obtenue par la méthode sol-gel classique

| Paramètres structuraux |           |           |                     | Taille des cristallites |            |     | Facteurs d'accords |      |
|------------------------|-----------|-----------|---------------------|-------------------------|------------|-----|--------------------|------|
| Groupe d'espace        | a = b (Å) | c (Å)     | V (Å <sup>3</sup> ) | Axe a (nm)              | Axe c (nm) | a/c | R <sub>B</sub>     | χ    |
| P6 <sub>3</sub> /mmc   | 5,8822(2) | 23,054(4) | 690,82              | 48,5                    | 5,1        | 9,5 | 2,89               | 1,46 |

### IV.3.3 Caractérisation par spectrométrie Mössbauer

Une analyse par spectrométrie Mössbauer a été effectuée sur les poudres recuites à 450 et ensuite 850 °C. La figure IV.7 présente les spectres mesurés et leur ajustement. Le spectre

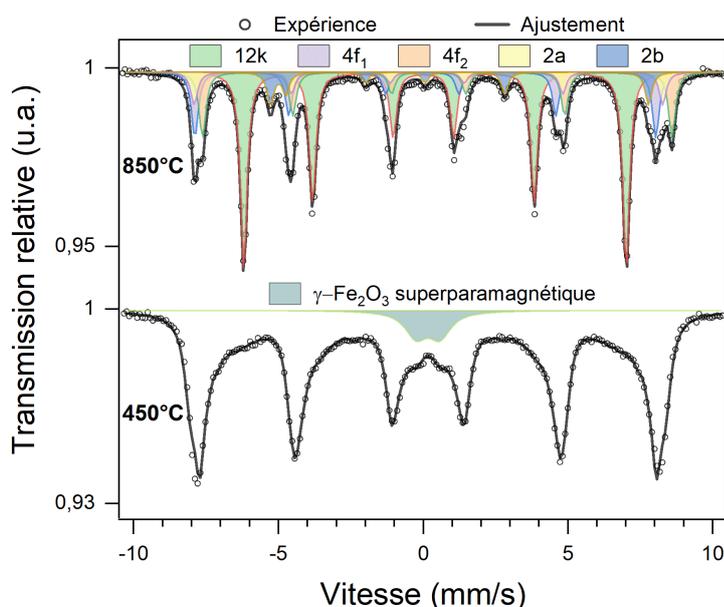


FIGURE IV.7 – Spectres Mössbauer des poudres calcinées à 450 °C et 850 °C

de l'échantillon recuit à 450 °C est composé d'un sextuplet magnétique à raies larges et d'un doublet paramagnétique central. L'ajustement de la contribution magnétique a été réalisé par une distribution de champs hyperfins dont la valeur moyenne vaut 43,5 T. Le déplacement isomérique moyen, de l'ordre de 0,31(6) mm·s<sup>-1</sup>, est caractéristique du fer à l'état (III+). Cette contribution est attribuée à la phase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  mise en évidence par diffraction des rayons X. La contribution paramagnétique est quant à elle ajustée par un doublet à raies larges, de même déplacement isomérique et d'une séparation quadripolaire de 0,82 mm·s<sup>-1</sup>.

Elle représente environ 6 % de l'aire totale du spectre et peut être liée à une fraction superparamagnétique de la phase  $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , en accord avec la largeur importante des pics observée par diffraction des rayons X.

Après calcination à 850 °C, l'échantillon possède un spectre complexe regroupant plusieurs sextuplets magnétiques à raies fines. Ce spectre est ajusté par 5 sextuplets qui représentent les 5 sites cristallographiques occupés par les cations de fer dans la maille du SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. Un premier sextuplet, le plus intense, est lié au site octaédrique 12*k*, et deux autres sextuplets pour les sites octaédriques 4*f*<sub>2</sub> et 2*a*. Enfin, les deux derniers correspondent aux sites tétraédrique 4*f*<sub>1</sub> et bipyramidal 2*b*.

Ce spectre est ajusté de la manière suivante : un premier ajustement est réalisé en fixant les proportions de chaque site à leur valeur théorique afin de déterminer grossièrement les paramètres hyperfins des différents sites. Ensuite, un deuxième passage est réalisé avec l'ensemble des paramètres libérés.

Aucune contribution relative à une phase parasite, comme le  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  généralement observé lors de synthèse sol-gel [46], n'est nécessaire pour obtenir un ajustement correct. De plus, la faible largeur des raies des sextuplets, proche de la limite de résolution du spectromètre utilisé ( $\Gamma_{1/2} \approx 0,13 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ), montre une très bonne homogénéité des environnements du fer et donc la haute cristallinité de cet échantillon. Ces résultats sont en parfait accord avec l'affinement Rietveld réalisé précédemment.

TABLEAU IV.3 – Résultats de l'ajustement des spectres Mössbauer des échantillons de SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> synthétisés par méthode sol-gel classique (SP :superparamagnétique)

| Échantillon          | Contribution                          | Aire (%) | $\delta$<br>(mm·s <sup>-1</sup> ) | $\Gamma_{1/2}$<br>(mm·s <sup>-1</sup> ) | SQ ou 2 $\epsilon$<br>(mm·s <sup>-1</sup> ) | $B_{hf}$<br>(T) ± 0,02 |
|----------------------|---------------------------------------|----------|-----------------------------------|---|---|------------------------|
| Recuit à 450 °C      | $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$      | 93,5     | 0,31(6)                           | –                                       | -0,00(2)                                    | 43,5                   |
|                      | $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (SP) | 6,5      | 0,31(6)                           | 0,459                                   | 0,82(0)                                     | –                      |
| Recuit à 790 °C lavé | SFO 12 <i>k</i>                       | 51,4     | 0,35(1)                           | 0,14                                    | 0,40(1)                                     | 41,1                   |
|                      | SFO 4 <i>f</i> <sub>1</sub>           | 17,0     | 0,16(4)                           | 0,13                                    | 0,10(8)                                     | 49,4                   |
|                      | SFO 4 <i>f</i> <sub>2</sub>           | 16,6     | 0,48(5)                           | 0,13                                    | 0,28(5)                                     | 50,3                   |
|                      | SFO 2 <i>a</i>                        | 8,3      | 0,28(4)                           | 0,13                                    | 0,05(5)                                     | 50,3                   |
|                      | SFO 2 <i>b</i>                        | 6,7      | 0,28(4)                           | 0,13                                    | 2,22(5)                                     | 40,5                   |

### IV.3.4 Caractérisation par magnétométrie SQUID

La figure IV.8 présente le cycle d'hystérésis obtenu par magnétométrie SQUID à 300 K. Les valeurs mesurées de coercivité et de l'aimantation à saturation sont de 6,7 kOe et  $60,7 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$  respectivement. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles rapportés dans la littérature pour du  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  synthétisé par une méthode similaire.

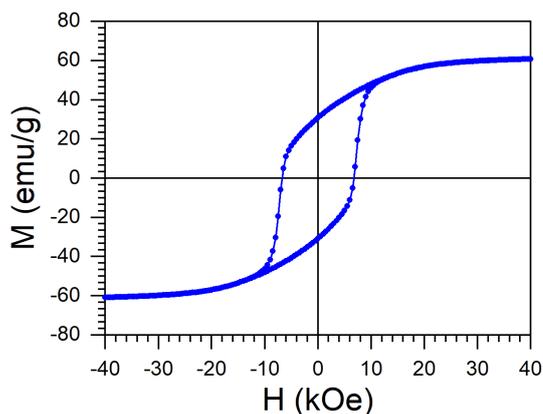


FIGURE IV.8 – Cycle d'hystérésis de la poudre de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  synthétisée par voie sol-gel classique

### IV.3.5 Caractérisation par microscopie électronique

Des micrographies de la poudre d'hexaferrite calcinée à  $850^\circ\text{C}$ , réalisées par microscopie électronique à balayage, sont présentées en figure IV.9. Ces images révèlent des particules sous forme de pseudo-plaquettes d'environ 100 nm de côté pour 50 nm d'épaisseurs, soit bien en deçà de la taille critique de mono-domaine magnétique, à savoir environ 500 nm.

Cependant, ces particules sont très agglomérées et forment des amas spongieux d'une vingtaine de micromètres. Cette agglomération est vraisemblablement produite lors de la calcination [42, 51].

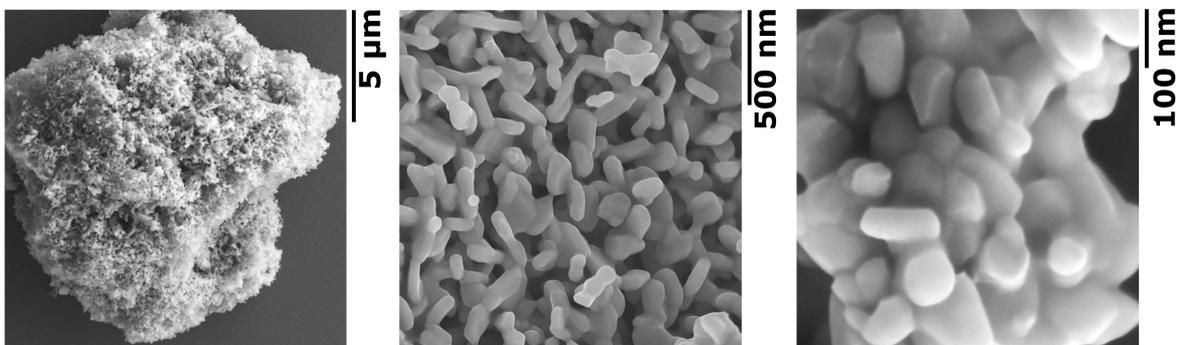


FIGURE IV.9 – Images MEB des nanoparticules de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  synthétisées par voie sol-gel classique

## Bilan

La synthèse par voie sol-gel a permis d'obtenir une phase pure de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  avec des particules monodomaines possédant un champ coercitif élevé de l'ordre de 6,7 kOe et une aimantation à saturation de  $60,7 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ . Cependant, la forte agglomération provoquée lors de la calcination, rend ces particules inadaptées pour une application aux aimants nanocomposites. En effet, un mélange parfaitement homogène est primordial pour un couplage d'échange efficace entre les particules du matériau dur et celles du doux.

## IV.4 Synthèse de nanoparticules $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ par voie sol-gel « modifiée »

En utilisant la technique sol-gel ainsi que de nombreuses autres méthodes de synthèse, les particules d'hexaferrites produites sont souvent agglomérées voir même partiellement frittées, ce qui les rend inadaptées pour un grand nombre d'applications. Plusieurs voies ont été étudiées dans la littérature pour limiter ce problème d'agglomération. L'une d'entre elles est le broyage post-calcination, cependant cette technique conduit généralement à la formation de défauts dans la structure cristalline et donc à une baisse de la coercivité.

Une deuxième stratégie vise à empêcher la diffusion inter-particule lors de la calcination. Elle consiste à disperser les particules dans une matrice stable à haute température qui fait office de barrière de diffusion. Les matrices généralement utilisées sont des sels tels que le KCl [52, 53] ou le NaCl [15, 42, 54, 55]. Des nanoparticules finement dispersées ont été ainsi produites tout en conservant des propriétés magnétiques intéressantes.

Dans ce travail, la seconde stratégie a été adoptée. La synthèse de nanoparticules de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  est donc réalisée via une méthode sol-gel dite « modifiée » avec une calcination dans une matrice de NaCl. Ce sel n'a pas été ajouté à la fin du processus sol-gel, mais formé pendant les premières étapes de la synthèse. En effet, contrairement à la méthode sol gel classique, les précurseurs de fer et de strontium sont utilisés sous forme de chlorures afin de former le NaCl dans le mélange réactionnel en présence de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

### IV.4.1 Protocole expérimental

Le protocole utilisé pour la synthèse sol-gel modifiée, inspiré des travaux de Sapoletova *et al.* [42], est le suivant :

- Les chlorures de fer ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ ) et de strontium ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ ) avec un rapport molaire Fe :Sr de 10,5 sont dissous dans l'eau ultra pure; la concentration de  $\text{Sr}^{2+}$  est fixée à  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- Parallèlement, une solution de  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est préparée et placée sur une plaque chauffante à  $70^\circ\text{C}$  sous agitation constante.
- À cette solution, la solution d'ions métalliques est ajoutée, goutte à goutte. Le rapport  $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Cl}^-$  est fixé à 0,5 donnant un rapport équi-atomique de  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ .
- Après 5 min d'agitation, une solution d'acide citrique avec une concentration  $5,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  respectant un rapport Acide/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$  égal à 1,5 est finalement ajoutée goutte à goutte.
- Ce mélange est maintenu sous agitation constante à  $70^\circ\text{C}$  jusqu'à gélification. Le gel est ensuite placé dans une étuve à  $120^\circ\text{C}$  pendant 12 heures
- Afin d'éliminer les résidus organiques, le xérogel obtenu est broyé puis pré-calciné à  $450^\circ\text{C}$  pendant 1 heure dans un four à moufle
- La poudre obtenue est broyée puis calcinée à  $790^\circ\text{C}$  pendant 1 h.
- Pour éliminer le NaCl, la poudre est finalement lavée une fois à l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) 4M et 5 fois à l'eau distillée, et est ensuite séchée dans un dessiccateur sous vide.

### IV.4.2 Caractérisation par diffraction des rayons X

Les poudres obtenues aux différentes étapes de la synthèse : séchage à  $120^\circ\text{C}$ , recuit à  $450^\circ\text{C}$  et calcination à  $790^\circ\text{C}$  (avant et après lavage) ont été analysées par diffraction des rayons X. La figure IV.10 regroupe l'ensemble des diffractogrammes enregistrés.

Pour les deux premières étapes, seuls les pics de diffraction du NaCl sont constatés. Contrairement à la méthode sol-gel classique, les pics correspondants au  $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{SrCO}_3$  observés à  $450^\circ\text{C}$ , sont difficilement discernables. Cela peut être expliqué par des particules amorphes ou de taille très petite dont la croissance a été limitée par la présence de la matrice de NaCl.

Après calcination à  $790^\circ\text{C}$ , les pics du  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  sont observés en plus du NaCl. Des pics de faible intensité correspondants à une phase de  $\beta - \text{NaFeO}_2$  sont également constatés [56].

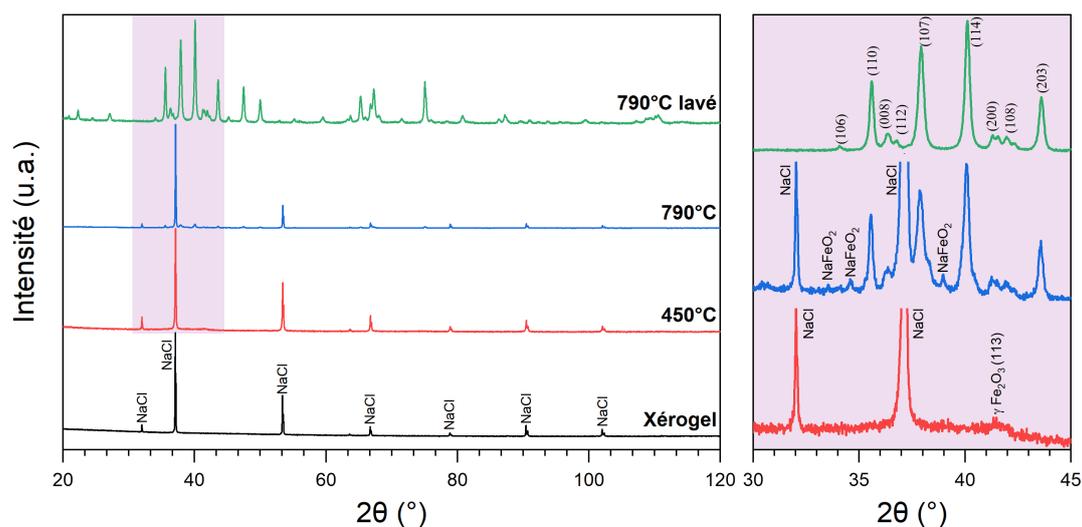


FIGURE IV.10 – Diffractogrammes des rayons X du xérogel, obtenu après séchage du gel à 120 °C et des poudres calcinées à 450 °C et 790 °C (avant et après lavage)

La présence de cette phase est tout à fait probable car elle est généralement synthétisée dans des conditions similaires à partir de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [56].

Comme le montre le diffractogramme de la poudre lavée, les différents lavages au  $\text{HNO}_3$  et à l'eau, ont permis d'éliminer intégralement le NaCl ainsi que l'impureté formée au cours de la calcination. L'affinement par la méthode de Rietveld de ce diffractogramme, présenté sur la figure IV.11, confirme la pureté de la poudre synthétisée. Les paramètres de maille calculés,  $a = b = 5,8877(5) \text{ \AA}$  et  $c = 23,063(8) \text{ \AA}$ , sont similaires à ceux obtenus précédemment. La taille des cristallites, estimée à 30,8 nm suivant l'axe  $a$  et 6,8 nm suivant l'axe  $c$ , correspond à un rapport  $a/c$  de 4,5 deux fois inférieur à celui obtenu par voie sol-gel classique. Cela démontre une anisotropie de forme plus faible des cristallites.

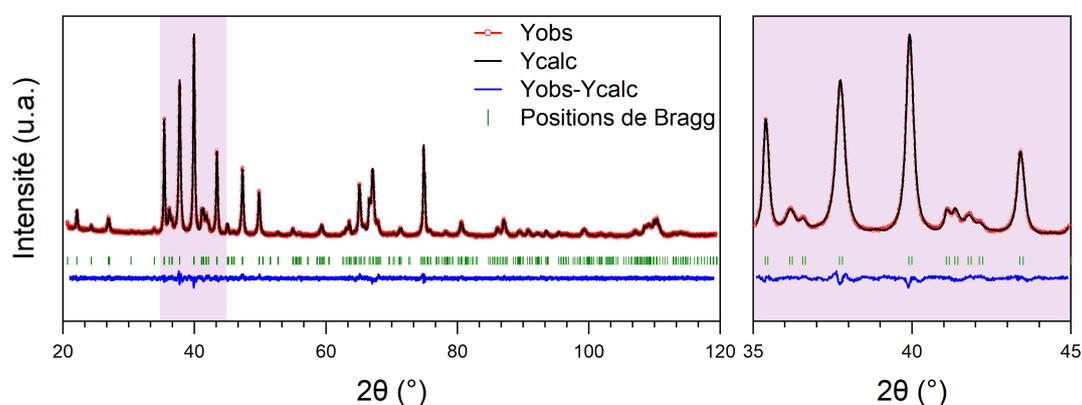


FIGURE IV.11 – Diffractogramme des rayons X de la poudre de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  obtenue via la méthode sol-gel modifiée, affiné par la méthode Rietveld

Le tableau IV.4 récapitule les principaux résultats de l'affinement Rietveld réalisé.

TABLEAU IV.4 – Paramètres structuraux, paramètres microstructuraux et facteurs d'accord de l'affinement Rietveld des diffractogrammes X de la poudre de SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> obtenue par la méthode sol-gel modifiée

| Paramètres structuraux |           |           |                     | Taille des cristallites |            |     | Facteurs d'accords |      |
|------------------------|-----------|-----------|---------------------|-------------------------|------------|-----|--------------------|------|
| Groupe d'espace        | a = b (Å) | c (Å)     | V (Å <sup>3</sup> ) | Axe a (nm)              | Axe c (nm) | a/c | R <sub>B</sub>     | χ    |
| P6 <sub>3</sub> /mmc   | 5,8877(5) | 23,063(2) | 692,40              | 30,8                    | 6,8        | 4,5 | 1,39               | 1,41 |

### IV.4.3 Caractérisation par spectrométrie Mössbauer

Des analyses par spectrométrie Mössbauer ont été effectuées sur les poudres obtenues à différentes étapes de la synthèse sol-gel modifiée. Les spectres correspondants sont regroupés sur la figure IV.12.

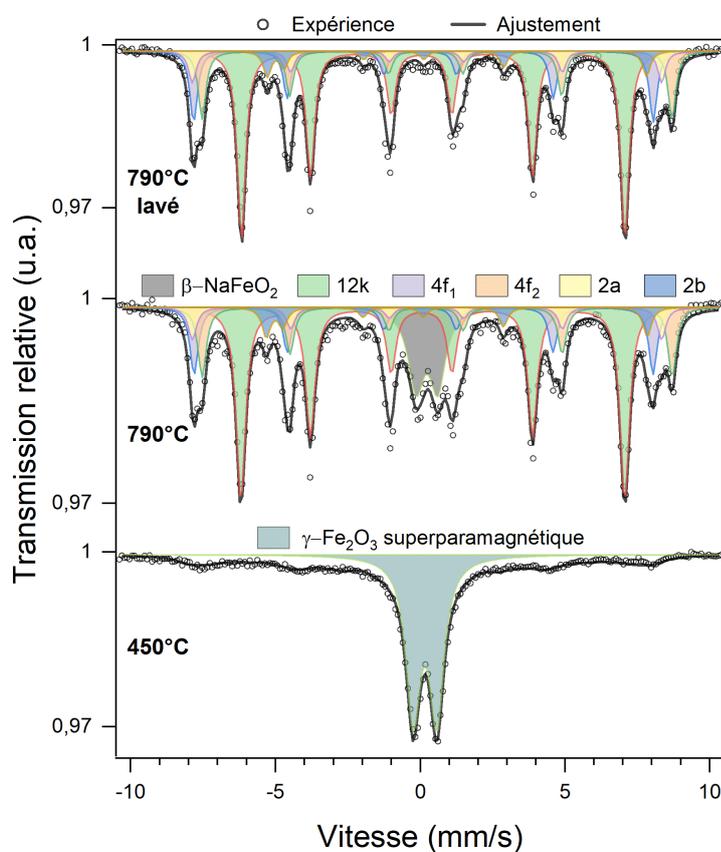


FIGURE IV.12 – Spectres Mössbauer des poudres calcinées à 450 °C et 790 °C (avant et après lavage)

L'échantillon recuit à 450 °C montre un spectre dominé par un doublet paramagnétique comportant une faible portion d'un sextuplet magnétique à raies larges. Les paramètres hyperfins, récapitulés dans le tableau IV.5, sont toujours en accord avec une phase  $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ . L'augmentation considérable de la part du doublet superparamagnétique, passant de 6,5 % pour la méthode classique à 66 % pour la méthode modifiée est le signe d'une taille de particule de  $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$  nettement plus petite que celle obtenue par la méthode classique.

L'échantillon recuit à 790 °C avant lavage montre l'ensemble des 5 sextuplets caractéristiques de l'hexaferrite de strontium et la présence d'un doublet central. L'ajustement de ce doublet révèle un déplacement isomérique de 0,37(7)  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$  et une séparation quadripolaire de 0,74(6)  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Il est ainsi attribué à la phase  $\beta - \text{NaFeO}_2$  identifiée par diffraction des rayons X, dans un état superparamagnétique.

Après lavage, seuls les sextuplets caractéristiques d'une phase pure de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  sont observés.

TABLEAU IV.5 – Résultats de l'ajustement des spectres Mössbauer des échantillons de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  synthétisée par méthode sol-gel modifiée

| Échantillon          | Contribution                          | Aire (%) | $\delta$<br>( $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) | $\Gamma_{1/2}$<br>( $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) | SQ ou $2\epsilon$<br>( $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) | $B_{hf}$<br>(T) $\pm 0,02$ |
|----------------------|---------------------------------------|----------|---|---|--|----------------------------|
| Recuit à 450 °C      | $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$      | 34       | 0,33(0)                                       | –   | 0,04(5)  | 36,0                       |
|                      | $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (SP) | 66       | 0,33(0)                                       | 0,32  | 0,81(9)  | –                          |
| Recuit à 790 °C      | SFO 12 <i>k</i>                       | 44,8     | 0,38(9)                                       | 0,19  | 0,39(1)  | 41,2                       |
|                      | SFO 4 <i>f</i> <sub>1</sub>           | 16,3     | 0,21(1)                                       | 0,19  | 0,11(5)  | 49,2                       |
|                      | SFO 4 <i>f</i> <sub>2</sub>           | 13,0     | 0,54(1)                                       | 0,19  | 0,39(7)  | 50,4                       |
|                      | SFO 2 <i>a</i>                        | 5,6      | 0,40(3)                                       | 0,19  | 0,01(7)  | 50,3                       |
|                      | SFO 2 <i>b</i>                        | 5,6      | 0,31(7)                                       | 0,19  | 2,20(1)  | 40,8                       |
|                      | $\beta - \text{NaFeO}_2$              | 14,7     | 0,37(7)                                       | 0,32  | 0,74(6)  | –                          |
| Recuit à 790 °C lavé | SFO 12 <i>k</i>                       | 50,4     | 0,39(1)                                       | 0,17  | 0,40(2)  | 41,1                       |
|                      | SFO 4 <i>f</i> <sub>1</sub>           | 18,3     | 0,19(4)                                       | 0,17  | 0,09(5)  | 49,3                       |
|                      | SFO 4 <i>f</i> <sub>2</sub>           | 17,2     | 0,53(1)                                       | 0,17  | 0,38(8)  | 50,4                       |
|                      | SFO 2 <i>a</i>                        | 7,8      | 0,37(9)                                       | 0,17  | 0,06(0)  | 50,2                       |
|                      | SFO 2 <i>b</i>                        | 6,3      | 0,32(3)                                       | 0,17  | 2,16(6)  | 40,6                       |

#### IV.4.4 Caractérisation par magnétométrie SQUID

Les propriétés magnétiques de l'échantillon après lavage ont été investiguées par magnétométrie SQUID à 300 K. Le cycle d'hystérésis, présenté sur la figure IV.13, révèle un  $H_c$  de 6,8 kOe comparable à celui obtenu par voie sol-gel classique et une aimantation à saturation nettement supérieure, de l'ordre de  $74,7 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ . Cette dernière est proche de l'aimantation à saturation mesurée pour un monocristal de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  ( $74,3 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ ) [11, 30]. Par ailleurs, ces valeurs sont légèrement meilleures que celles obtenues avec la même méthode par Sapoletova *et al.* [42] ( $H_c = 6,1 \text{ kOe}$  et  $M_S = 63 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

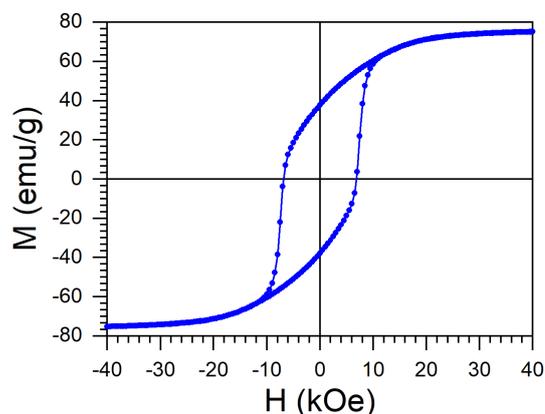


FIGURE IV.13 – Cycle d'hystérésis de la poudre de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  synthétisée par voie sol-gel modifiée

#### IV.4.5 Caractérisation par microscopie électronique

Une analyse par microscopie électronique a été effectuée sur la poudre de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  après lavage. Les images MEB, présentées sur la figure IV.14, montrent des particules sous forme de plaquettes d'environ 110 nm de côté par 15 nm d'épaisseur. En comparaison avec la méthode sol-gel classique, les particules sont nettement moins agglomérées grâce à l'utilisation de la matrice de NaCl pendant le recuit.

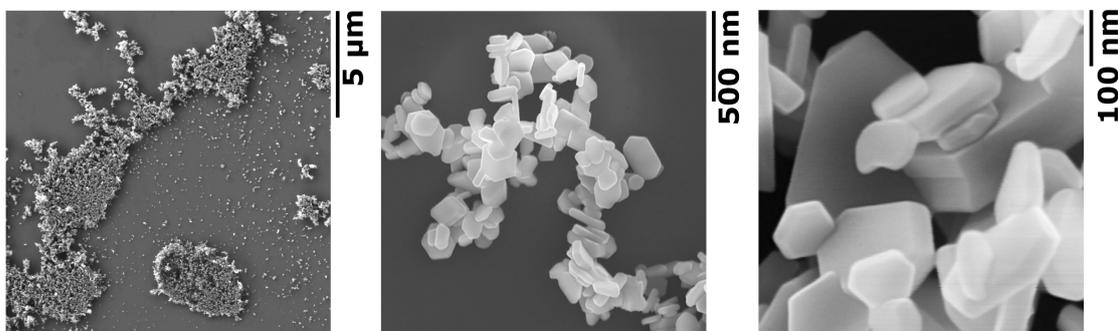


FIGURE IV.14 – Images MEB des nanoparticules de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  synthétisées par voie sol-gel modifiée

La figure IV.15a présente une image MET de particules de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  suivant différentes orientations. Une vue à fort grossissement de la tranche d'une plaquette, visible sur la figure IV.15b, montre une alternance de lignes claires et sombres. La distance inter-planaire mesurée est de l'ordre de 23,1 Å et correspond au paramètre  $c$  de la maille cristalline du  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

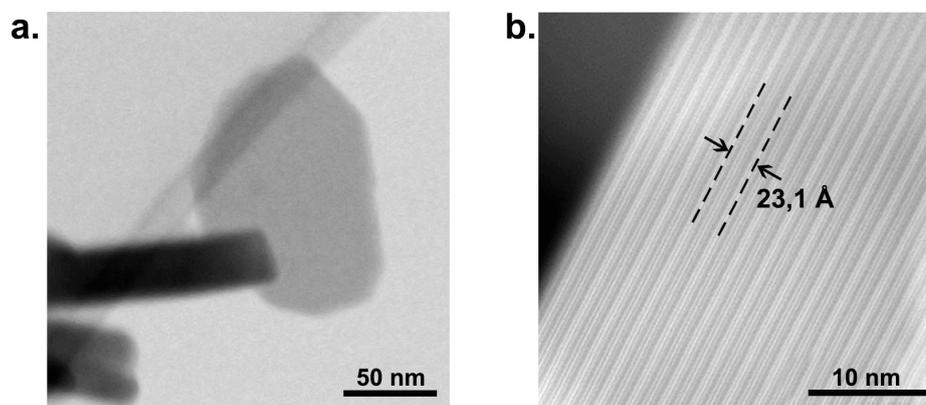


FIGURE IV.15 – Images MET de nanoparticules de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  synthétisées par voie sol-gel modifiée (a) suivant différentes orientations et (b) grossissement suivant la tranche

## IV.5 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, la synthèse de nanoparticules de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  a été réalisée par voie sol gel à partir de nitrates de Fe et de Sr. Une calcination à 850 °C a permis de produire une phase pure de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  bien cristallisée. Les nanoparticules obtenues ont une taille inférieure à la taille critique de monodomaine magnétique et possèdent des propriétés magnétiques proches des limites théoriques ( $H_{C(th)} = 7,9\text{kOe}$  [57]). Cependant, ces particules sont hautement agglomérées et forment des amas spongieux d'une vingtaine de micromètres. Cela les rend inadéquates pour une application aux aimants nanocomposites.

Dans la seconde partie du chapitre, un procédé légèrement différent avec une calcination dans une matrice de NaCl a été réalisé. Dans cette approche, l'utilisation de chlorures de fer et de strontium comme précurseurs en présence de carbonate de sodium permet de former le NaCl pendant la synthèse. Ce dernier sert alors de matrice lors de la calcination, limitant ainsi l'agglomération des particules. Après lavage, une phase pure de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  est obtenue avec des nanoparticules bien dispersées sous forme de plaquette de 110 nm de côté et 15 nm

d'épaisseur. L'étude magnétique révèle une aimantation à saturation et un champ coercitif plus élevés que ceux obtenus via la méthode sol-gel classique.

## IV.6 Références

- [1] J.-M. LE BRETON, L. LECHEVALLIER, P. TENAUD et A. MOREL : *Techniques de l'ingénieur Matériaux magnétiques en électrotechnique*, (ref. article : d2100), 2009. fre.
- [2] H. KOJIMA : *Handbook of Ferromagnetic Materials*, 3:305–391, 1982.
- [3] K. KIMURA, M. OHGAKI, K. TANAKA, H. MORIKAWA et F. MARUMO : *Journal of Solid State Chemistry*, 87(1):186–194, jul 1990.
- [4] L. LECHEVALLIER, J. M. Le BRETON, A. MOREL et P. TENAUD : *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20(17):175203, apr 2008.
- [5] H. A. KRAMERS : *Physica*, 1(1-6):182–192, jan 1934.
- [6] P. W. ANDERSON : *Physical Review*, 79(2):350–356, jul 1950.
- [7] E.W. GORTER : *Proceedings of the IEE - Part B : Radio and Electronic Engineering*, 104(5S):255–260, 1957.
- [8] B. ABRAIME, M. Ait TAMERD, A. MAHMOUD, F. BOSCHINI, A. BENYOUSSEF, M. HAMEDOUN, Y. XIAO, A. EL KENZ et O. MOUNKACHI : *Ceramics International*, 43(17):15999–16006, dec 2017.
- [9] F. MOLINARI, A. MAIGNAN, S. MARINEL et E. SAVARY : *Ceramics International*, 43(5):4229–4234, apr 2017.
- [10] H. KOJIMA : *In Handbook of Ferromagnetic Materials*, pages 305–391. Elsevier, 1982.
- [11] B. T. SHIRK et W. R. BUESSEM : *Journal of Applied Physics*, 40(3):1294–1296, mar 1969.
- [12] R. C. PULLAR : *Progress in Materials Science*, 57(7):1191–1334, sep 2012.
- [13] J. PARK, Y.-K. HONG, W. LEE, S.-Y. AN, J.-W. SEO et K.-H. HUR : *IEEE Magnetics Letters*, 6:1–3, 2015.
- [14] Z.F. ZI, Y.P. SUN, X.B. ZHU, Z.R. YANG, J.M. DAI et W.H. SONG : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320(21):2746–2751, nov 2008.
- [15] A. Z. EIKELAND, M. STINGACIU, A. H. MAMAKHEL, M. SAURA-MÚZQUIZ et M. CHRISTENSEN : *Scientific Reports*, 8(1), may 2018.
- [16] D. CHEN, Y. MENG, K. H. GANDHA, D. ZENG, H. YU et J. P. LIU : *AIP Advances*, 7(5):056214, jan 2017.
- [17] J. DING, D. MAURICE, W.F. MIAO, P.G. MCCORMICK et R. STREET : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 150(3):417–420, nov 1995.
- [18] J. DING, W.F. MIAO, P.G. MCCORMICK et R. STREET : *Journal of Alloys and Compounds*, 281(1):32–36, nov 1998.
- [19] Z. JIN, W. TANG, J. ZHANG, . L. et Y. DU : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 182 (1-2):231–237, feb 1998.
- [20] F. Sánchez-De JESÚS, A.M. BOLARÍN-MIRÓ, C.A. CORTÉS-ESCOBEDO, R. VALENZUELA et S. AMMAR : *Ceramics International*, 40(3):4033–4038, apr 2014.

- [21] S.V. KETOV, Yu.D. YAGODKIN, A.L. LEBED, Yu.V. CHERNOPYATOVA et K. KHLOPKOV : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 300(1):e479–e481, may 2006.
- [22] H. R. KOOHDAR, S. A. S. EBRAHIMI, A. YOURDKHANI, R. DEGHAN et F. ZAJKANIHA : *Journal of Alloys and Compounds*, 479(1-2):638–641, jun 2009.
- [23] D. D. ZAITSEV, S. E. KUSHNIR, P. E. KAZIN, Y. D. TRETAKOV et M. JANSEN : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 301(2):489–494, jun 2006.
- [24] H. YAMAMOTO, H. KUMEHARA, R. TAKEUCHI et H. NISHIO : *Le Journal de Physique IV*, 07(C1):C1–535–C1–536, mar 1997.
- [25] D.-H. CHEN et Y.-Y. CHEN : *Journal of Colloid and Interface Science*, 236(1):41–46, apr 2001.
- [26] J. FANG, J. WANG, L.-M. GAN, S.-C. NG, J. DING et X. LIU : *Journal of the American Ceramic Society*, 83(5):1049–1055, dec 2004.
- [27] A. DRMOTA, A. ŽNIDARŠIČ et A. KOŠAK : *Journal of Physics : Conference Series*, 200(8):082005, jan 2010.
- [28] A. DRMOTA, M. DROFENIK et A. ŽNIDARŠIČ : *Ceramics International*, 38(2):973–979, mar 2012.
- [29] M. JEAN, V. NACHBAUR, J. BRAN et J.-M. Le BRETON : *Journal of Alloys and Compounds*, 496(1-2):306–312, apr 2010.
- [30] A. ATAIE, I. R. HARRIS et C. B. PONTON : *Journal of Materials Science*, 30(6):1429–1433, mar 1995.
- [31] B. GRINDI, Z. BEJI, G. VIAU et A. BENALI : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 449:119–126, mar 2018.
- [32] S. SHAFIU, H. SÖZERI et A. BAYKAL : *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 27(6):1593–1598, jan 2014.
- [33] A. XIA, C. ZUO, L. CHEN, C. JIN et Y. LV : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 332:186–191, apr 2013.
- [34] S. SULAIMAN, R. S. AZIZ, J. HASSAN, A. ZAKARIA, N. N. C. MUDA, N. M. M. SHAHRANI, N. DAUB, H.A. AZIZAN et M.A. MUSA : Effect of pH variation on magnetic proerites of strontium hexaferrite nanoparticles synthesized by sol gel process. *J. Solid St. Sci. and Technol. Letters*, 16(1-2):83–87, 2015. ISSN 0128-8393.
- [35] M. S. MUSTAFFA, R. S. AZIS et S. SULAIMAN : *In Sol-Gel Method - Design and Synthesis of New Materials with Interesting Physical, Chemical and Biological Properties*. IntechOpen, feb 2019.
- [36] T. T. V. NGA, N. P. DUONG, T. T. LOAN et T. D. HIEN : *Journal of Alloys and Compounds*, 610:630–634, oct 2014.
- [37] S. M. MASOUDPANAH et S. A. S. EBRAHIMI : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324(14):2239–2244, jul 2012.
- [38] R. S. AZIS, S. SULAIMAN, I. R. IBRAHIM, A. ZAKARIA, J. HASSAN, N. N. C. MUDA, R. NAZLAN, N. M. SAIDEN, Y. W. FEN, M. S. MUSTAFFA et K. A. MATORI : *Nanoscale Research Letters*, 13(1), may 2018.

- [39] W.-J. LEE et T.-T. FANG : *Journal of Materials Science*, 30(17):4349–4354, sep 1995.
- [40] L. GARCÍA-CERDA : *Journal of Alloys and Compounds*, 369(1-2):182–184, apr 2004.
- [41] X. YANG, Q. LI, J. ZHAO, B. LI et Y. WANG : *Journal of Alloys and Compounds*, 475(1-2):312–315, may 2009.
- [42] N. A. SAPOLETOVA, S. E. KUSHNIR, Y. H. LI, S. Y. AN, J.-W. SEO et K. H. HUR : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 389:101–105, sep 2015.
- [43] S. K. CHAWLA, S. S. MEENA, P. KAUR, R.K. MUDSAINIYAN et S.M. YUSUF : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 378:84–91, mar 2015.
- [44] S. W. LEE, S. Y. AN, S. J. KIM, I.-B. SHIM et C. S. KIM : *IEEE Transactions on Magnetics*, 39(5):2899–2901, sep 2003.
- [45] E. KIANI, A. S. H. ROZATIAN et M. H. YOUSEFI : *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 24(7):2485–2492, feb 2013.
- [46] Y. C. WONG, J. WANG et G. B. TEH : *Procedia Engineering*, 76:45–52, 2014.
- [47] E. DAREZERESHKI, M. RANJBAR et F. BAKHTIARI : *Journal of Alloys and Compounds*, 502(1):257–260, jul 2010.
- [48] K. KIM, C.-Y. SUH, S.-W. CHO, K.-M. ROH, H. KWON, K. SONG et I.-J. SHON : *Talanta*, 94:348–352, may 2012.
- [49] X. OBRADORS, X. SOLANS, A. COLLOMB, D. SAMARAS, J. RODRIGUEZ, M. PERNET et M. FONT-ALTABA : *Journal of Solid State Chemistry*, 72(2):218–224, feb 1988.
- [50] *In Magnetic Oxides and Composites*, pages 49–100. Materials Research Forum LLC, may 2018.
- [51] I. DANILENKO, T. KONSTANTINOVA, N. PILIPENKO, G. VOLKOVA et V. GLASUNOVA : *Particle & Particle Systems Characterization*, 28(1-2):13–18, apr 2011.
- [52] V. V. PANKOV, M. PERNET, P. GERMI et P. MOLLARD : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 120(1-3):69–72, mar 1993.
- [53] Y. LIU, M. G.B. DREW, Y. L., J. WANG et M. ZHANG : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(7):814–818, apr 2010.
- [54] V. V. PANKOV : *Materials Science Forum*, 62-64:603–604, jan 1991.
- [55] Z.H. YANG, Z.W. LI et Y.H. YANG : *Materials Chemistry and Physics*, 144(3):568–574, apr 2014.
- [56] S. SINGH, A. TOVSTOLYTKIN et G. S. LOTEY : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 458:62–65, jul 2018.
- [57] K. HANEDA, C. MIYAKAWA et K. GOTO : *IEEE Transactions on Magnetics*, 23(5):3134–3136, sep 1987.

# Chapitre V

## Élaboration de nanocomposites

### $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Fe}-\text{Co}$

#### Sommaire

---

|   |            |
|---|------------|
| <b>V.1 Principe du couplage d'échange magnétique</b> . . . . .  | <b>106</b> |
| <b>V.2 Nanocomposites à base de <math>\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}</math></b> . . . . .                          | <b>107</b> |
| <b>V.3 Élaboration de nanocomposites <math>\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Fe}-\text{Co}</math></b> . . . . . | <b>108</b> |
| V.3.1 Méthode ex-situ . . . . .   | 110        |
| V.3.2 Méthode in-situ . . . . .   | 112        |
| <b>V.4 Conclusion</b> . . . . .   | <b>115</b> |
| <b>V.5 Références</b> . . . . .   | <b>117</b> |

---

## V.1 Principe du couplage d'échange magnétique

Dans les années 1989, Coehoorn *et al.* [1] ont suggéré la présence d'un couplage d'échange entre une phase dure  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  et une phase douce  $\text{Fe}_3\text{B}$  dans un matériau composite  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$ . Ces observations ont été corroborées par les travaux théoriques de Kneller et Hawig [2] qui ont proposé une nouvelle approche d'élaboration d'aimants faisant intervenir un couplage d'échange entre une phase dure et une phase douce. Tirant profit de la coercivité élevée de la phase dure et de la haute aimantation de la phase douce, ces aimants dits nanocomposites ou « spring magnets », présentent un produit énergétique  $(\text{BH})_{\text{max}}$  très élevé. Ainsi, avec une fraction volumique de phase douce aussi élevée que 91 %, un  $(\text{BH})_{\text{max}}$  de 120 MG·Oe a été calculé par Skomski et Coey [3] pour un composite  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3/\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$  à grains alignés.

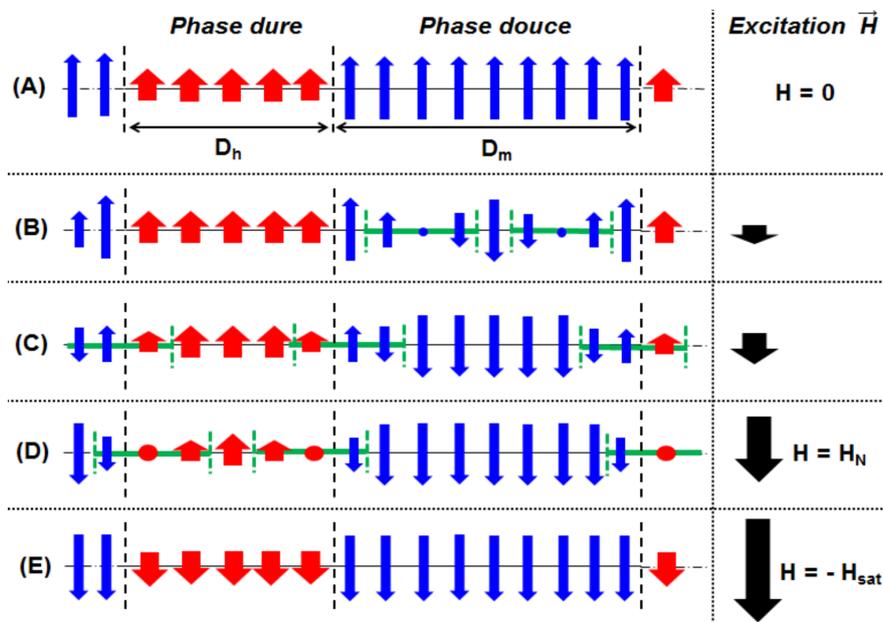


FIGURE V.1 – Illustration du couplage d'échange entre phases magnétiques dure et douce, d'après [4]

La figure V.1 illustre schématiquement le mécanisme du couplage d'échange magnétique entre deux phases dure et douce. Les flèches rouges et bleues représentent les moments magnétiques des phases dure et douce respectivement, leurs longueurs et largeurs matérialisant l'amplitude du moment magnétique et de l'anisotropie associés. Les particules des phases dure et douce ont des tailles respectives  $D_h$  et  $D_m$ . En absence de champ extérieur (Fig. V.1A), les moments magnétiques des deux phases sont orientés suivant une même direction. En appliquant un champ opposé de faible intensité (Fig. V.1B), représenté par des

flèches noires, seuls les moments magnétiques internes de la phase douce sont influencés, formant deux parois de domaine. Alors que ceux à l'interface de la phase dure résistent au retournement et suivent le comportement de cette dernière. L'augmentation progressive du champ extérieur entraîne la migration des parois vers les interfaces ainsi que le renversement des moments magnétiques des deux phases ((Fig. V.1C et D). Finalement, un retournement d'aimantation irréversible (Fig. V.1E) est provoqué par un champ extérieur supérieur au champ de nucléation  $H_N$  de la phase dure.

Le retournement de l'aimantation étant initié dans la phase douce avant de se propager par déplacement de parois à l'ensemble du matériau, il est crucial de contrôler la taille des particules douces. En effet, pour obtenir un couplage d'échange efficace et conserver une anisotropie magnétique élevée, la taille des particules de la phase douce  $D_m$  ne doit pas excéder une taille critique  $D_{mc}$  estimée comme le double de la largeur de paroi de domaine  $\delta_h$  de la phase dure [5, 6]. Dans ce travail, l'hexaferrite de strontium est utilisé comme phase dure. La taille critique est estimée à 20 nm.

## V.2 Nanocomposites à base de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

Dans la littérature, plusieurs aimants nanocomposites à base d'hexaferrite de strontium ont été étudiés, le plus souvent couplés à des oxydes tels que le  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [7, 8], le  $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  [9], le  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [10] ou encore le  $\text{La}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  [11]. Ces nanocomposites sont généralement élaborés par des procédés chimiques, l'assemblage entre la phase dure et douce se produisant directement lors de la synthèse de ces dernières.

Le couplage de l'hexaferrite de strontium à une phase métallique est cependant rarement rapporté. Par exemple, un couplage d'échange partiel a été obtenu par Gorbachev *et al.* [12] entre une phase d'hexaferrite de strontium dopé à l'aluminium et des nanoparticules de cobalt via la synthèse de ces dernières en présence de nanoparticules d'hexaferrite. Ce couplage partiel a été expliqué par une nucléation hétérogène des particules de Co à la surface de celles d'hexaferrite (fraction couplée) qui se produit parallèlement à une nucléation homogène (fraction découplée) (Fig. V.2a).

Une autre étude réalisée par Shen *et al.* [13] montre un couplage d'échange magnétique entre des nanofils d'hexaferrite de strontium préparés par électrofilage et une phase douce de  $\alpha\text{-Fe}$  obtenue par réduction sélective de ces derniers. Un excellent couplage d'échange entre les deux phases perdurant jusqu'à des teneurs en phase douce de 90 %<sub>wt</sub> a été ainsi obtenu.

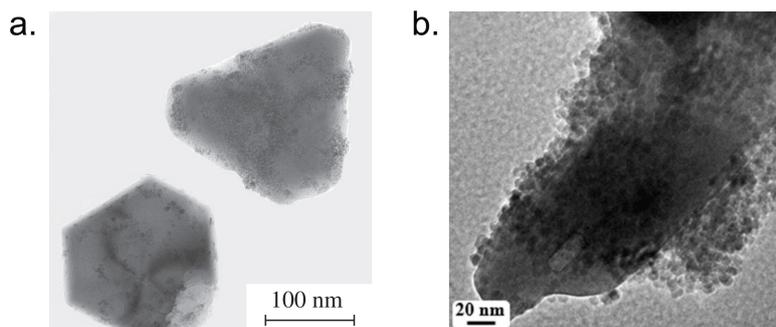


FIGURE V.2 – Images MET des nanocomposites (a) SrFe<sub>10.7</sub>Al<sub>1.32</sub>O<sub>19</sub>/Co [12] et (b) SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>/Fe-Co [14]

Par ailleurs, des nanocomposites SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>/Fe-Co ont été élaborés par Pang *et al.* [14] via un broyage cryogénique de nanofils d'hexaferrite ( $\varnothing=40$  nm) et de nanoparticules Fe-Co (10 nm) préalablement synthétisés par électrofilage et réduction au n-butyllithium, respectivement. Un couplage d'échange efficace entre ces deux phases a été ainsi obtenu jusqu'à une teneur massique de 15 % en Fe-Co, portant les aimantations à saturation et rémanente à 70,8 emu·g<sup>-1</sup> et 32,1 emu·g<sup>-1</sup> respectivement, contre 55,2 emu·g<sup>-1</sup> et 30,0 emu·g<sup>-1</sup> pour les particules d'hexaferrite seuls.

Xu *et al.* [15] ont également rapporté un couplage d'échange efficace entre le SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> et le Fe-Co jusqu'à une teneur de 10 % en Fe-Co. L'assemblage entre les deux phases a été réalisé par une simple dispersion à l'ultrason des poudres dures et douces dans un mélange d'éthanol et d'hexane.

En résumé, les nanocomposites à base de SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> peuvent être élaborés par assemblage entre les deux phases se produisant directement lors de la synthèse de ces dernières ou par mélange des deux matériaux préalablement fabriqués.

### V.3 **Élaboration de nanocomposites SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>/Fe-Co**

Afin d'étudier le couplage d'échange magnétique entre des nanoparticules de SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (SFO) et de Fe-Co, deux méthodes d'assemblage ont été utilisées. Avant de décrire ces assemblages et de détailler les propriétés structurales et magnétiques des nanocomposites obtenus, les propriétés des particules individuelles sont récapitulées ci-dessous.

- Les nanoparticules de Fe-Co sélectionnées sont celles qui ont été synthétisées par méthode polyol en présence de  $1 \times 10^{-2} \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  de RuCl<sub>3</sub> présentée dans la partie III.3.2.3. En effet, leur taille est inférieure à la taille critique ( $D_{mc} = 20 \text{ nm}$ ) requise pour obtenir un couplage d'échange efficace. Ces nanoparticules possèdent une aimantation à saturation élevée de l'ordre de  $159 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ .
- Les nanoparticules de SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> utilisées dans les mélanges ont été synthétisées par la méthode sol-gel « modifiée ». Ces particules se présentent sous forme de plaquettes et ont une taille moyenne ( $d = 115 \text{ nm}$  et  $h = 13 \text{ nm}$ ) largement inférieure à la taille critique d'un monodomaine magnétique, à savoir  $500 \text{ nm}$ . Les mesures magnétiques indiquent une coercivité de  $6,8 \text{ kOe}$  et une aimantation à saturation autour de  $75 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ .

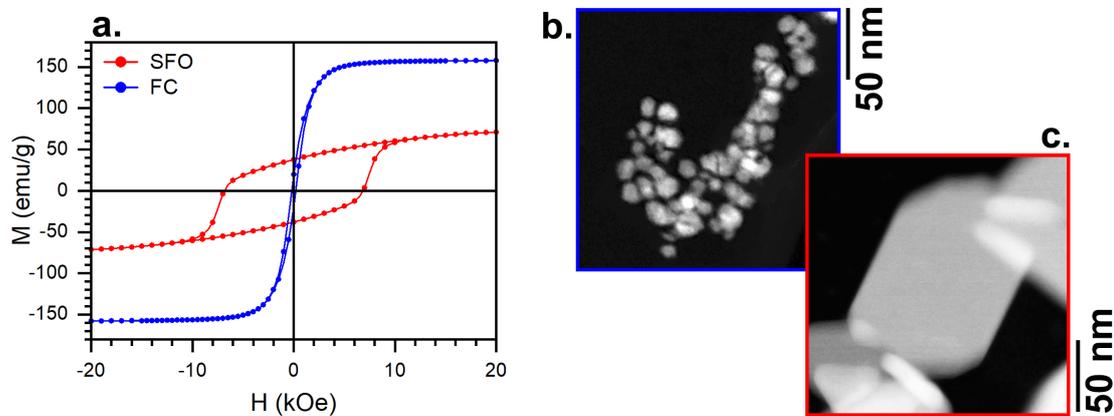


FIGURE V.3 – (a) Cycles d'hystérésis et images MET des nanoparticules (b) de Fe–Co et (c) de SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> correspondantes

Pour l'assemblage de nanoparticules dures et douces, le couplage d'échange ne peut être obtenu que si les nanoparticules dures et douces sont réparties de manière homogène et sont en contact direct [16, 17]. Pour cela, deux méthodes d'assemblage différentes ont été adoptées : le mélange ex-situ par broyage des poudres individuelles et l'auto-assemblage magnétique in-situ lors de la synthèse de la phase douce.

Dans la suite de ce travail, la proportion de Fe-Co introduite est exprimée en fraction volumique. Cette fraction est calculée par l'équation suivante :

$$\%_{volFe-Co} = \frac{m_{Fe-Co}}{m_{Fe-Co} + m_{SFO} \frac{\rho_{Fe-Co}}{\rho_{SFO}}} \quad (V.1)$$

Les densités volumiques du SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> et du Fe-Co étant  $\rho_{SFO} = 4,842 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  et  $\rho_{Fe-Co} = 8,260 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

### V.3.1 Méthode ex-situ

Pour l'élaboration du composite par broyage, le protocole suivant a été utilisé :

- Les nanoparticules de Fe–Co et de SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> sont dispersées séparément dans 5 mL d'éthanol absolu par sonication jusqu'à obtenir une suspension homogène des nanoparticules
- Les deux solutions colloïdales sont ensuite mélangées puis placées de nouveau dans le bain à ultrasons pendant 10 minutes
- La solution est transvasée dans un mortier puis mélangée manuellement jusqu'à évaporation du solvant
- La pâte obtenue est enfin séchée dans un dessiccateur sous-vide
- Afin d'améliorer le contact entre les deux phases, un compactage de la poudre sous 10 tonnes a été effectué au moyen d'une presse hydraulique

Un composite avec 5 %<sub>vol</sub> de Fe–Co a été ainsi réalisé. Les analyses par diffraction des rayons X et spectrométrie Mössbauer ont permis de vérifier ces proportions et sont présentées sur la figure V.4.

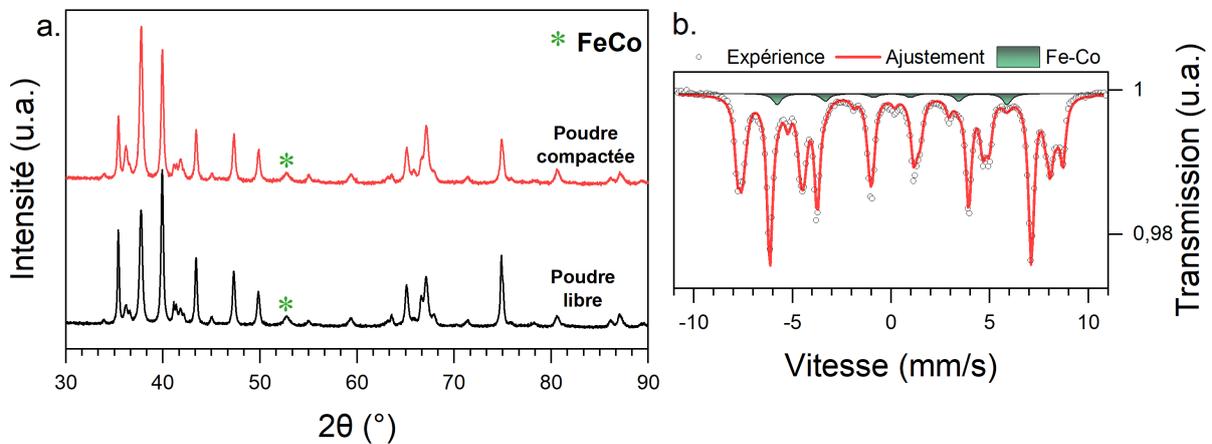


FIGURE V.4 – (a) Diffractogrammes X de la poudre libre et compactée et (b) spectre Mössbauer du nanocomposite ex-situ SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>/(Fe–Co)<sub>5%vol</sub>

Les diffractogrammes des rayons X montrent l'ensemble des pics caractéristiques de l'hexaferrite et un pic supplémentaire à  $2\theta = 52,7^\circ$  (\*) correspondant au plan (1 1 1) du Fe-Co. Le changement des intensités relatives des pics du SFO, notamment ceux correspondant aux plans (1 1 0) et (1 1 4), constatées après compactage indique une tendance des plaquettes à s'orienter lors de la mise en forme. Le pourcentage du Fe-Co dans le mélange a été estimé à 4,8 %<sub>vol</sub> par affinement Rietveld des diffractogrammes des rayons X et à  $6 \pm 1$  %<sub>vol</sub> par ajustement du spectre Mössbauer.

Les propriétés magnétiques du nanocomposite compacté ont été étudiées par magnéto-métrie SQUID. Le cycle d'hystérésis mesuré ainsi que celui du SFO pur sont présentés sur la figure V.5.

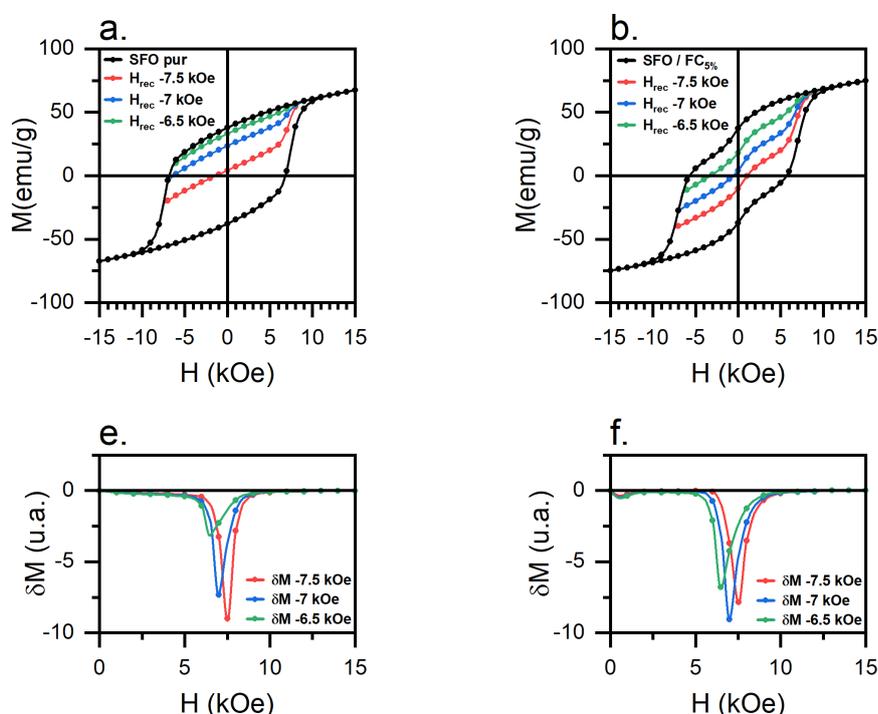


FIGURE V.5 – Cycles d'hystérésis et  $\delta M$  plots du (a,c) SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> pur et du (b,d) nanocomposite ex-situ SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>/(Fe-Co)<sub>5%vol</sub>

En comparaison du SFO pur, le composite possède une aimantation à saturation légèrement supérieure, de l'ordre de  $83,1 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$  au détriment d'une baisse de la coercivité. Le cycle présente des accidents dans le deuxième et le quatrième quadrants caractéristiques d'un comportement magnétique biphasé. Cela indique un couplage d'échange faible ou nul entre les phases dures et douce.

Les  $\delta M$  plots s'avèrent être la technique de choix pour identifier un éventuel couplage d'échange magnétique entre les deux phases. Ces mesures ont été réalisées suivant la méthode développée par Geshev [18], décrite dans la partie II.3.2. D'après cette méthode, une mesure d'un cycle d'hystérésis et d'une courbe de recul à un champ appliqué ( $H_{rec}$ ) proche du champ coercitif est suffisante pour produire un  $\delta M$  plot représentatif de l'état de rémanence global de l'échantillon [18]. Cependant, de manière à confirmer la validité de ces résultats, trois mesures à différents  $H_{rec}$  ont été réalisées. Les  $\delta M$  plots obtenus pour des  $H_{rec}$  de -6,5; -7 et -7,5 kOe sont tracés sur les figures V.5c et V.5d.

Le SFO est ici présenté comme échantillon témoin de la méthode. Quelle que soit la valeur du  $H_{rec}$  utilisée, le  $\delta M$  plot associé est strictement négatif, ce qui implique des interactions purement magnétostatiques entre les particules de SFO.

Le  $\delta M$  plot du nanocomposite montre un comportement similaire indiquant la prédominance des interactions magnétostatiques. L'absence de couplage d'échange magnétique entre le SFO et le Fe-Co est probablement due à un mélange non-homogène des deux phases ou bien à la présence de la couche d'oxyde à la surface des particules de Fe-Co, mise en évidence dans la partie III.3.2.3.

### V.3.2 Méthode in-situ

Suivant cette méthode, l'autoassemblage des nanoparticules des phases dure/douce est réalisé lors de la synthèse des nanoparticules de Fe-Co en présence du SFO. Il se déroule en deux étapes :

- la formation des nanoparticules de Fe-Co suivant le protocole décrit dans le paragraphe §III.3.1.1 en présence de  $1 \times 10^{-2}$  mmol·L<sup>-1</sup> de RuCl<sub>3</sub>
- leur auto-assemblage par attraction magnétique à la surface des particules de SFO.

Une série de trois synthèses a été réalisée en introduisant différentes quantités de SFO de manière à obtenir des composites de 5; 10 et 15 %<sub>vol</sub> en Fe-Co. Afin de vérifier ces proportions, les différents échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X et spectrométrie Mössbauer. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure V.6.

La formation de la phase Fe-Co est mise en évidence par la présence du pic (1 1 1), indexé par le symbole (\*) sur les diffractogrammes des rayons X et du sextuplet d'un champ hyperfin de 36,4 T, indiqué en vert sur les spectres Mössbauer. Ainsi, l'introduction des nanoparticules de SFO dans le milieu réactionnel ne semble pas affecter la réaction de réduction des précurseurs métalliques de fer et de cobalt par l'éthylène glycol.

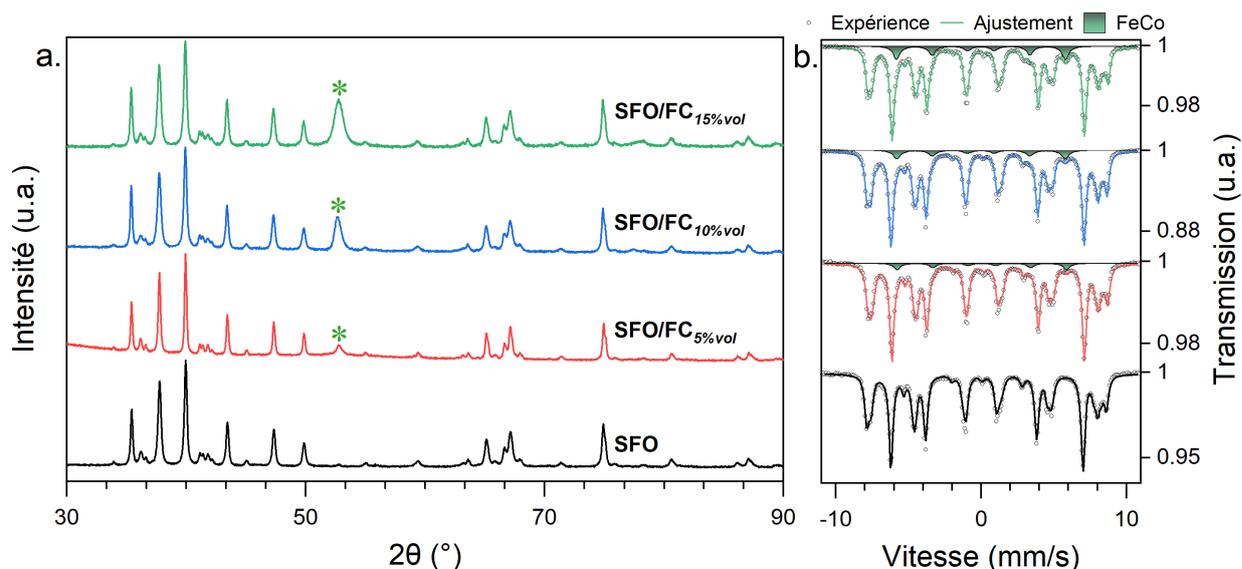


FIGURE V.6 – (a) Diffractogrammes de rayons X et (b) spectres Mössbauer correspondants du SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> pur et des nanocomposites SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>/Fe–Co in-situ pour différentes teneurs en Fe-Co

Les proportions de Fe-Co déterminées à partir des ajustements des diffractogrammes et des spectres Mössbauer sont récapitulées dans le tableau V.1.

TABLEAU V.1 – Proportions volumiques de Fe-Co dans les nanocomposites synthétisés par autoassemblage in-situ, déduites des mesures de diffraction X et Mössbauer

|                                   | % <sub>vol</sub> (Fe–Co)<br>attendu | % <sub>vol</sub> (Fe–Co)<br>Rietveld | % <sub>vol</sub> (Fe–Co)<br>Mössbauer |
|-----------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| Nanocomposite 5 % <sub>vol</sub>  | 5                                   | 4,4                                  | 5 ± 1                                 |
| Nanocomposite 10 % <sub>vol</sub> | 10                                  | 9,2                                  | 10,4 ± 0,5                            |
| Nanocomposite 15 % <sub>vol</sub> | 15                                  | 14,6                                 | 15,1 ± 0,5                            |

Les proportions de Fe-Co et de SFO estimées sont en accord avec celles initialement introduites dans le milieu réactionnel. Cela indique que dans les conditions de synthèse établies dans ce travail, le SFO n'a pas été dégradé par l'éthylène glycol, contrairement à ce qui a été observé par Xu [19] lors de la synthèse d'un nanocomposite SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>/Fe-Co par une méthode similaire à une température plus élevée (180 °C).

Les mesures SQUID réalisées sur ces différents nanocomposites sont présentées sur la figure V.7. Quelle que soit la teneur en Fe-Co, une augmentation de l'aimantation à saturation au détriment de la coercivité est notée. Les cycles d'hystérésis des nanocomposites avec 5%<sub>vol</sub> et 10%<sub>vol</sub> en Fe-Co montrent un comportement quasi mono-phasique traduisant un retournement des moments magnétiques des deux phases dans une même plage de champs. En dépit du léger accident observé sur ces cycles, les  $\delta M$  plots correspondants présentent des pics positifs et ce quelle que soit la valeur du champ  $H_{rec}$  de la mesure. Cela indique un couplage d'échange magnétique efficace entre les nanoparticules de la phase douce et celles de la phase dure. Pour une teneur de 15%<sub>vol</sub> en Fe-Co, le cycle montre clairement un comportement bi-phasique où les moments magnétiques des deux phases dure et douce se retournent à des champs différents. Ce résultat est confirmé par des  $\delta M$  plots strictement négatifs.

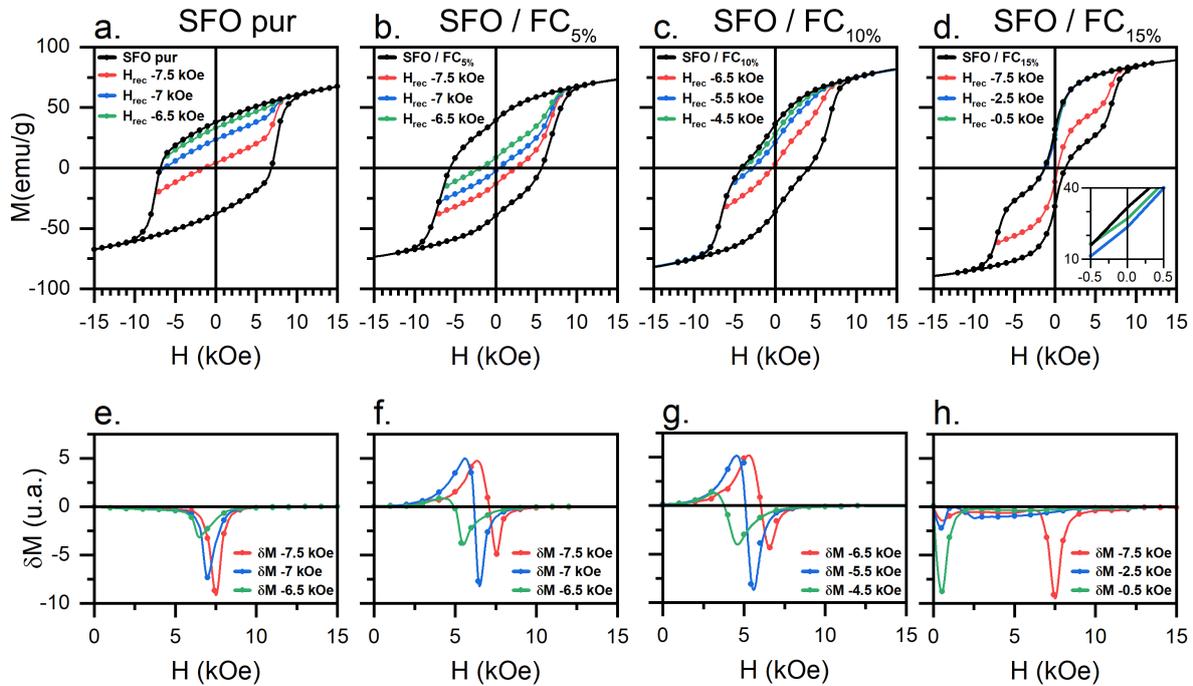


FIGURE V.7 – Cycles d'hystérésis et  $\delta M$  plots du (a,e) SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> pur et des nanocomposites SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>/(Fe–Co) in-situ pour des teneurs en cobalt de (b,f) 5%<sub>vol</sub>, (c,g) 10%<sub>vol</sub> et (d,h) 15%<sub>vol</sub>

Les valeurs de champs coercitifs, d'aimantations rémanentes et à saturations des différents composites sont résumées dans le tableau V.2. L'échantillon avec une teneur en Fe-Co de 5%<sub>vol</sub> est le seul à présenter une augmentation de l'aimantation rémanente par rapport au SFO pur.

TABLEAU V.2 – Récapitulatif des mesures SQUID réalisées pour les nanocomposites in-situ réalisés avec différentes teneur en Fe-Co

|                                     | $H_c$ (kOe) | $M_r$ (emu·g <sup>-1</sup> ) | $M_S$ (emu·g <sup>-1</sup> ) |
|-------------------------------------|-------------|------------------------------|------------------------------|
| $SrFe_{12}O_{19}$                   | 6,8         | 37,5                         | 74,7                         |
| $SrFe_{12}O_{19}/(Fe-Co)_{5\%vol}$  | 5,6         | 40                           | 80                           |
| $SrFe_{12}O_{19}/(Fe-Co)_{10\%vol}$ | 4,0         | 36                           | 88,5                         |
| $SrFe_{12}O_{19}/(Fe-Co)_{15\%vol}$ | 1,2         | 31,7                         | 94,4                         |

Cet échantillon a été analysé par microscopie électronique en transmission. Une image en champ clair ainsi que des cartographies [scanning transmission electron microscopy \(STEM\)-EDS](#) sont exposées sur la figure V.8. Ces analyses révèlent la présence de nanoparticules de Fe-Co (en bleu sur la cartographie élémentaire), légèrement agglomérées entre elles, à la surface des nanoplaquettes de SFO.

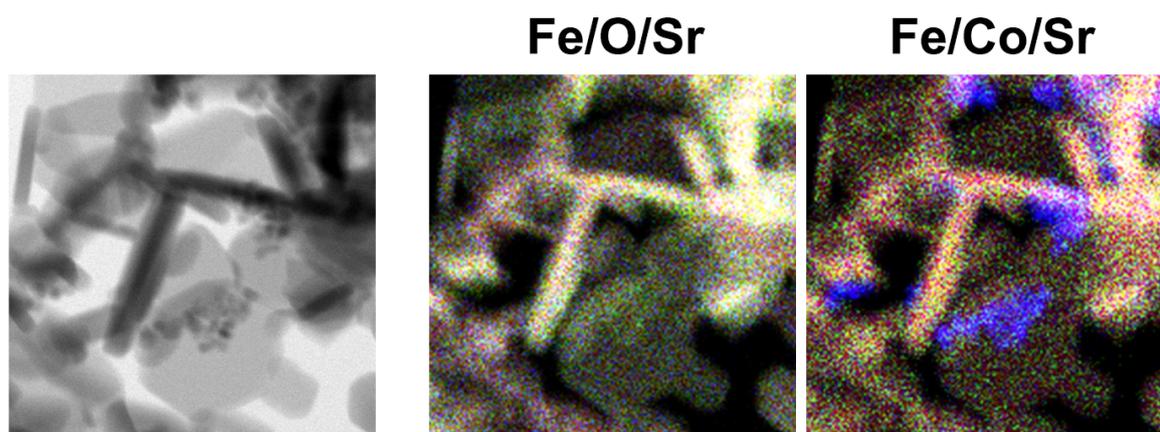
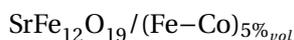


FIGURE V.8 – Images MET et STEM-EDS du nanocomposite in-situ



## V.4 Conclusion

Au travers de ce chapitre, deux méthodes d'élaboration du nanocomposite  $SrFe_{12}O_{19}/Fe-Co$  ont été étudiées.

La première méthode consistant à un mélange ex-situ par broyage des deux phases n'a pas montré de résultat concluant concernant le couplage des deux phases. Cette absence de

couplage est sans-doute liée à la présence de la couche d'oxyde à la surface des nanoparticules de Fe-Co et/ou à un mélange inhomogène des deux phases.

La seconde méthode permet de s'affranchir de ces problèmes en réalisant le couplage in-situ par introduction du SFO lors de la synthèse de la phase douce. Les analyses par diffraction des rayons X et par spectrométrie Mössbauer ont démontré la formation de la phase Fe-Co non-impactée par la présence du SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> dans le milieu réactionnel, ainsi que la stabilité de ce dernier dans l'éthylène glycol à 170 °C. D'autre part, les études magnétiques ont mis en évidence un couplage d'échange magnétique pour les composites avec une teneur de 5 et 10 %<sub>vol</sub> de Fe-Co, ainsi qu'une légère amélioration des propriétés magnétiques pour celui à 5 %<sub>vol</sub>.

## V.5 Références

- [1] R. COEHOORN, D.B. de MOOIJ et C. de WAARD : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 80 (1):101–104, aug 1989.
- [2] E.F. KNELLER et R. HAWIG : *IEEE Transactions on Magnetism*, 27(4):3588–3560, jul 1991.
- [3] R. SKOMSKI et J. M. D. COEY : *Physical Review B*, 48(21):15812–15816, dec 1993.
- [4] M. POUSTHOMIS : *De la synthèse chimique de nanoparticules aux matériaux magnétiques nano-structurés : une approche pour des aimants permanents sans terre rare*. Thèse de doctorat, INSA de Toulouse, janvier 2016.
- [5] R. SKOMSKI, G. C. HADJIPANAYIS et D. J. SELLMYER : *Journal of Applied Physics*, 105(7):07A733, apr 2009.
- [6] R. SKOMSKI, P. MANCHANDA, P. K. KUMAR, B. BALAMURUGAN, A. KASHYAP et D. J. SELLMYER : *IEEE Transactions on Magnetism*, 49(7):3215–3220, jul 2013.
- [7] P. JENUŠ, M. TOPOLE, P. MCGUINNESS, C. GRANADOS-MIRALLES, M. STINGACIU, M. CHRISTENSEN, S. KOBE et K. Žužek ROŽMAN : *Journal of the American Ceramic Society*, 99(6):1927–1934, mar 2016.
- [8] D. ROY et P. S. A. KUMAR : *AIP Advances*, 5(7):077137, jul 2015.
- [9] D. NEUPANE, M. GHIMIRE, H. ADHIKARI, A. LISFI et S. R. MISHRA : *AIP Advances*, 7(5):055602, mar 2017.
- [10] Y.F. XU, Y.Q. MA, S.T. XU, F.L. ZAN, G.H. ZHENG et Z.X. DAI : *Materials Research Bulletin*, 57:13–18, sep 2014.
- [11] J. N. DAHAL, D. NEUPANE et T. P. POUDEL : *AIP Advances*, 9(7):075308, jul 2019.
- [12] E. A. GORBACHEV, L. A. TRUSOV, A. E. SLEPTSOVA, E. O. ANOKHIN, D. D. ZAITSEV, A. V. VASILIEV, A. A. E. et P. E. KAZIN : *Mendeleev Communications*, 28(4):401–403, jul 2018.
- [13] X. SHEN, F. SONG, X. YANG, Z. WANG, M. JING et Y. WANG : *Journal of Alloys and Compounds*, 621:146–153, feb 2015.
- [14] N. PANG, F. YE et Y. JIANG : *Materials Research Express*, 4(7):075031, jul 2017.
- [15] X. XU, Y.-K. HONG, J. PARK, W. LEE et A. M. LANE : *AIP Advances*, 6(5):056026, may 2016.
- [16] H. ZENG, J. LI, J. P. LIU, Z. L. WANG et S. SUN : *Nature*, 420(6914):395–398, nov 2002.
- [17] J. CHEON, J.-I. PARK, J. s. CHOI, Y. w. JUN, S. KIM, M. G. KIM, Y.-M. KIM et Y. J. KIM : *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(9):3023–3027, feb 2006.
- [18] J. GESHEV : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 467:135–138, dec 2018.
- [19] X. XU : *Magnetic properties of nano-composite particles*. Thèse de doctorat, The University of Alabama, 2015.



# Conclusion et perspectives

Les aimants nanocomposites à couplage d'échange magnétique « exchange spring magnets » sont composés d'une phase magnétique dure, ayant une forte coercivité, couplée par échange magnétique à une phase douce de haute aimantation. Ces aimants biphasés présentent ainsi des performances supérieures à celles des aimants classiques. Cependant, trois conditions sont requises pour l'obtention d'un couplage d'échange efficace :

- Des particules de phase douce d'une taille deux fois inférieure à la taille de la paroi de Bloch de celles de la phase dure
- Des particules de phase dure d'une taille n'excédant pas la taille critique d'un monodomaine (pour une coercivité plus élevée)
- Un mélange parfaitement homogène entre les deux phases avec un maximum de surface de contact entre les particules

Dans ce travail, l'alliage Fe-Co avec 35 % de Co a été sélectionné comme phase magnétique douce pour son aimantation à saturation la plus élevée parmi les alliages magnétiques. Quant à la phase dure, le choix a été porté sur le  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  pour sa facilité de production et son faible coût. Pour cela, ce travail s'est déroulé en trois étapes consistant à l'élaboration et l'optimisation des propriétés des nanoparticules des matériaux doux et durs puis à leurs assemblages pour l'obtention d'un aimant nanocomposite.

Le défi de la première étape a été d'élaborer des nanoparticules de Fe-Co d'une taille maximale de 20 nm (la taille de la paroi de Bloch du  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  étant d'environ 9 nm) en utilisant une méthode de synthèse simple à mettre en œuvre et peu coûteuse. Pour cela, la méthode polyol s'est avérée être le meilleur choix.

Dans un premier temps, à titre de référence, des nanoparticules de Fe-Co d'une centaine de nanomètres ont été synthétisées en se basant sur des travaux précédents. Ensuite des tentatives de réduction de la taille des particules ont été réalisées de trois manières :

- La première stratégie visait à ralentir la croissance des nanoparticules via l'utilisation de surfactants. L'acide oléique, le SDS et l'oléylamine, avec différentes concentrations, ont donc été employés. Des effets sur la morphologie ont été observés, cependant aucun de ces produits n'a donné de résultat concluant quant à la diminution de la taille.
- La seconde stratégie consistait à diminuer la concentration en précurseurs métalliques dans le but d'augmenter la constante de diffusion et ainsi réduire la vitesse de croissance des particules. Cette méthode a effectivement permis de diminuer la taille des particules jusqu'à une limite d'une trentaine de nanomètres. Cependant, le contrôle de la composition de l'alliage s'est avéré difficile. Couplé aux très faibles quantités de matière récupérées, cette stratégie s'est montrée peu attrayante.
- Enfin, la dernière stratégie reposait sur l'introduction de germes d'un métal noble qui servent de sites de croissance pour les particules de Fe-Co, supprimant ainsi l'étape de nucléation. L'agent nucléant utilisé est le Ru sous forme de  $\text{RuCl}_3$ . Cette méthode a permis de moduler avec succès la taille des particules de Fe-Co par le simple contrôle de la quantité de ruthénium introduite. Des particules d'une dizaine de nanomètres et présentant un haut niveau de cristallinité ont ainsi été produites. Les propriétés magnétiques de ces dernières se sont révélées très satisfaisantes en comparaison de celles de tailles similaires obtenues par d'autres méthodes.

Au vu des résultats obtenus, c'est cette dernière méthode qui a été retenue pour la synthèse des nanocomposites.

Quant à la phase dure, la synthèse a été réalisée par voie sol gel, méthode à la fois peu coûteuse et permettant de contrôler facilement la taille des particules du fait des nombreux paramètres régissant la synthèse. Ainsi une phase pure de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  a été obtenue avec des nanoparticules sous forme de plaquettes d'environ 150 nm de largeur et 50 nm d'épaisseur, soit largement inférieures à la taille critique d'un monodomaine (à savoir environ 500 nm). Cette taille leur confère une coercivité élevée proche de la limite théorique reportée dans la littérature. Cependant, ces particules sont hautement agglomérées ce qui représente un obstacle au couplage d'échange magnétique.

Pour pallier au problème d'agglomération des nanoparticules, une méthode dite « sol-

---

gel modifiée » a été mise en place. Elle se distingue par une calcination dans une matrice de NaCl qui sert de barrière de diffusion inter-particules. Cela a abouti à des nanoparticules monodomaines bien dispersées et possédant des propriétés magnétiques plus élevées que celles obtenues par voie sol gel classique.

Finalement, quelques tentatives d'assemblage des phases dure d'hexaferrite de strontium et douce de Fe-Co ont été menées dans le but d'obtenir un aimant nanocomposite à couplage d'échange magnétique.

La première méthode utilisée, dite « ex-situ », consiste en un simple mélange par broyage des deux poudres. Les mesures magnétiques effectuées sur ce composite n'ont malheureusement pas montré de couplage entre les deux phases. L'absence de couplage a été attribuée à la présence d'une couche d'oxyde surfacique sur les nanoparticules de Fe-Co.

Cette difficulté a pu être contournée par l'utilisation d'une méthode dite « in-situ » dans laquelle le couplage dur-doux est réalisé lors de la synthèse des nanoparticules de Fe-Co par l'introduction des nanoparticules de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  dans le milieu réactionnel. Un couplage d'échange magnétique a été obtenu pour les nanocomposites avec des teneurs de 5 % et 10 % en Fe-Co, ainsi qu'une légère amélioration des propriétés magnétiques pour celui à 5 %.

Ce léger gain en performances magnétiques pourrait être considérablement amélioré par la densification des poudres nanocomposites assurant ainsi une surface de contact inter-phase maximale. Pour cela, une étude préliminaire de la stabilité du mélange a été réalisée par diffraction des rayons X à haute température sous vide. Cette étude montre une oxydation du Fe-Co à partir d'une température de 550 °C. Au vu de ces résultats, des techniques de frittage à basse température tel que le frittage hydro/solvothermal sont envisageables.

Par ailleurs, il serait intéressant d'investiguer l'effet de la taille des particules de la phase douce sur le couplage d'échange magnétique. En effet, la taille critique requise pour un couplage d'échange optimal, étant calculée théoriquement à partir des caractéristiques du matériau massif, est généralement sous estimée. Cette étude sera d'autant plus aisée à réaliser que la méthode de synthèse du Fe-Co, développée dans ce travail, permet de moduler finement la taille des particules.



# Annexe A

## Liste des acronymes

**T<sub>C</sub>** température de Curie. [35](#)

**AO** Acide oleïque. [39](#), [40](#), [42](#), [47](#)

**CC** cubique centré. [34](#)

**CFC** cubique à faces centrées. [34](#)

**CTAB** Bromure de cétrimonium. [42](#), [44](#), [86](#)

**DOA** Dioctylamine. [40](#)

**EDS** energy dispersive spectroscopy. [25](#), [52](#), [68](#), [115](#)

**EG** éthylène glycol. [45](#), [47](#)

**HDA** Hexadecylamine. [39](#), [40](#)

**MEB** microscopie électronique à balayage. [24](#), [51](#), [57](#), [58](#), [60](#), [99](#)

**MET** microscopie électronique en transmission. [51](#), [60](#), [61](#), [66](#), [68](#), [69](#), [100](#)

**OLA** Oléylamine. [40](#), [42](#)

**PEG** Polyéthylène glycol. [44](#)

**PI** indice de polydispersité. [51](#)

**PVP** Polyvinylpyrrolidone. [42](#), [47](#)

**SA** Acide stéarique. [39](#), [40](#)

**SDS** Dodécylsulfate de sodium. [42](#), [55](#), [57](#), [58](#), [71](#), [86](#)

**SFO** SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. [108](#), [111](#), [112](#), [113](#), [114](#), [115](#), [116](#)

**SQUID** Superconducting QUantum Interference Device. [26](#), [53](#), [62](#), [69](#), [93](#), [99](#), [111](#), [114](#)

**STEM** scanning transmission electron microscopy. [115](#)

**TEG** Tri-éthylène glycol. [47](#)

**TOP** Trioctylphosphine. [42](#), [47](#), [57](#)