

N° d'ordre : 3724

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de Recherche : Centre de Recherche en Energie

Structure de Recherche : Unité Nanoscience et Nanotechnologie

Discipline : Nanomatériaux, Nanostructures, Biomatériaux

Spécialité : Physico-Chimie des Matériaux

Présentée et soutenue le 10/12/2022 par :

El Mostafa ABOUZIR

Etude de l'effet du dopage de Gd^{3+} sur les propriétés structurales, morphologiques et magnétiques des nano-ferrites Co-Mg et Co-Zn pour des applications biomédicales

JURY

El Hassan SAÏDI	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences – Rabat	Président / Rapporteur
Azzeddine El MIDAOU	PES, Université Ibn Tofail, Faculté des Sciences – Kenitra	Examineur / Rapporteur
Rachid AHL LAAMARA	PH, Université Mohammed V, Faculté des Sciences – Rabat	Examineur / Rapporteur
Khalid RAHMANI	PH, Université Mohammed V, Ecole Normale Supérieure – Rabat	Examineur
Mohammed BELAICHE	PES, Université Mohammed V, Ecole Normale Supérieure – Rabat	Directeur de thèse

Année Universitaire :
2021 / 2022

Dédicace

A Allah

Le très Haut, le très Grand, le Clément, L'Omniscient, l'Omnipotent.

Le Tout Puissant, le très Miséricordieux

Qui m'a inspiré

Qui m'a guidé dans le bon chemin Je vous dois ce que je suis devenu

Remerciements

Les travaux présentés dans cette thèse de Doctorat ont été réalisés au sein du laboratoire de l'Unité Nanosciences et Nanotechnologie (UNN) dirigé par le Professeur **Mohammed BELAICHE**, Centre de Recherche en Energie (CRE) à la Faculté des Sciences de Rabat.

*Je voudrais exprimer tout d'abord ma profonde gratitude à mon encadrant de thèse, Monsieur **Mohammed BELAICHE**, Professeur de l'enseignement supérieur à l'Ecole Normale Supérieure de Rabat pour sa gentillesse, sa disponibilité, son soutien sans faille, ses riches conseils et ses exigences de rigueur. Il a toujours su trouver les mots justes pour me motiver et me donner l'envie d'avancer dans ma réflexion. Ce grand professeur sans Compliment c'est unique en son genre pour ses expertise, ses qualités scientifiques, pédagogiques et humaines mélangés à celle d'un père, mérite mon entière reconnaissance. Qu'il sache aussi combien j'ai été touché par la confiance qu'il m'a toujours accordé. Puisse ce travail être à la hauteur de la confiance que vous m'avez accordé.*

*Je remercie sincèrement Monsieur **El Hassan SAÏDI**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat et directeur du laboratoire de Physique des Hautes Energies-Modélisation et Simulation, pour avoir accepté de présider le jury lors de ma soutenance de thèse et ainsi que pour le temps qu'il a consacré à juger ces travaux en tant que rapporteur. Veuillez agréer, monsieur, l'assurance de mon profond respect.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements au Monsieur **Azzeddine El MIDAOUI**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Kenitra Pour ce grand honneur qu'il nous a accordé en acceptant de juger ce travail et d'en être le rapporteur et examinateur de cette thèse.*

*Je voudrais remercier Monsieur **Rachid AHL LAAMARA**, Professeur Habilité à la Faculté des Sciences de Rabat Pour nous avoir accordé l'honneur en jugeant ce travail et d'en être le rapporteur et examinateur, et j'en suis très reconnaissant.*

*Je tiens à remercier Monsieur **Khalid RAHMANI**, Professeur Habilité à l'Ecole Normale Supérieure de Rabat m'a fait l'honneur de participer au jury de soutenance en tant qu'examineur. Je le remercie profondément pour l'intérêt qu'il a porté à mes travaux.*

Je ne saurais oublier de remercier tous les membres de l'Unité Nanoscience et Nanotechnologie (UNN) de l'Ecole Normale Supérieure de Rabat. Merci à tous ceux avec qui j'ai partagé de très bons moments.

Au terme de cette thèse j'aimerais rendre hommage à tous ceux qui de loin ou de près m'ont apporté leurs encouragements. Encore un grand merci à tous pour m'avoir conduit à ce jour mémorable.

Résumé

Les nanoparticules de ferrites de Co-Mg et Co-Zn de formules respectives $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{(2-x)}\text{Gd}_x\text{O}_4$ et $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_4$ ($x=0,02$) ont été préparées par la méthode de co-précipitation pour la première fois. Les effets du dopage au Gd^{3+} sur les propriétés structurales, morphologiques et magnétiques sont déterminés. Les données de diffraction des rayons X, couplées avec l'EDX, et ceux d'analyse infrarouge (FTIR) ont confirmé leurs structure monophasée, hautement cristalline et cubique avec un groupe spatial $Fd\bar{3}m$, et une taille moyenne de cristallites de 54 nm et 32 nm respectivement. Les mesures magnétiques MPMS révèlent un comportement ferrimagnétique des ferrites de Co-Mg dopé au Gd^{3+} à température ambiante et à basse température, montrant une coercivité élevée, une magnétisation à saturation plus élevée de 95.68 emu/g, plus grande que celle de la ferrite de cobalt massif non dopé (80.8 emu/g). L'analyse des mesures magnétiques par le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) indique que la coercivité et la température de curie des nanoparticules de ferrite de Co-Zn augmentent tandis que l'aimantation à saturation diminue lors du dopage avec Gd^{3+} . Les propriétés magnétiques observées dans le présent travail sont significativement améliorées, meilleures que tous les résultats rapportés dans la littérature jusqu'à présent, montrant que la méthode de co-précipitation est efficace pour synthétiser des nanoparticules avec des propriétés magnétiques élevées. Les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse, montrent que l'obtention de propriétés structurales, magnétiques et morphologiques très intéressantes de ces nanoparticules, ainsi que la maîtrise de leur élaboration et le contrôle de leurs tailles de particules et leur qualité cristalline, font de ces ferrites de cobalt des candidats prometteurs pour des applications biomédicales notamment en tant qu'agents de contraste en imagerie par résonance magnétique, mais aussi pour la vectorisation de principes actifs, pour le diagnostic de maladie de cancer et pour le catabolisme de tumeurs par hyperthermie.

Mots-clefs : Biomatériaux, Nanomatériaux, Nanoparticules, Nanostructures, hyperthermie.

Abstract

Co-Mg and Co-Zn ferrite nanoparticles with the respective formulas $\text{Co}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Fe}_{(2-x)}\text{Gd}_x\text{O}_4$ and $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_4$ ($x=0.02$) were prepared by the co-precipitation method for the first time. The effects of Gd^{3+} doping on their structural, morphological and magnetic properties are determined. X-ray diffraction data, coupled with EDS, and infrared analysis (FTIR) confirmed their single-phase, highly crystalline and cubic structure with a $Fd\bar{3}m$ space group, and an average crystallite size of 54 nm and 32 nm respectively. MPMS magnetic measurements reveal ferrimagnetic behavior of Gd^{3+} -doped Co-Mg ferrites at room temperature and low temperature, showing high coercivity, higher saturation magnetization of 95.68 emu/g, greater than that of undoped bulk cobalt ferrite (80.8 emu/g). The analysis of magnetic measurements by vibrating sample magnetometer (VSM) indicates that the coercivity and curie temperature of Co-Zn ferrite nanoparticles increase while the saturation magnetization decreases upon doping with Gd^{3+} . The magnetic properties observed in the present work are significantly improved, better than any results reported in the literature so far, showing that the co-precipitation method is effective in synthesizing nanoparticles with high magnetic properties. The results obtained in the framework of this thesis, show that the obtaining of very interesting structural, magnetic and morphological properties of these nanoparticles, as well as the mastery of their elaboration and the control of their particle sizes and their crystalline quality, make of these cobalt ferrites promising candidates for biomedical applications, in particular as contrast agents in magnetic resonance imaging, but also for the vectorization of active principles, for the diagnosis of cancer disease and for the catabolism of tumors by hyperthermia.

Key Words : Biomaterials, Nanomaterials, Nanoparticles, Nanostructures, Hyperthermia.

Abréviations

NPM : Nanoparticules Magnétiques

NPs : Nanoparticules

MPH : Hyperthermie à Particules Magnétiques

IRM : Imagerie par Résonance Magnétique

SPM : Superparamagnétisme

SPIO : Oxyde de fer superparamagnétique

DRX : Diffraction des Rayons X

NIR : Spectroscopie proche infrarouge

χ_r : Susceptibilité magnétique

M_s : Aimantation à saturation

M_r : Aimantation rémanente

RMN : Résonance magnétique nucléaire

DDS : Système d'administration de médicaments

AMF : Champs magnétiques alternatifs

FTIR ou IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier

MPMS : Système de mesure des propriétés magnétiques

MEB : Microscope électronique à balayage

EDS : Spectroscopie à dispersion d'énergie

m_B : Moment magnétique

T_c : Température de Curie

Liste des Figures

Figure 1.1 - (a) Image TEM typique des Ag NP, l'encadré est l'image de distribution de taille [4] ; (b) Image SEM des nanorods de ZnFe_2O_4 [5].

Figure 1.2 - Gamme de tailles des nanostructures comparée à celles des principaux objets connus.

Figure 1.3 - Réseau de spins et variation thermique de $1/\chi$ correspondant aux différents comportements magnétiques

Figure 1.4- (a) Cycle d'hystérésis d'un matériau magnétique doux, (b) Cycle d'hystérésis d'un matériau magnétique dur.

Figure 1.5- Illustration de la réponse d'une NP superparamagnétique à un champ magnétique appliqué. Le cercle pointillé indique la randomisation des moments en l'absence de champ magnétique externe.

Figure 1.6 -(a) Structure cristalline du spinelle MgAl_2O_4

Figure 1.6 -(b) Structure spinelle

Figure 1.7 - Principe de l'Imagerie par Résonance Magnétique.

Figure 1.8 - Représentation schématique des différentes approches de ciblage des médicaments.

Figure 1.9 - Principe du traitement de cellules tumorales par hyperthermie magnétique.

Figure 2.1 - Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano (a), Montage de type θ - 2θ (b).

Figure 2.2 - Montage de Debye Scherrer.

Figure 2.3 - Schéma de montage Debye Scherrer

Figure 2.4 - Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

Figure 2.5 - Schéma de principe d'un spectromètre IRTF.

Figure 2.6 -Image schématique d'un magnétomètre à l'échantillon vibrant (VSM).

Figure 2.7- Magnétomètre MPMS-XL-7AC

Figure 2.8 -Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur EDS [27].

Figure. 3.1- Etapes de la préparation de la poudre

Figure 3.2 - Diagrammes XRD de $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$ calciné à 800 et 900 °C.

Figure 3.3 - Diagramme DRX affiné par Rietveld typique pour l'échantillon CoFe_2O_4 .

Figure 3.4- Diagramme DRX affiné par Rietveld typique pour l'échantillon $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$.

Figure 3.5- Spectres FTIR des échantillons $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$ et CoFe_2O_4 .

Figure 3.6 -Image MEB des nanoparticules $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$ et la distribution granulométrique correspondante.

Figure 3.7 - Spectre EDS et cartes élémentaires de $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$ et la composition élémentaire correspondante.

Figure 3.8 - Cycles d'hystérésis de l'échantillon $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$

Figure. 4.1- Etapes de la préparation de la poudre

Figure 4.2- Schéma DRX indexé des nanoparticules de CoFe_2O_4 et $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$

Figure 4.3- Raffinement de Rietveld de la diffraction des rayons X de la nanoparticule CoFe_2O_4

Figure 4.4- Raffinement de Rietveld de la diffraction des rayons X des nanoparticules de $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$

Figure4.5- Spectres FTIR des échantillons $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$ et CoFe_2O_4

Figure 4.6- Images de microscopie électronique à balayage (MEB) de (a) CoFe_2O_4 , (b) $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$

Figure 4.7- Distribution de la taille des particules de a CoFe_2O_4 , b $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$

Figure 4.8- Analyse EDX d'un $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$, b CoFe_2O_4

Figure 4.9 - Cycles d'hystérésis des échantillons CoFe_2O_4 et $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$

Figure 4.10 - Magnétisation en fonction de la température de $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$ et CoFe_2O_4

Liste des Tableaux

Tableau 1.1 - Données cristallographiques des ferrites de cobalt

Tableau 1.2- Répartitions cationiques de ferrites de cobalt

Tableau 3.1- Valeurs de taille de cristallite (D), de paramètre de maille (a) et de densité de rayons X ($\rho_{\text{rayons X}}$) pour CoFe_2O_4 et $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$

Tableau 3.2 - Distributions de cations trouvés dans la littérature

Tableau 3.3 - Répartition cationique de $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$

Tableau 3.4 - Bandes vibrationnelles FTIR de CoFe_2O_4 et $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$

Tableau 3.5 - Résultats des mesures magnétiques

Tableau 3.6 - Propriétés magnétiques du CoFe_2O_4 pur préparé *par* coprécipitation

Tableau 3.7 - Expressions permettant de déterminer les distances cation-cation (Me-Me) et cation-anion (Me-O) ainsi que les angles de liaison

Tableau 3.8 - Distances interioniques et angles de liaison calculés cation–anion (Me–O) et cation–cation (Me–Me) dans les échantillons $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$ et CoFe_2O_4

Tableau 3.9 - Angles de liaison calculés des échantillons $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$ et CoFe_2O_4

Tableau 3.10 - Propriétés magnétiques de la ferrite de cobalt préparée par différentes méthodes de synthèse

Tableau 3.11 - Configurations des paires d'ions dans les ferrites spinelles avec des distances et des angles favorables pour des interactions magnétiques efficaces dans les échantillons $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$ et CoFe_2O_4

Tableau 4.1- Comparaison des paramètres structuraux de notre échantillon avec les études de la littérature

Tableau 4.2 - Distribution des cations de CoFe_2O_4 et $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$

Tableau 4.3 - Bandes vibrantes IR détectées dans nos échantillons

Tableau 4.4- Propriétés magnétiques obtenues par des mesures magnétiques

Tableau 4.5 - Expressions pour déterminer les distances cation-cation et cation-anion, et les angles de liaison.

Tableau 4.6 - Distances inter-ioniques calculées entre cation-anion (Me-O) et cation-cation (Me-Me) de l'échantillon $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$ et CoFe_2O_4

Tableau 4.7 - Angle de liaison calculé de l'échantillon $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$ et CoFe_2O_4

Table des matières

Dédicace	i
Remerciements	ii
Résumé	iii
Abstract	iv
Abréviations	v
Liste des Figures.....	vi
Liste des Tableaux.....	viii
Table des matières	ix
Introduction générale.....	1
Références bibliographiques	4
Chapitre I - Etat de l'art.....	6
1.1 Généralités.....	6
1.1.1 Introduction aux nanotechnologies.....	6
1.1.2 Généralités sur les nanoparticules	8
1.2 Différents types des Nanoparticules.....	9
1.2.1 Liposomes	9
1.2.2 Polymères organiques	10
1.2.3 Nanoparticules lipidiques.....	10
1.2.4 Nano-émulsions	11
1.2.5 Micelles.....	11
1.2.6 Nanoparticules d'or.....	11
1.2.7 Nanoparticules d'oxyde de fer	12
1.2.8 Nanoplateformes de Carbone.....	13
1.3 Matériaux et nanoparticules magnétiques	14
1.3.1 Familles de matériaux magnétiques	14

1.3.1.1 Diamagnétisme	14
1.3.1.2 Paramagnétisme	14
1.3.1.3 Ferromagnétisme.....	15
1.3.1.4 Antiferromagnétisme	15
1.3.1.5 Ferrimagnétisme	15
1.3.2 Classification des Matériaux Ferromagnétiques	16
a. Matériaux magnétiques doux.....	16
b. Matériaux magnétiques durs.....	17
c. Matériaux magnétiques semi-durs.....	19
1.3.3 Nanoparticules magnétiques	20
1.4 Généralités sur les ferrites	21
1.4.1 Structure spinelle	21
1.4.2 Spinelles directs et inverses	22
1.4.3 Distribution cationique.....	24
1.5 Applications Biomédicales des nanoparticules magnétiques.....	25
1.5.1 Imagerie par résonance magnétique (IRM) :	27
1.5.2 Principes de base des agents de contraste	28
1.6 Utilisation des NPs en Nanomédecine :	31
1.6.1 Administration de Médicaments	31
a. Ciblage Passif	33
b. Administration localisée	34
c. Ciblage actif.....	34
d. Destruction Interne par IR ou au Champ Magnétique.....	34
1.6.2 Hyperthermie à Particules Magnétiques (MPH).....	35
Références bibliographiques	37
Chapitre II : Techniques de préparation et de caractérisation des nanoparticules de ferrites de cobalt	45
2.1 Techniques de préparation des nanoparticules des ferrites de cobalt	45
2.1.1 Synthèse sol-gel.....	45
2.1.2 Synthèses hydrothermale et solvothermale.	46

2.1.3 Synthèse par Coprécipitation.....	46
2.1.4 Synthèses par d'autres méthodes.	47
2.2 Techniques de caractérisations.....	47
2.2.1 Diffraction des Rayons X.....	47
a. Mode de diffraction	47
b. Principe du Diffraction des Rayons X (DRX).....	48
c. Principe d'un affinement structural par la méthode de RIETVELD	49
d. Principe de la méthode de Debye-Scherrer	53
2.2.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)	54
2.2.3 Magnétomètre a échantillon vibrant (VSM)	56
2.2.4 Magnétomètre MPMS.....	57
2.2.5 Microscopie électronique à balayage(MEB).....	58
a. Principe de fonctionnement :	58
b. Application	59
2.3 Conclusion.....	61
Références bibliographiques	62
Chapitre III - Elaboration et caractérisation de nanoparticules de ferrite de Co-Mg dopé par Gd³⁺ pour des applications biomédicales	65
3.1 Introduction	65
3.2 Détails expérimentaux.....	67
3.2.2 Caractérisation	68
3.3 Propriétés structurales, morphologique et magnétique des nanoparticules de ferrite de Co-Mg dopé au Gd ³⁺	68
3.3.1 Analyse structurale par Diffraction de Rayon X	68
3.3.2 Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).	75
3.3.3 Étude morphologique par microscopie électronique à balayage	77
3.3.4 Etude des propriétés magnétiques	80
3.4 Conclusion.....	88
Références bibliographiques	89

Chapitre IV : Elaboration et caractérisation de nanoparticules de ferrite de Co-Zn dopé par Gd³⁺ pour des applications biomédicales	94
4.1 Introduction	94
4.2 Détails expérimentaux.....	96
4.2.1 Synthèse.....	96
4.2.2 Caractérisation	97
4.3 Propriétés structurales, morphologiques et magnétiques des nanoparticules de ferrite de Co-Zn dopé au Gd ³⁺	97
4.3.1 Analyse structurale par Diffraction de Rayon X	97
4.3.2 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier(FTIR)	103
4.3.3 Étude morphologique par microscopie électronique à balayage	104
4.3.4 Etude des propriétés magnétiques	107
4.4 Conclusion.....	114
Références bibliographiques	115
Conclusion générale	119

Introduction générale

Les nanomatériaux à base de ferrite présentent un intérêt majeur sur les plans scientifique et technologique en raison de leurs propriétés optiques, magnétiques et électriques particulières. Les caractéristiques structurales uniques, l'énergétique, l'adaptation et les stratégies de production des nanostructures constituent le contexte expérimental et conceptuel du domaine des nanosciences. Le contrôle approprié des propriétés et de l'activité des nanostructures peut conduire à de nouveaux dispositifs et technologies. La déviation des propriétés des matériaux nanométriques par rapport à celles des matériaux massifs correspondants est liée aux effets de surface, qui dépendent principalement du rapport surface/volume, de la taille des particules, de la composition chimique et des interactions entre les particules et des confinements quantiques des porteurs de dopage. Il convient de noter que les développements rapides dans le domaine des nanotechnologies ont ouvert de vastes possibilités de compréhension et d'utilisation des matériaux magnétiques. Plusieurs groupes de recherche étudient les nanoparticules d'oxyde de spinelle et en particulier les nano-ferrites en raison de leurs applications potentielles dans les dispositifs magnétiques, la technologie des micro-ondes, les supports d'enregistrement magnétique à haute densité, le traitement du cancer, les systèmes d'administration de médicaments, l'imagerie par résonance magnétique et d'autres domaines. En effet, les nanoparticules magnétiques sont également très utilisées dans le domaine de la biomagnétique pour un large éventail d'applications, telles que l'administration de médicaments [1] et la détection [2].

Bien que de nombreux travaux aient utilisé la coprécipitation pour la synthèse des nanoparticules de ferrites de cobalt, peu d'études ont comparé les distributions cationiques et les propriétés magnétiques des ferrites de cobalt dopés par des éléments terres-rares. À notre connaissance, les distributions cationiques et les distributions microstructurales des nano-ferrites de Co–Mg dopés aux éléments terres-rares n'ont pas été rapportées à ce jour.

D'autre part, les nanoparticules de ferrites Co-Zn présentent un intérêt particulier car leurs propriétés magnétiques et structurales peuvent être adaptées en contrôlant la composition vis-à-vis du Zn. L'étude du comportement magnétique des ferrites de Co-Zn montre des résultats intéressants [3-5]. Plusieurs études montrent que la substitution des nanoparticules de ferrite de Co par du zinc n'a pas d'influence significative sur l'aimantation à saturation. Bien que la concentration de Zinc soit jusqu'à 50% du cobalt. En revanche, la substitution du zinc peut

modifier de manière significative l'anisotropie magnétique des nanoparticules, entraînant un changement de coercivité, ce qui favorise l'utilisation de ces nanoparticules dans plusieurs applications [6-12]. En outre, les éléments terres-rares sont une source alternative et économique pour améliorer les propriétés magnétiques en raison de leur fort couplage spin-orbite des électrons $4f$ non appariés [13, 14]. Les éléments terres rares possèdent des moments magnétiques élevés, une anisotropie magnéto-cristalline élevée et une magnétostriction très élevée à basse température en raison de la nature localisée des électrons $4f$. Ainsi, le dopage avec de petites quantités d'éléments terre-rares peut améliorer les propriétés magnétiques des nano-ferrites, en particulier la coercivité magnétique, les rendant adaptées à différentes applications (par exemple, le traitement de l'hyperthermie et d'autres applications biomédicales) [15,16].

L'objectif de cette thèse est de déterminer les effets du dopage avec les ions Gd^{3+} sur les propriétés structurales, morphologiques et magnétiques des nanoparticules à base de ferrite de Co-Mg, de formule $Co_{0,7}Mg_{0,3}Fe_{(2-x)}Gd_xO_4$ ($x=0,02$) et ferrite de Co-Zn, de formule $Co_{0,7}Zn_{0,3}Fe_{(2-x)}Gd_xO_4$ ($x = 0.02$), préparées par la voie de synthèse de coprécipitation. Dans ce travail, la méthode de coprécipitation a été utilisée car elle est simple et économique, permettant ainsi de produire de grandes quantités de nanoparticules avec un contrôle raisonnable de la composition chimique et de la taille des particules, et ainsi favorisant la mise à l'échelle industrielle. Par conséquent, l'optimisation des paramètres de synthèse (température, temps et molarité) conduirait à de meilleurs résultats en termes de morphologies des nanoparticules, de surfaces spécifiques et de distribution de la taille des pores, ce qui conduit à l'amélioration de leurs propriétés magnétiques [17].

Pour réaliser l'objectif de phases synthétisées nous avons utilisé les méthodes de caractérisation suivantes : Diffraction par Rayons X (DRX) sur poudre suivie d'un affinement Rietveld, Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), Magnétomètre à Echantillon Vibrant (VSM), et Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

Le manuscrit de cette thèse est organisé en quatre chapitres:

- Le premier chapitre est une introduction générale basée sur une étude bibliographique où l'on expose les nanomatériaux multifonctionnels et les différents types des nanoparticules et leurs propriétés magnétiques ; On se focalise ensuite sur les ferrites et leurs propriétés structurales et magnétiques des spinelles, et enfin sur les applications des nanoparticules dans le domaine biomédical.

- Le deuxième chapitre présente l'ensemble des méthodes et techniques expérimentales de synthèse et de caractérisation des nanoparticules, élaborées dans le cadre des travaux de cette thèse, en vue d'étudier leurs propriétés.
- Le troisième chapitre consiste en l'étude des effets du dopage au Gd^{3+} sur les propriétés structurales, morphologiques et magnétiques de nanoparticules de ferrite de Co-Mg de formule $Co_{0,7}Mg_{0,3}Fe_{(2-x)}Gd_xO_4$ ($x = 0,02$) préparées par coprécipitation.
- Le quatrième et dernier chapitre est consacré à l'étude des effets du dopage avec les ions Gd^{3+} sur les propriétés structurales, morphologiques et magnétiques des nanoparticules de ferrite de Co-Zn de formule $Co_{0,7}Zn_{0,3}Fe_{(2-x)}Gd_xO_4$ ($x = 0,02$) préparées par la méthode de co-précipitation.

Références bibliographique

- [1]. H. Gu, K. Xu, Z. Yang, C.K. Chang, B. Xu, Chem. Commun. 34 (2005) 4270.
- [2]. D. Hoegmann, L. Josephson, R. Weissleder, J.P. Basilion, Bioconjugate Chem. 11 (2000) 941.
- [3]. Z. Bitar, W. Abdeen, R. Awad, Mater. Res. Innov. 24, 104 (2020)
- [4]. R. Ramadan, M.K. Ahmed, V. Uskokovic', J. Alloys Compd. 856, 157013 (2020)
- [5]. A.B. Mugutkar, S.K. Gore, R.S. Mane, S.M. Patange, S.S. Jadhav, S.F. Shaikh, A.M. Al-Enizi, A. Nafady, B.M. Thamer, M. Ubaidullah, J. Alloys Compd. 844, 156178 (2020)
- [6]. S. Agrawal, A. Parveen, A. Azam, J. Magn. Magn. Mater. 414, 144 (2016)
- [7]. C. Singh, S. Jauhar, V. Kumar, J. Singh, S. Singhal, Mater. Chem. Phys. 156, 188 (2015)
- [8]. MS. Hossain, MdB. Alam, M. Shahjahan, MHA Begum, MdM Hossain, S. Islam, N. Khatun, M. Hossain, MS. Alam, Md Al-Mamun (2018) J. Adv. Dielectr. 08:1850030.
- [9]. R.S. Yadav, J. Havlica, M. Hnatko, P. Šajgalí'k, C. Alexander, M. Palou, E. Bartoni'c'kova', M. Boha'c', F. Frajkorova', J. Masilko, M. Zmrzly', L. Kalina, M. Hajdu'chova', V. Enev, J. Magn. Magn. Mater. 378, 190 (2015)
- [10]. S. Jauhar, S. Singhal, Ceram. Int. 40, 11845 (2014)
- [11]. M. Elansary, M. Belaiche, C. Ahmani Ferdi, E. Iffer, I. Bsoul, New J. Chem. Advances RSC 10 (42), 25239-25259(2020).
- [12]. A. Hssaini, M. Belaiche, M. Elansary, J. Mater. Sci. Mater. Electron.32 (9), 11931-11943(2021).
- [13]. C. Stergiou, J. Magn. Magn. Mater. 426, 629 (2017)
- [14]. N. Lwin, M.N. Ahmad Fauzi, S. Sreekantan, R. Othman, Phys. B Condens. Matter 461, 134 (2015).
- [15]. I. Apostolova et JM Wesselinowa , *Solid State Commun.* , 2009, **149** , 986 —990.
- [16]. P. Kumar , J. Chand , S. Verma et M. Singh , *Int. J. Théor. Appl. Sci.* , 2011, **3** , 10 —12
- [17]. S. Gyergyek, D. Makovec, A. Kodre, I. Arc'on, M. Jagodic', M. Drofenik, J. Nanopart. Res. 12, 1263 (2010)

Chapitre I :

Etat de l'art

Chapitre I - Etat de l'art

1.1 Généralités

1.1.1 Introduction aux nanotechnologies

Les nanosciences et les nanotechnologies constituent une tendance relativement récente et sont très répandues dans la recherche scientifique. Elles trouvent leur origine dans l'idée de certains scientifiques du siècle dernier. En 1959, le physicien américain Richard Feynman a prononcé avec assurance un discours légendaire intitulé "There's Plenty of Room at the Bottom". Il en inspire d'autres pour apporter de nouvelles révélations dans le domaine de la nanotechnologie. Le processus qui permet de manipuler des atomes et des molécules individuels à l'aide d'outils et de techniques appropriés, pour obtenir un autre ensemble proportionnellement plus petit à l'échelle souhaitée, a été décrit par Feynman [1,2]. Le terme "nanotechnologie" a été inventé par un scientifique japonais, Norio Taniguchi, de l'université des sciences de Tokyo, en 1974 [3]. Toutefois, le terme est resté inutilisé jusqu'en 1981, date à laquelle Eric Drexler a publié son premier article sur les nanotechnologies. Il ignorait que le terme "nanotechnologie" avait déjà été utilisé par Taniguchi [4-6]. Le concept de nanotechnologie a été développé et popularisé par K. Eric Drexler. Il a fondé le domaine de la nanotechnologie moléculaire, qui comprend les nanosystèmes conçus pour fonctionner à l'échelle moléculaire et les associés de l'assembleur moléculaire [7]. Ses idées sur la nanotechnologie peuvent être citées comme suit : c'est le principe de la manipulation atome par atome, par le contrôle de la structure de la matière au niveau moléculaire, ce qui implique la capacité de construire des systèmes moléculaires avec une précision atome par atome, produisant une variété de nanomachines. Face à cette réalité, le National Science and Technology Council (NSTC) des États-Unis a créé en 1998 un groupe de travail sur les nanosciences, la technologie et l'ingénierie. Dans la foulée, il a également programmé l'Initiative nationale en matière de nanotechnologies (NNI) en 2001, dans le but de créer une plate-forme commune aux instituts universitaires, aux industries et au secteur privé pour travailler sur cette nouvelle technologie. Suivant cet exemple, de nos jours, le domaine des nanosciences et des nanotechnologies se développe rapidement et fait l'objet d'investissements importants dans la plupart des pays avancés du monde et dans de nombreux pays en développement, dont la Chine et l'Inde [8].

Le mot "Nano" vient du mot grec "Nanos", qui signifie nain ou extrêmement petit. Les nanotechnologies et les nanosciences sont définies par différents moyens, qui sont souvent interchangeables. La nanotechnologie pourrait être définie comme « la science impliquant la conception, la synthèse, la caractérisation et l'application de matériaux caractérisés par au moins une dimension de l'ordre du nanomètre, où $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ». Dans le domaine des nanotechnologies, deux types de perspectives sont utilisées, à savoir l'approche ascendante et l'approche descendante. Dans l'approche "ascendante", les matériaux à l'échelle nanométrique sont créés en décomposant physiquement ou chimiquement des matériaux plus grands. Alors que dans la perspective "descendante", les objets à l'échelle nanométrique sont assemblés atome par atome ou molécule par molécule. La nanotechnologie comprend la production et l'application de systèmes physiques, chimiques et biologiques à des échelles allant de l'atome ou de la molécule à des dimensions submicroniques. Elle s'intéresse également à l'intégration des nanostructures résultantes dans des systèmes plus vastes [9-11].

La fusion des nanosciences et de la technologie permet de développer des nanotechniques nouvelles, améliorées et potentielles, qui remplacent les anciennes. La nanotechnologie a suscité un intérêt considérable, car les matériaux à l'échelle nanométrique possèdent de nouvelles fonctionnalités qui débouchent sur de nombreuses applications technologiques imminentes. Les possibilités de créer de nouvelles connaissances expliquant l'évolution de diverses propriétés physiques en fonction de la taille, ainsi que des caractéristiques auparavant inaperçues, sont de plus en plus nombreuses. Diverses disciplines scientifiques fondamentales et appliquées ont été rapidement regroupées au sein de la discipline empirique des nanotechnologies. Elle est récemment devenue l'un des domaines les plus importants ayant le potentiel d'aider les technologies existantes avec plus d'efficacité et de meilleurs résultats [8]. Les nanotechnologies sont très prometteuses et nous apporteront, dans un avenir proche, de nombreuses percées qui changeront la direction des avancées technologiques dans un large éventail d'applications. Des produits améliorés et plus désirables peuvent être fabriqués en utilisant des nanosystèmes plutôt que des matériaux conventionnels. Les nanotechnologies vont certainement avoir un fort impact dans des domaines tels que l'électronique, la communication, les dispositifs médicaux, la médecine, les cosmétiques, l'architecture, le textile, l'agriculture, l'alimentation, la métallurgie, la défense et la sécurité, l'espace, et bien d'autres encore [12].

1.1.2 Généralités sur les nanoparticules

Les nanomatériaux sont confinés à des échelles zéro, une et deux dimensions. Un zéro Les matériaux dimensionnels présentent un confinement quantique dans les trois dimensions spatiales. Dans d'autres mots, quelle que soit la direction dans laquelle on regarde le matériau, la taille le long de cette dimension est dans la gamme des nano-points (**la figure 1.1a** montre les points quantiques) [13].

Les matériaux unidimensionnels sont ceux dans laquelle la taille des cristallites est négligeable en deux dimensions mais n'est pas limitée dans la troisième comme les nano-tiges (**figure 1.1b**) [14].

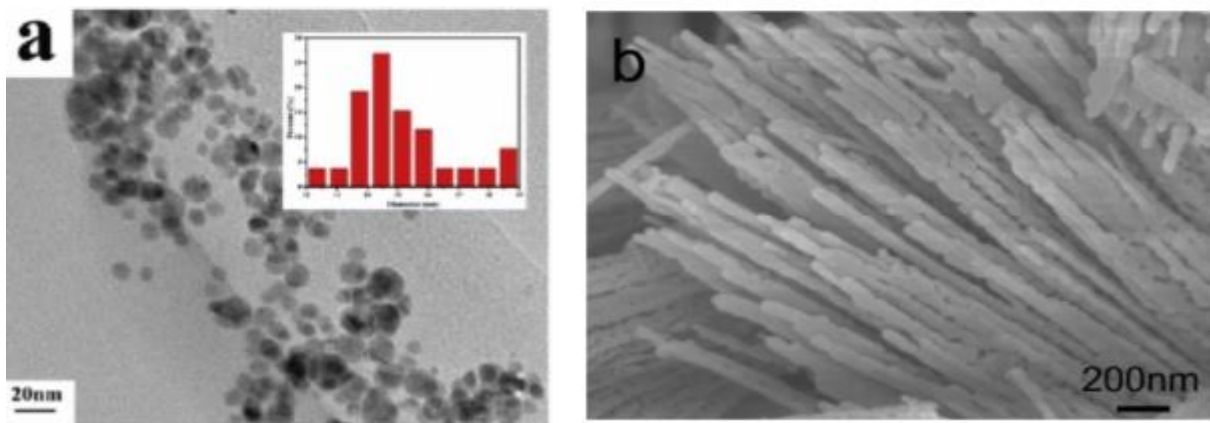


Figure 1.1 - (a) Image TEM typique des Ag NP, l'encadré est l'image de distribution de taille [4] ; (b) Image SEM des nanorods de ZnFe₂O₄ [14].

En ce qui concerne les matériaux bidimensionnels, la taille des cristallites n'est pas limitée en deux dimensions (couches minces).

Les nanoparticules (NP) sont une sorte de matériau de dimension zéro et peut être défini comme toute particule microscopique < 100 nanomètres (nm) en taille [15].

Ce qui rend les NPs si intéressants, ce sont les nouvelles propriétés physiques ou chimiques résultant de leur taille nanométrique (inférieure à la longueur critique). Ainsi, les particules de taille nanométrique présentent des comportements et des propriétés excitantes uniques par rapport à leurs homologues massifs.

1.2 Différents types des Nanoparticules

En octobre 2011, la commission de l'union européenne a défini un nanomatériau comme « un matériau dont les constituants principaux ont des dimensions comprises entre 1 et 100 nm ».[16] Une NP est alors un assemblage d'atomes, formant un objet dont au moins une dimension est comprise entre 1 et 100 nm.

La figure 1.2 compare les nanostructures avec les objets connus dans la vie quotidienne.

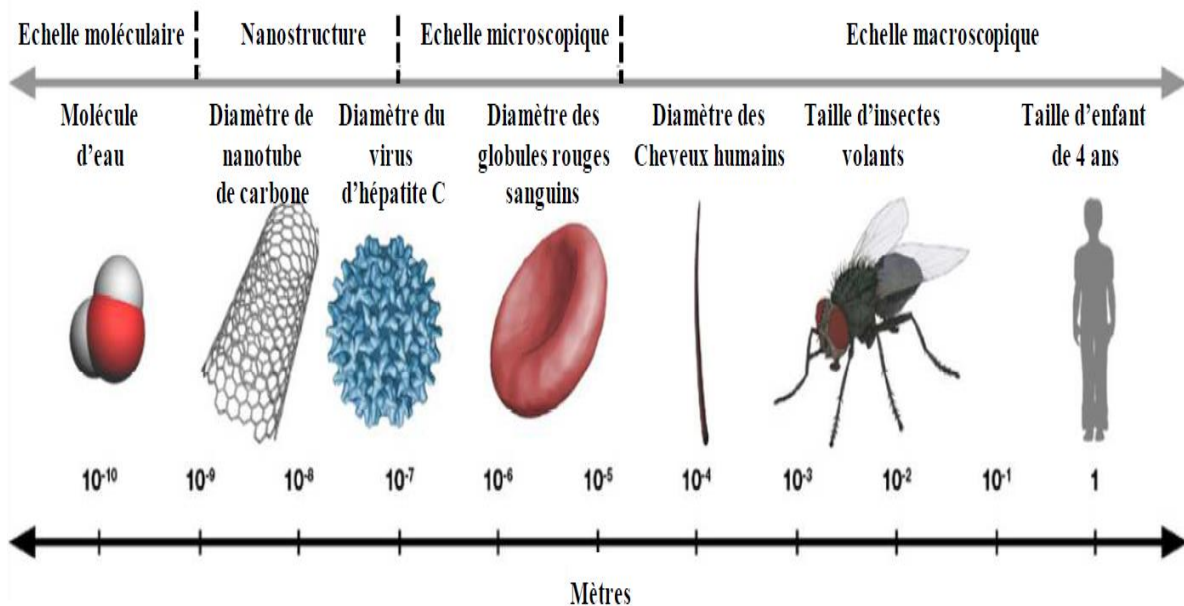


Figure 1.2 - Gamme de tailles des nanostructures comparée à celles des principaux objets connus.

Il existe une grande variété de NPs allant des particules d'or aux liposomes, en passant par les NPs polymériques. Si le choix du cœur des particules est primordial en ce qui concerne la protection et l'éventuel relargage des agents d'intérêt, le contrôle de la surface l'est tout autant. Ce sont en effet ses propriétés de surface qui permettront à la particule de véhiculer les agents thérapeutiques ou de diagnostic vers la zone ciblée. Le cœur de ces NPs est généralement composé d'assemblages organiques ou inorganiques.[17] Nous allons décrire ici les NPs les plus courantes.

1.2.1 Liposomes

Les liposomes ont été utilisés comme vecteurs de médicaments depuis 1965. [18] Ce sont des vésicules sphériques de quelques dizaines à quelques milliers de nm de diamètre. Ces vésicules sont composées d'une ou de plusieurs bicouches lipidiques qui permettent de séparer un milieu intravésiculaire d'un milieu extérieur. [19]

Ces particules sont depuis de nombreuses années utilisées comme outils pour la biologie, la biochimie, la médecine ainsi que par l'industrie des cosmétiques en tant que transporteurs de principe actifs thérapeutiques ou d'agents d'imagerie. [20] Leur caractère non toxique et biocompatible fait de ces colloïdes des systèmes intéressants pour les applications *in vivo*. Cependant, les liposomes présentent également quelques limitations : ils ont effectivement montré une faible capacité d'encapsulation (notamment pour les molécules lipophiles piégées dans la double couche de phospholipides), une stabilité modérée, une production délicate, et un relargage précoce des principes actifs hydrophiles dans le sang. [21]

Les niosomes sont des ensembles supramoléculaires similaires aux liposomes, à la différence que les molécules constituant la double couche ne sont pas des phospholipides mais des surfactants de synthèse (lipides non ioniques). [22] C'est également le cas des polymersomes, pour lesquels des copolymères bloc (comportant une partie hydrophile et une partie hydrophobe) forment la structure emprisonnant le réservoir aqueux. [23]

1.2.2 Polymères organiques

Les NPs de polymères, sont synthétisées par des méthodes de polymérisation/polycondensation de polymères biodégradables. Les polymères les plus couramment utilisés sont : le poly(acide lactique) (PLA), poly(acide glycolique) (PGA), poly(lactide-co-glycolide) (PLGA), le chitosane, le poly-epsilon-caprolactone. Ils sont utilisés dans l'industrie alimentaire ou encore dans le domaine de la chirurgie (fils de suture..).[24] Les polymères peuvent être également naturels, à base d'albumine [25] ou de gélatine. [26] Ils peuvent se présenter soit sous la forme de nanosphères constituées de matrice de polymère dans laquelle le principe actif peut être dispersé ou dissous, soit sous la forme de nanocapsules comportant un réservoir dans lequel le principe actif est protégé par une mince paroi de polymère de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur.[27] Leur taille est généralement inférieure à 300 nm. [24] Du polyéthylène glycol (PEG) peut être greffé à leur surface, ils sont souvent utilisés dans le traitement du cancer.

1.2.3 Nanoparticules lipidiques

Les NPs lipidiques ont une place de choix dans leur utilisation comme nanovecteurs de principes actifs.[27] En effet, les lipides rentrent dans la composition de la membrane plasmique. Ils sont également synthétisables par émulsion et peuvent se présenter sous la forme de nanocapsules ou nanosphères. [27] Dans les deux cas, ils peuvent présenter un cœur aqueux ou huileux, ce qui leur permet de transporter des principes actifs de propriétés

physico-chimiques variées (hydrophiles, hydrophobes ou encore amphiphiles). De la même manière que pour les liposomes, à leur surface, des agents dispersants (de type PEG par exemple) et des ligands (anticorps, peptides, acide folique...) peuvent être greffés pour acquérir respectivement un caractère « furtif » et un ciblage spécifique vers les cellules cibles.

1.2.4 Nano-émulsions

Les nano-émulsions sont obtenues par dispersion d'un mélange de phases huile/eau. Les gouttelettes de phases dispersées sont transparentes ou translucides et de taille nanométrique (20-200 nm). Elles sont stabilisées par un film à surface active composé de surfactant ou de Co-surfactant. [28-30]

Les nano-émulsions sont beaucoup utilisées en formulations pharmaceutiques car elles se forment spontanément (facile à préparer), sont optiquement transparentes, et thermodynamiquement stables. Grâce à leur petite taille, elles permettent d'éviter le crémage ou la sédimentation qui peut avoir lieu lors du stockage ou coalescence des gouttelettes.

1.2.5 Micelles

Les nano-émulsions et les phases micellaires peuvent apparaître similaires du point de vue composition et taille structurale, mais il convient de noter que les phases micellaires se forment par auto-assemblage thermodynamique alors que les nano-émulsions ne se forment pas spontanément. En effet, dans le cas des nano-émulsions, la formation de gouttelettes nécessite l'application d'un cisaillement externe. La structure des micelles est du type cœur-coquille (« core-shell » en anglais) en milieu aqueux. Les micelles se forment lorsque la concentration en surfactants dans le milieu dépasse une valeur seuil nommée concentration micellaire critique. Les micelles sont donc des systèmes supramoléculaires qui sont en équilibre avec les molécules amphiphiles en solution. Selon le surfactant utilisé, on distingue différents types : micelles à base de phospholipides ou de surfactants pegylés, micelles à base de copolymères (pluronic, (L) acide polyaminés, polyesters). Les micelles polymériques sont fortement stables *in vitro* et *in vivo*, biocompatibles et ont fait récemment l'objet de quelques essais cliniques. [31]

1.2.6 Nanoparticules d'or

L'avancée rapide des nanotechnologies observée durant cette dernière décennie a permis le développement de différents types de NPs d'or fonctionnalisées pour des applications en thérapie photo-thermique, imagerie moléculaire, bio-détection et en thérapie génétique.

[32,33] Les propriétés : optique et photo-thermique de ces NPs dépendent de leur taille en raison de l'oscillation collective des électrons de surface. [34]

L'intensité d'absorption et de diffusion des NPs d'or est significativement plus élevée que celle de la plupart des colorants absorbants et diffusants organiques[35], ce qui les rend excellentes comme candidates d'agent de contraste en imagerie. Les interactions électron-phonon et phonon-phonon dans ces nanoparticules génèrent de la chaleur après une exposition dans le proche infrarouge (NIR : 650-900 nm)[36].

Les nanobilles, nanocapsules et nanobâtonnets d'or [37-39], synthétisés en utilisant une grande variété de réactifs par des méthodes de synthèse chimiques [40-42] et électrochimiques [43,44]; absorbent dans la région NIR. Ces NPs couplées à l'imagerie ont été largement utilisées pour la destruction thermique des tumeurs.

1.2.7 Nanoparticules d'oxyde de fer

Les NPs d'oxyde de fer superparamagnétiques désignées par le terme SPIO (Super Paramagnetic Iron Oxide) possèdent des propriétés magnétiques uniques qui font d'elles des matériaux avancés candidats pour la biomédecine. Elles peuvent servir d'agents de contraste pour l'IRM, de « points chauds » locaux capables de tuer les cellules malignes et de transporteurs colloïdaux lors de la vectorisation de médicaments ou du diagnostic[45-47]. La propriété des SPIOs provient du fort moment magnétique qu'ils acquièrent en présence d'un champ magnétique externe. Leur moment magnétique élevé engendre un fort contraste en imagerie IRM. En plus de posséder d'excellentes propriétés magnétiques, les SPIOs sont biocompatibles et biodégradables ; donc non toxiques. Au cours de la dégradation, les ions Fe libres n'augmentent pas sensiblement la teneur en fer contenu dans le corps et s'incorporent naturellement dans l'hémoglobine. Ils sont alors dégradés par des voies normales de recyclage du fer. [48]

Les SPIOs sont généralement synthétisés par co-précipitation de suspensions alcalines de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$. [49] La taille des particules peut varier entre quelques nanomètres et plusieurs centaines nanomètres de diamètre. [50] Pour accroître leur stabilité, leur demi-vie de circulation et leur biocompatibilité, diverses méthodes ont été utilisées pour fonctionnaliser les NPs de SPIO avec un revêtement de polymères inertes, comme le dextran, [51] des polysaccharides, [52] le polyéthylène glycol (PEG) et l'oxyde de polyéthylène (PEO). [53]

1.2.8 Nanoplateformes de Carbone

On distingue principalement les fullerènes, les nanotubes de carbone (NTC) et les nanodiamants.

Les fullerènes sont une famille de composés du carbone dont l'existence a été prédite en 1970 et officiellement prouvée en 1985. [54, 55] La forme la plus connue est le fullerène C₆₀. Les fullerènes peuvent prendre une forme géométrique rappelant celle d'une sphère, d'un ellipsoïde, d'un tube ou d'un anneau. Grâce à leurs caractéristiques physiques, chimiques, propriétés électriques et optiques, les fullerènes et leurs dérivés sont incorporés dans des nouveaux dispositifs ou matériaux. [56, 57] Les fullerènes peuvent jouer le rôle de radio-protecteur. En effet, ils permettent la protection contre les dommages causés par irradiation aux rayons X (7 Gy) *in vitro* et *in vivo* chez la souris, en réduisant la formation d'espèces réactives de l'oxygène. [58] Des études se poursuivent sur l'augmentation de la solubilité des fullerènes et leur toxicité. [59]

Les nanotubes de carbone (NTC) sont des feuilles de graphène cylindriques. Les NTC peuvent être utilisés pour l'ablation des cellules cancéreuses par hyperthermie en raison de leur forte absorption optique dans la région du NIR, ainsi que pour la vectorisation de médicaments vers les cellules cancéreuses en raison de leur grande surface spécifique. On distingue : les NTC mono paroi désignés par le terme SWCNT (Single Wall Carbone Nano Tube) dont le diamètre est compris entre 1 et 3 nm et la longueur comprise entre 5 et 30 nm, des NTC multi parois désignés par le terme MWCNT (MultiWall Carbone Nano Tube) de diamètre compris entre 10 et 150 nm et de longueur allant de 200 nm à quelques micromètres. [60]

Les Nanodiamants (ND) sont des agents très intéressants pour des applications en biologie et en médecine en raison de leur plus grande biocompatibilité par rapport à d'autres nanomatériaux de carbone, leur photo-stabilité, la facilité de purification, la disponibilité commerciale et de leur faible cytotoxicité. [61] Ils peuvent être fonctionnalisés et conjugués à une grande variété de molécules pour le marquage cellulaire et la vectorisation de médicaments, ce qui leur confère un potentiel important d'applications thérapeutiques et de diagnostic. [62]

1.3 Matériaux et nanoparticules magnétiques

1.3.1 Familles de matériaux magnétiques

Les matériaux magnétiques sont classés en fonction de leur susceptibilité magnétique.

Parmi ces matériaux, on trouve :

- **Matériaux diamagnétiques**
- **Matériaux paramagnétiques**
- **Matériaux ferromagnétiques**
- **Matériaux antiferromagnétiques**
- **Matériaux ferrimagnétiques**

1.3.1.1 Diamagnétisme

Les composés diamagnétiques sont constitués d'atomes ayant tous des couches électroniques complètes et qui ne possèdent pas de moment magnétique permanent. Leur susceptibilité magnétique est petite, négative ($\chi_r = -10^{-6}$) et indépendante de la température. Le vecteur aimantation M est de sens opposé à celui du vecteur champ magnétique H appliqué. Un certain nombre de métaux (Cu, Ag), les non-métaux et la plupart des composés organiques sont diamagnétiques.

1.3.1.2 Paramagnétisme

Les composés paramagnétiques sont caractérisés par une susceptibilité magnétique χ_r comprise entre 10^{-6} et 10^{-3} . Ce comportement est rencontré dans les substances dont les atomes possèdent des moments magnétiques permanents qui ne sont pas couplés entre eux. Sous l'action d'un champ magnétique extérieur, les moments ont tendance à s'aligner et à renforcer l'influence du champ extérieur ($\vec{M}$ et $\vec{H}$ sont de même sens). Cependant, la valeur de la susceptibilité magnétique reste petite car l'agitation thermique réoriente constamment les moments.

Le composé paramagnétique voit sa susceptibilité varier en fonction de la température suivant la loi de Curie :

$$\chi = C / T \quad (1.1)$$

Où C est la constante de Curie. La susceptibilité paramagnétique est positive, supérieure en valeur absolue à celle des composés diamagnétiques.

1.3.1.3 Ferromagnétisme

Les matériaux ferromagnétiques (par exemple : Fer, Cobalt, Nickel) ont une susceptibilité magnétique positive et assez importante. De ce fait, il existe un fort couplage entre les moments magnétiques propres qui sont orientés localement dans une même direction.

L'agitation thermique demeure impuissante à briser cet alignement tant que le matériau n'a pas atteint une certaine température dite température de Curie. Avec ce type de matériaux, on peut observer une orientation des moments magnétiques avec des champs magnétiques extérieurs faibles.

1.3.1.4 Antiferromagnétisme

Les moments magnétiques atomiques sont égaux et se disposent suivant un mode antiparallèle. Ces matériaux ne possèdent jamais de moment magnétique permanent et leur susceptibilité qui est faible, augmente avec la température jusqu'à une température critique T_N (température de Néel). Au-dessus de cette température, les domaines sont détruits par agitation thermique et le matériau devient paramagnétique (χ_p faible et diminuant avec T). Le chrome et le manganèse, par exemple, ont un comportement antiferromagnétique.

1.3.1.5 Ferrimagnétisme

Un corps ferrimagnétique peut être vu comme un antiferromagnétique avec deux sous réseaux portant des moments non égaux. Il n'y a plus alors de compensation exacte de l'aimantation des deux sous réseaux.

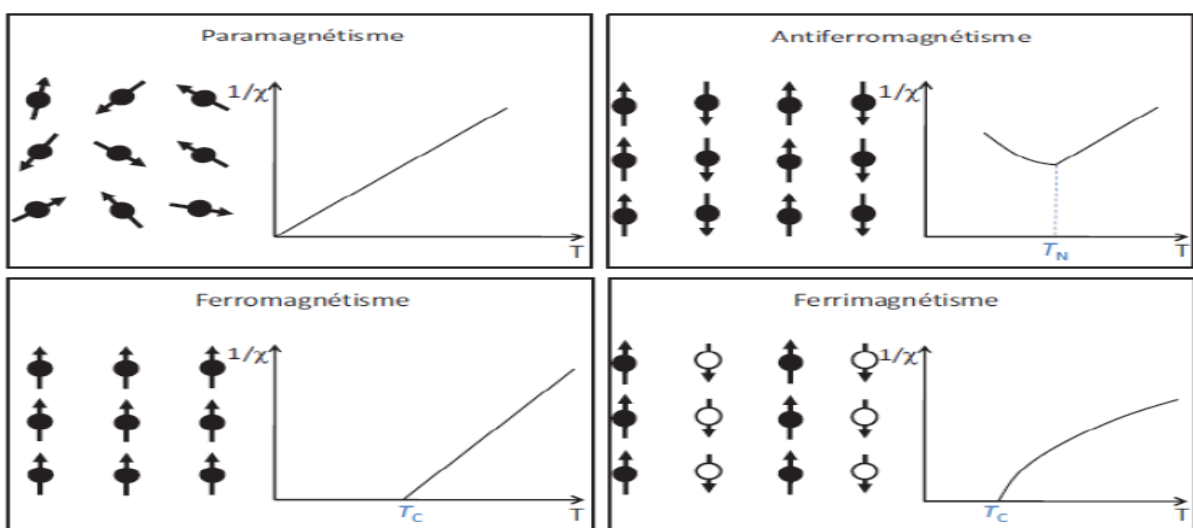


Figure 1.3 - Réseau de spins et variation thermique de $1/\chi$ correspondant aux différents comportements magnétiques

1.3.2 Classification des Matériaux Ferromagnétiques

Du fait de leurs nombreuses applications technologiques, les matériaux magnétiques ont à l'échelle mondiale une importance économique comparable à celle des semi-conducteurs.

Les recherches entreprises ces dernières années et activement poursuivies aujourd'hui dans les laboratoires des pays industrialisés ont permis de réaliser la synthèse de nouveaux matériaux magnétiques aux performances élevées. Ces matériaux sont caractérisés par des propriétés magnétiques dites intrinsèques et extrinsèques.

Les propriétés intrinsèques sont la température d'ordre magnétique (Température de Curie dans les corps Ferromagnétiques), l'aimantation spontanée et l'anisotropie magnétique. Ces propriétés sont généralement liées aux propriétés structurales du matériau. Pour la grande majorité des applications, la température d'ordre doit être supérieure à la température ambiante ($T_C > 300\text{ K}$), ce qui implique que les matériaux concernés sont à base d'éléments de transition Fe, Co, Ni[63]. La recherche d'une forte aimantation spontanée tend à privilégier les matériaux à base de Fe ou Co.

Une autre propriété essentielle est la coercitivité. Le champ coercitif représente l'intensité du champ magnétique appliqué dans une direction antiparallèle à l'aimantation et requis pour renverser celle-ci. La coercitivité est liée à l'anisotropie magnétique, elle peut être forte dans les alliages ou composés qui associent aux éléments de transition des éléments de terres rares (Nd, Sm, Pr...) [64-67]. Par ailleurs, la coercitivité est une propriété de nature extrinsèque qui dépend de façon critique de la microstructure ou de la nanostructure du matériau. A partir de la valeur de la coercitivité, on distingue trois grandes catégories de matériaux magnétiques : matériaux doux, durs et semi-durs [68].

a. Matériaux magnétiques doux

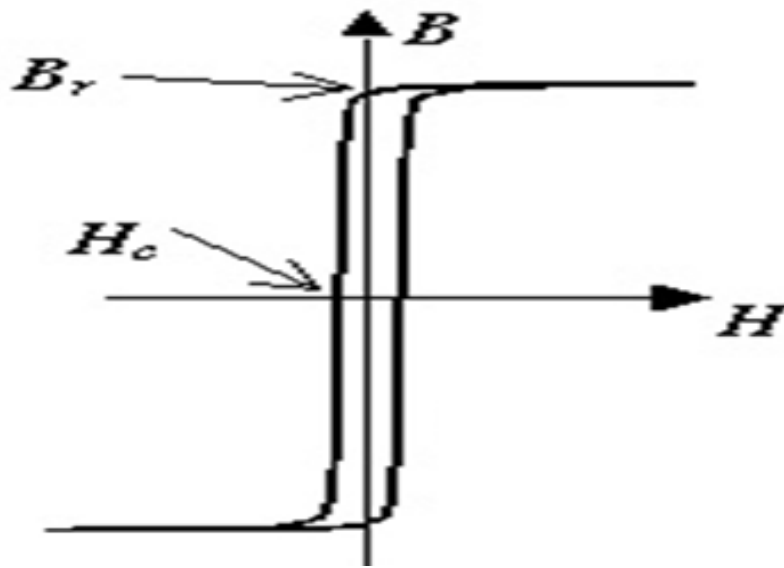
Ce sont en général des matériaux doux mécaniquement qui possèdent une grande perméabilité. Ces matériaux ont des cycles d'hystérésis très étroits. La propriété fondamentale de ces matériaux est la capacité à réagir à un champ magnétique extérieur de faible intensité. Le champ coercitif doit être le plus faible possible, ne dépasse pas 0,5 T.

On cite par exemple le fer ($H_c = 0.16\text{ A.m}^{-1}$), certains aciers à base de fer et de nickel, les ferrites (NiFe_2O_4).

Les matériaux magnétiques doux sont utilisés pour réaliser des électroaimants (leur aimantation doit pouvoir être facilement annulée) ou des circuits magnétiques fonctionnant en

régime alternatif (machines électriques, transformateurs). Dans d'autres applications telles que les têtes de lecture ou les capteurs, ils détectent la présence de champs de faible intensité.

L'aimantation jusqu'à saturation du matériau se fait facilement avec un champ magnétique extérieur relativement faible. Cette aimantation persiste lorsqu'on cesse d'appliquer ce champ. Il s'agit donc d'une aimantation rémanente forte. Cependant cette aimantation se dissipera facilement sous l'action d'un champ magnétique inverse ou coercitif d'un choc ou d'une faible élévation de la température. Le fer, les ferrites, les aciers de fer et le nickel sont des exemples de matériaux magnétiques doux.



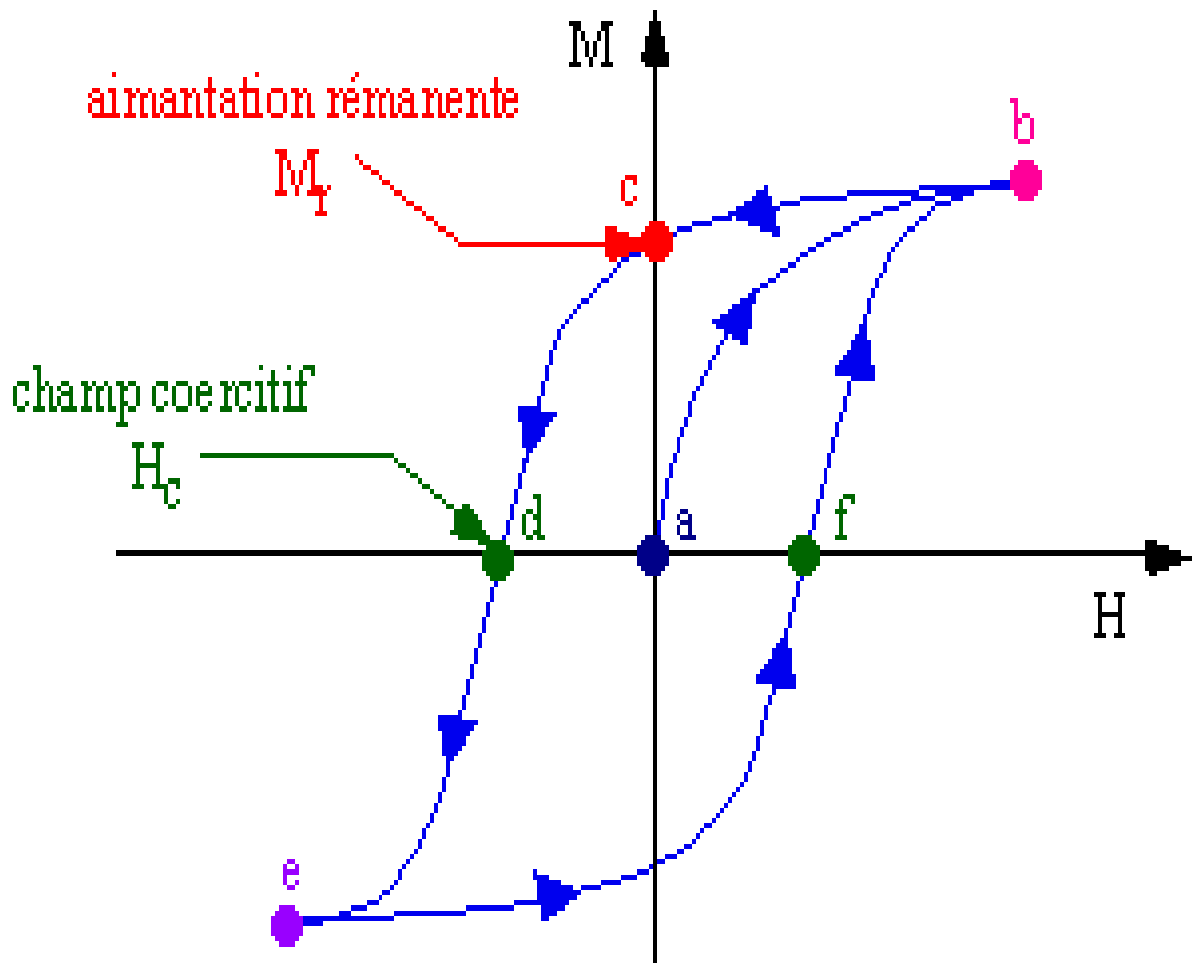
b. Matériaux magnétiques durs

Contrairement aux précédents, les cycles d'hystérésis enregistrés dans ce cas sont extrêmement larges. Certains de ces matériaux à base de terres rares (alliages samarium, cobalt ou néodyme-fer-bore [69,70]) ne se désaimantent pas, même lorsqu'on annule le champ magnétique interne. Pour annuler l'aimantation, il est nécessaire de fournir un champ magnétique : champ de désaimantation irréversible.

L'application de ces matériaux se trouve dans la réalisation d'aimants permanents de très forte puissance. Les ferrofluides, par exemple, sont des suspensions de particules aimantées de taille micronique dans un liquide. Ces liquides réagissent à un champ magnétique extérieur.

Ces matériaux nécessitent un très fort champ extérieur magnétique pour arriver jusqu'à saturation. Son aimantation peut être considérée comme rémanente et permanente car les domaines restent bloqués et auront besoin de beaucoup d'énergie pour rebasculer (champ coercitif, température...)

Comme nous le montre ce schéma du cycle d'hystérésis :



On fait varier le champ H appliqué de 0 à H_s puis jusqu'à $-H_s$. L'intensité d'aimantation J croît de 0 jusqu'à la saturation puis redescend en J_r où la structure en domaine est préférentiellement orientée dans le sens de la saturation précédente. Le champ coercitif $-H_c$ ramène le désordre.

Ces matériaux servent pour les aimants permanents. On y retrouve la magnétite, AlNiCo et des aciers spéciaux.

Pour les ferromagnétiques, il existe une température au-dessus de laquelle ils perdent leurs propriétés magnétiques à cause du désordre créé. En refroidissant ces propriétés réapparaissent. Par exemple, la température de Curie du fer est 770°C .

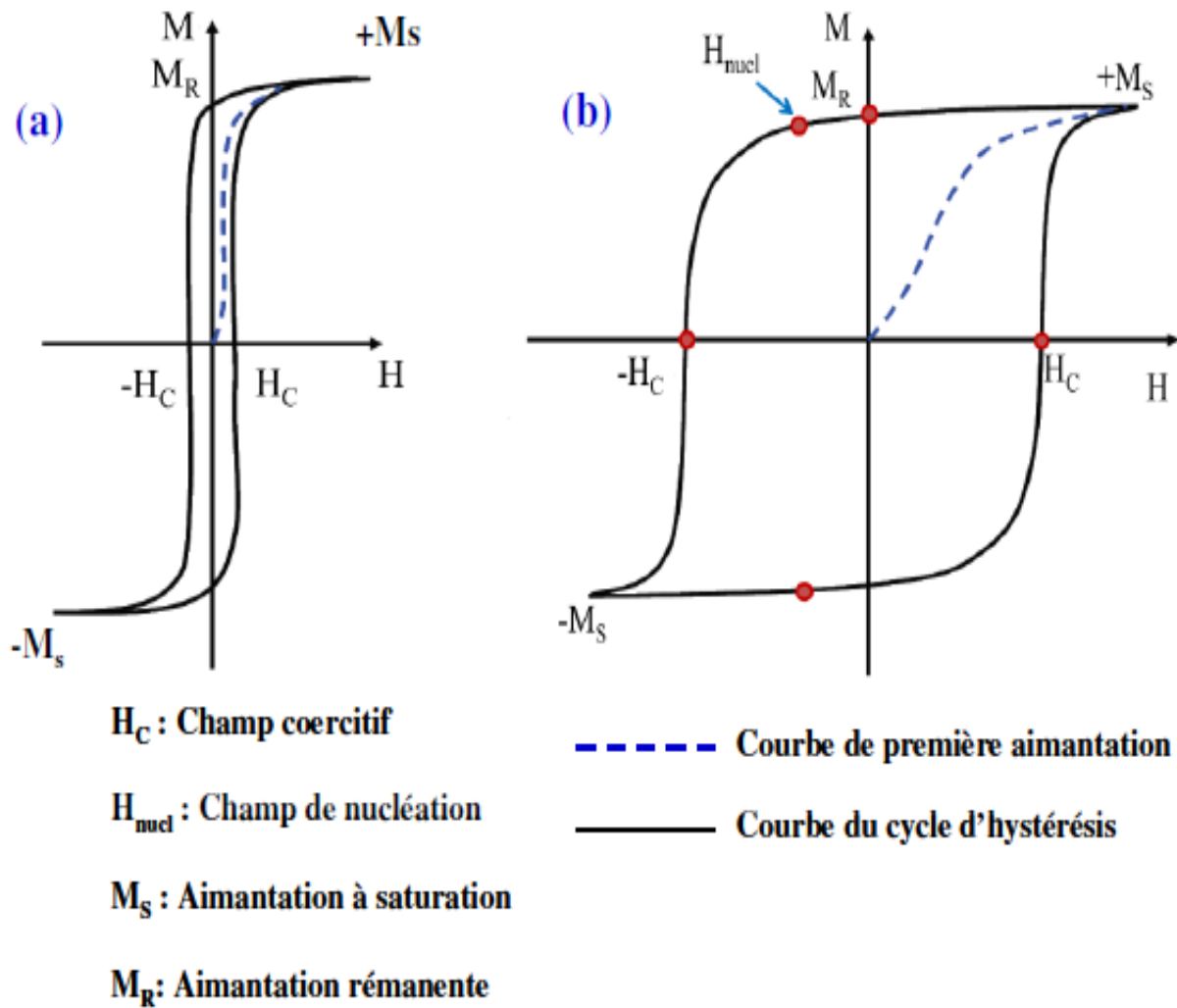


Figure 1.4- (a) Cycle d'hystérésis d'un matériau magnétique doux, (b) Cycle d'hystérésis d'un matériau magnétique dur.

c. Matériaux magnétiques semi-durs

Les matériaux utilisés pour l'enregistrement magnétique sont des matériaux ferro ou ferrimagnétiques. Ils sont capables d'être orientés par un champ magnétique extérieur dont l'intensité et la direction sont porteurs d'une information et surtout de conserver cette information ou de la stocker après que le champ extérieur ait disparu. Ces matériaux doivent être des composés stables jusqu'à des températures élevées présentant une anisotropie uniaxiale, responsable d'un champ d'anisotropie $\mu_0 H_A$ de l'ordre 5 T. Le cycle d'hystérésis de ces matériaux doit être carré et le champ coercitif ne doit pas être trop élevé afin de faciliter l'inscription et la réinscription magnétiques. On cite par exemple des alliages Sm-Fe-Ti et certains composés à base de terres rares (alliage $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}/\text{Cu}$) [71-75].

1.3.3 Nanoparticules magnétiques

Plusieurs formes de magnétisme existent dans la nature, le superparamagnétisme (SPM) semblant être privilégié pour les NPM appliquées aux problèmes biomédicaux. Le SPM se produit lorsque les particules sont suffisamment petites pour que les fluctuations thermiques provoquent un basculement aléatoire des moments magnétiques. La randomisation de l'orientation de ces moments magnétiques entraîne une magnétisation moyenne de zéro en l'absence d'un champ magnétique appliqué. Le temps caractéristique entre le basculement d'un moment et le suivant est appelé le temps de relaxation de Neel et est approximé par la relation de Neel-Arrhenius [76] :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad (1.2)$$

où τ_0 est le temps entre les tentatives de basculement et est généralement compris entre 10^{-9} et 10^{-12} s selon le matériau, K est l'énergie d'anisotropie magnétique, V est le volume de la particule, k_B est la constante de Boltzmann et T est la température. D'après l'équation, on observe que le temps de relaxation diminue ou que la fréquence de basculement augmente lorsque la taille des particules diminue. La taille limite requise pour atteindre le superparamagnétisme peut varier en fonction de la composition du matériau de base, mais elle est généralement <30 nm pour les cristaux d'oxyde de fer. Compte tenu de ce seuil, les NPM dont le noyau est supérieur à 20-30 nm sont généralement constituées d'amas de plusieurs domaines d'oxyde de fer plus petits plutôt que d'un seul grand cristal. Les SPNPM sont idéales pour une utilisation in vivo, car la présence de forces d'attraction entre les NPM voisines (provenant de l'aimantation permanente ou résiduelle) pourrait conduire à la formation de grands agrégats, qui sont plus facilement éliminés de la circulation et présentent de plus grands risques d'embolie vasculaire. Une susceptibilité magnétique et une saturation magnétique plus élevées sont les propriétés attractives supplémentaires des NPM superparamagnétiques par rapport aux matériaux paramagnétiques lorsqu'elles sont exposées à un champ magnétique externe [77,78]. Cette susceptibilité magnétique élevée est le résultat de la réorientation des individus. Des cristaux d'oxyde de fer à forte magnétisation répondant à un champ appliqué sont illustrés à la figure 1.5.

En raison de leurs propriétés intéressantes, les nanoparticules magnétiques, notamment les ferrites spinelles à base d'oxyde de fer, sont devenues un premier choix pour les applications

biomédicales. La structure spinelle et donc le système à base d'oxyde de fer sont examinés en détail ci-dessous.

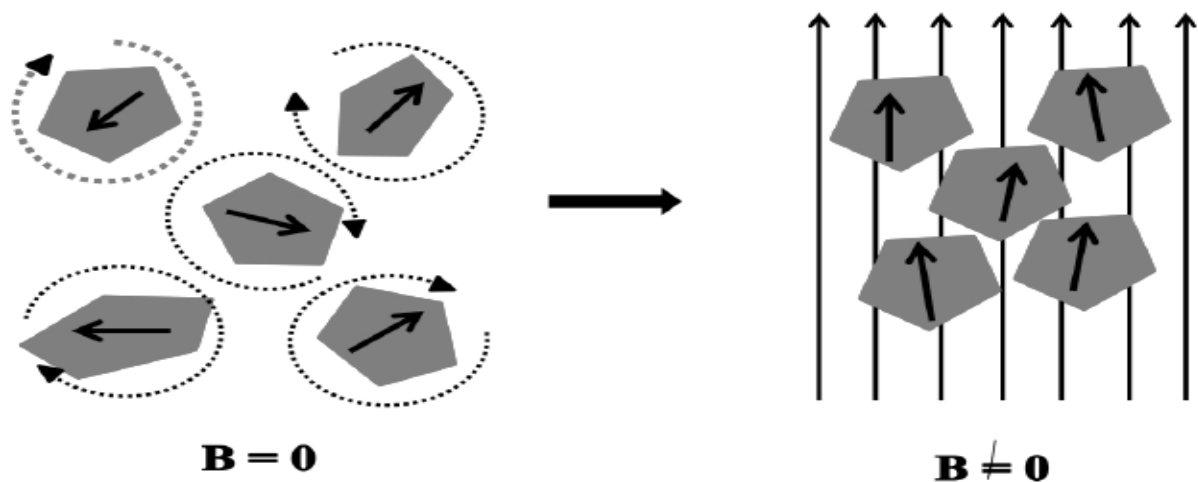


Figure 1.5- Illustration de la réponse d'une NP superparamagnétique à un champ magnétique appliqué. Le cercle pointillé indique la randomisation des moments en l'absence de champ magnétique externe.

1.4 Généralités sur les ferrites

Les ferrites sont un type de composé céramique composé d'oxyde de fer (Fe_2O_3) combiné chimiquement avec un ou plusieurs éléments métalliques supplémentaires. Ils sont ferrimagnétiques, c'est-à-dire qu'ils peuvent être magnétisés ou attirés par un aimant, et sont électriquement non conducteurs, l'une des rares substances qui combinent ces deux propriétés. Une ferrite est généralement décrite par la formule $\text{M}(\text{Fe}_x\text{O}_y)$, où M représente tout métal qui forme des liaisons divalentes, comme l'un des éléments mentionnés précédemment. La ferrite de nickel, par exemple, est NiFe_2O_4 et la ferrite de manganèse est MnFe_2O_4 ; les deux sont des minéraux de structure spinelle.

1.4.1 La structure spinelle

Le réseau spinelle doit son nom au minéral MgAl_2O_4 de structure cubique, cette structure fut observée pour la première fois par Bragg et par Nishikawa[79]. Les ferrites sont des matériaux de structure spinelle, de groupe d'espace $\text{Fd}3\text{m}$ (n° 227 dans les tables internationales) et de formule chimique MFe_2O_4 ou M est un ion métallique divalent (Co^{2+} , F^{2+} , Zn^{2+}). Les ions oxygènes dont les dimensions sont relativement grands, forment un réseau cubique à faces centrées (CFC), définissant des sites cationiques tétraédriques et octaédriques. Les sites tétraédriques seront désignés par la notation A et les sites

octaédriques par la notation B. La maille élémentaire de la maille spinelle comporte 32 anions O^{2-} et 24 cations métalliques répartis au sein des 64 sites tétraédriques dont 8 sites seulement sont occupés par des ions métalliques et limités par quatre ions oxygènes, et 32 sites octaédriques dont 16 sites sont occupés et limités par six ions oxygènes (**Figure 1.6**). Selon la répartition des ions divalents et trivalents dans les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B), on définit 2 types de spinelles : spinelle directs et inverse.

1.4.2 Spinelles directs et inverses

Les spinelles contenant des ions divalents et trivalents sont classés par rapport au spinelle $MgAl_2O_4$ selon que le cation divalent occupe les sites A ou les sites B. lorsque le cation divalent occupe les sites A, le spinelle est dit « normale » ou encore « direct » exemple $ZnFe_2O_4 ((Zn^{2+})_A[Fe^{3+}_2]BO_4)$. Lorsque le cation divalent occupe les sites B, le spinelle est dit « inverse ». Barth et Posnjak [80] ont montré que la distribution d'ions peut se faire d'une autre façon, c'est-à-dire que les cations M^{2+} occupent la moitié des sites octaédriques tandis que les ions Fe^{3+} se répartissent pour moitié dans les sites A et pour l'autre moitié dans les sites B. Les spinelles tels que les ferrites de cobalt $CoFe_2O_4$ possèdent une distribution ionique de cette nature, sont appelées spinelles inverses et la représentation du ferrite de cobalt avec la distribution des cations peut s'écrire $(Fe^{3+})_A(Fe^{3+}Co^{2+})BO_4^{2-}$, les distances entre premiers voisins A et B sont $r_{AB}=0.3473$ nm, $r_{BB}=0.2962$ nm, $r_{AA}=0.3625$ nm, son paramètre de maille est 0.8392 nm.

Les données cristallographiques des ferrites de cobalt sont reportées dans **le tableau 1.1** :

Tableau 1.1 - Données cristallographiques des ferrites de cobalt

Données cristallographiques	
Système cristallin	cubique à faces centrées
Groupe spatial	Fd-3m
Paramètre de maille (nm)	0.8392
Distances entre les premiers voisins A et B (nm)	$r_{AB}=0.3473$ $r_{BB}=0.2962$ $r_{AA}=0.3625$

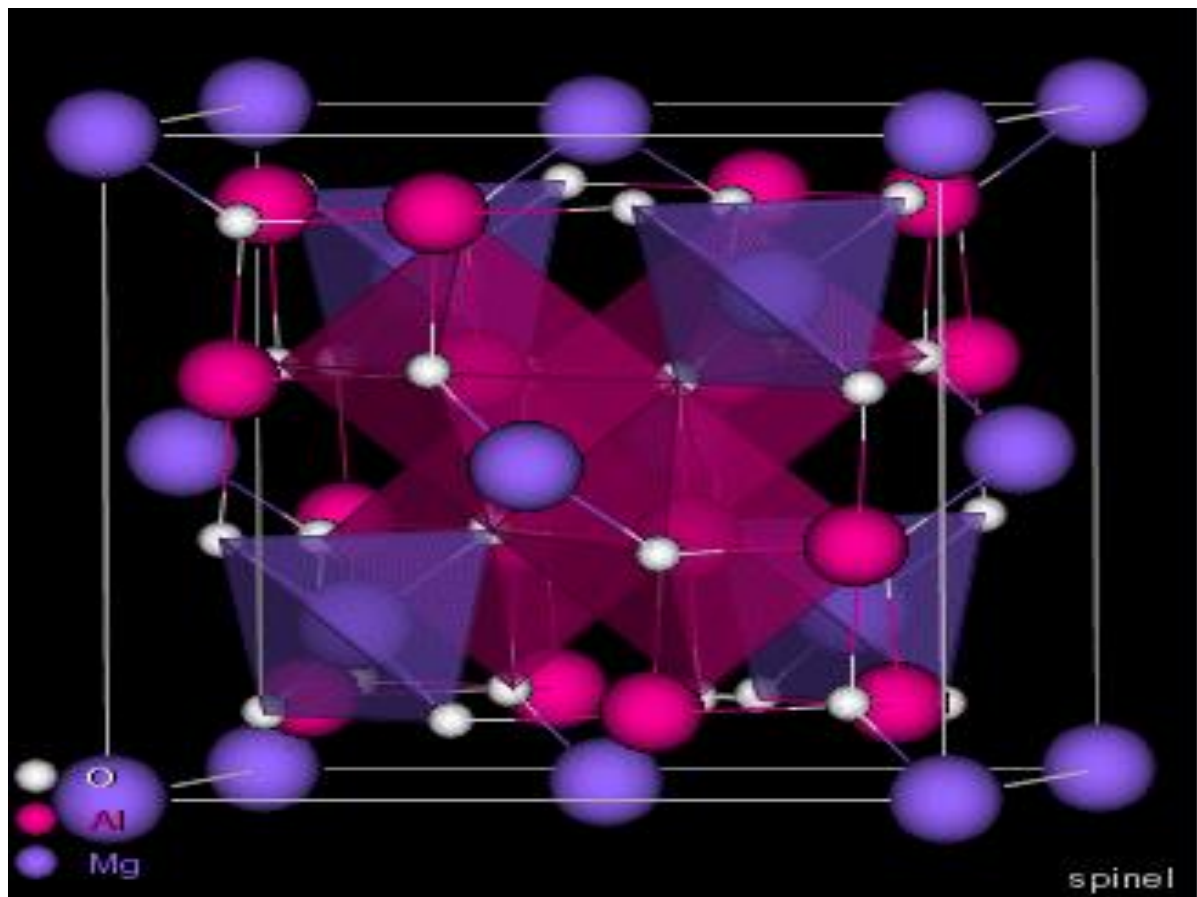


Figure 1.6 -(a) Structure cristalline du spinelle MgAl_2O_4

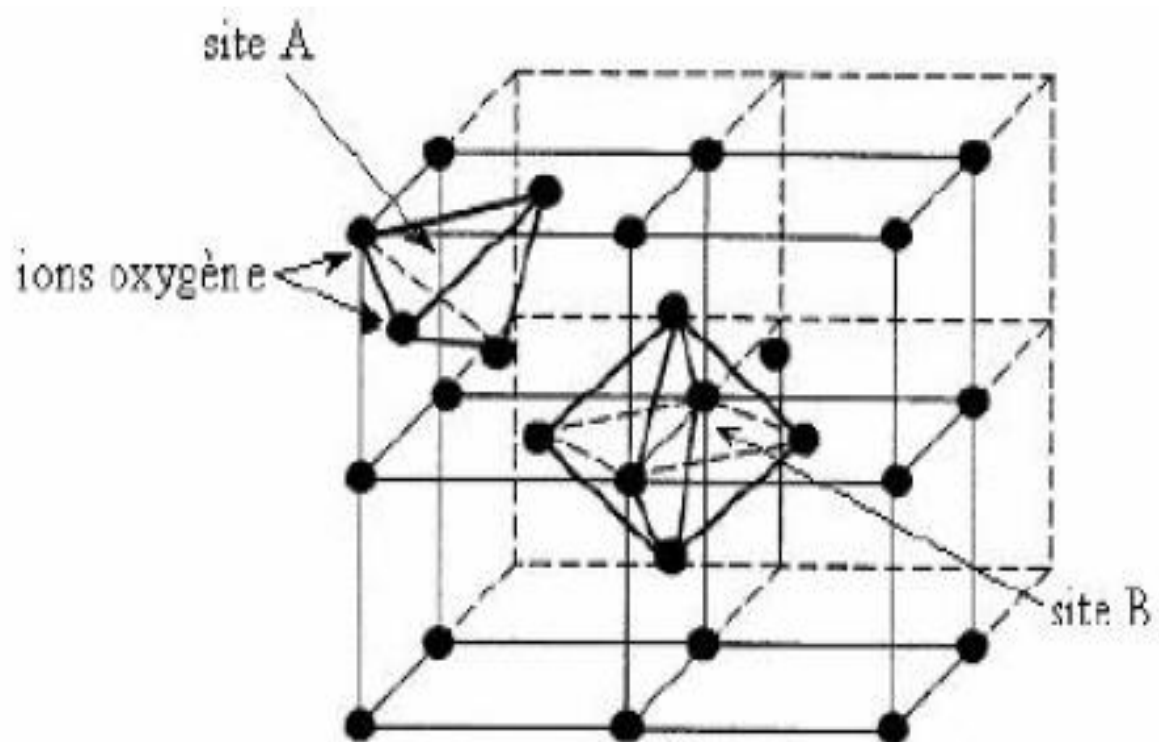
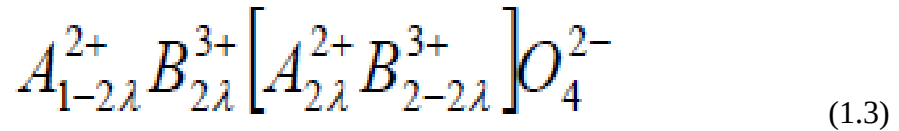


Figure 1.6 -(b) Structure spinelle

L'existence au sein du réseau cubique à faces centrées des ions O^{2-} , de sites tétraédriques et octaédriques permet d'envisager des distributions ioniques variables entre ces différents sites cristallographiques. Ces arrangements cationiques peuvent être décrits par un terme appelé degré d'inversion λ . La formule d'un tel oxyde s'écrit de la façon suivante :



Où λ représente le taux d'inversion ou degré d'inversion ($0 \leq \lambda \leq 0.5$)

- $\lambda = 0$: le spinelle est dit « **normal** »
- $0 < \lambda < 0.5$: le spinelle est dit statiquement désordonné
- $\lambda = 0.5$: le spinelle est dit « **inverse** »

1.4.3 Distribution cationique

La distribution cationique au sein des oxydes mixtes de métaux de transitions à structure spinelle constitue un problème fondamental pour comprendre les propriétés physiques de ces matériaux (électrique, magnétique...). Elle dépend de la préférence d'un cation pour l'un ou l'autre des sites (octaédrique et tétraédrique), influencée par divers paramètres tels que le rayon ionique des cations, l'énergie de stabilisation dans le champ cristallin, la configuration électronique...

La distribution cationique est aussi influencée par les méthodes de préparation et les conditions de traitements thermiques qui peuvent figer, à température ambiante, des distributions cationiques hors d'équilibre thermodynamique. C'est pour cela que la bibliographie relative à la distribution cationique dans les spinelles fait état de résultats souvent contradictoires. Le **tableau 1.2** présente les différentes répartitions cationiques rencontrées dans la littérature de ferrites de cobalt.

Les nanoparticules d'oxyde de fer, en particulier les ferrites, ont suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années en raison de leurs applications dans divers domaines, et notamment dans le domaine biomédical où leurs propriétés magnétiques améliorées offrent une diversité en matière d'imagerie, de diagnostic et de traitement. Il existe de nombreux types de ferrites qui ont été synthétisés et présentés pour différentes applications, mais les ferrites à base de Co, Ni et Zn ont montré un potentiel pour les applications biomédicales en raison de leur anisotropie magnétique élevée et de leur biocompatibilité. Les nanoparticules de ferrites peuvent être

préparées par différents protocoles tels que la co-précipitation, le sol-gel et l'hydrothermie. Ces méthodes sont très efficaces et produisent un rendement élevé de poudre de ferrite.

Tableau 1.2- Répartitions cationiques de ferrites de cobalt

$\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	Répartitions Cationiques	Références
0.6	$\text{Fe}_{0.82}\text{Co}_{0.18}[\text{Co}_{0.82}\text{Fe}_{1.3}]\text{O}_4$	[81]
1	$\text{Co}_{0.14}^{2+}\text{Fe}_{0.86}^{3+}[\text{Co}_{0.86}^{2+}\text{Fe}_{1.14}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$	[82]
	$\text{Fe}^{3+}[\text{Co}_x^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$	[83]
1.5	$\text{Co}_{0.58}^{2+}\text{Fe}_{0.42}^{3+}[\text{Co}_{0.42}^{2+}\text{Fe}_{1.04}^{3+}\text{Co}_{0.54}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$	[84]
0.6	$\text{Co}_{0.3}^{2+}\text{Fe}_{0.7}^{3+}[\text{Co}_{0.3}^{2+}\text{Fe}_{0.4}^{2+}\text{Fe}_{1.3}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$	[85]
1	$\text{Co}_{0.5}^{2+}\text{Fe}_{0.5}^{3+}[\text{Co}_{0.5}^{2+}\text{Fe}_{1.5}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$	[85]
1.2	$\text{Co}_{0.5}^{2+}\text{Fe}_{0.5}^{3+}[\text{Co}_{0.5}^{2+}\text{Fe}_{1.3}^{3+}\text{Co}_{0.2}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$	[85]

1.5 Applications Biomédicales des nanoparticules magnétiques

Le développement de nouveaux nanomatériaux (NM), en particulier les nanoparticules magnétiques (NPM) a été largement étudiées pour le diagnostic et/ou le traitement de différentes maladies dans le domaine de la recherche biomédicale. Certains des domaines d'application importants sont l'imagerie par résonance magnétique (agents de contraste), les biocapteurs (immunocapteurs, capteurs d'enzymes), l'administration ciblée de médicaments (nanocarrier de médicaments), l'hyperthermie par particules magnétiques (médiateurs de chauffage), le suivi et la séparation des cellules (étiquettes) et la transfection génétique guidée magnétiquement, etc. [86-91]

Les applications biomédicales des particules magnétiques remontent aux années 1950, lorsque Gilchrist et ses collègues ont traité les ganglions lymphatiques et les métastases en injectant des particules métalliques, qui étaient chauffées à l'aide d'un champ magnétique [96].

L'analyse de réseaux complexes chez les animaux à l'aide de méthodes électriques ou optiques est difficile, car les champs électriques sont fortement atténués par les tissus. C'est pourquoi

les champs magnétiques sont prometteurs pour une stimulation réellement à distance, car ils interagissent faiblement avec les molécules biologiques et peuvent pénétrer profondément dans le corps [97]. En effet, il est communément admis que la petite taille des NP leur permet de pénétrer et de traverser facilement les tissus, les cellules et les organites, puisque la taille réelle des NP manufacturées est similaire à celle de nombreuses molécules (par exemple, les protéines) et structures biologiques (par exemple, les virus).

Toutefois, comme cela a été souligné récemment [98], il se peut que les NPs ne traversent pas librement ou sans discernement toutes les barrières biologiques, mais que ces processus soient plutôt régis par les propriétés physico-chimiques spécifiques des NPs elles-mêmes ainsi que par l'identité des molécules fonctionnelles ajoutées à leurs surfaces. Il est donc évident qu'une meilleure compréhension des mécanismes qui dictent le comportement et le devenir (biodistribution) des nanoparticules après leur introduction dans l'organisme est essentielle pour prédire les réponses toxicologiques potentielles à ces nanomatériaux (biocompatibilité). Plusieurs de leurs caractéristiques, telles que l'uniformité de la taille, la surface, la cinétique d'adsorption, la biocompatibilité, le superparamagnétisme et le moment magnétique, peuvent être finement ajustées au cours du processus de production à des fins spécifiques. Outre les diverses fonctionnalités conférées par la taille de la particule elle-même (par exemple, la dispersion colloïdale), le magnétisme offre des propriétés supplémentaires qui présentent un grand intérêt biomédical. En particulier, la capacité de contrôler de manière distale la position des particules dans un milieu donné pour induire leur accumulation ou leur séparation de structures similaires a trouvé un spectre d'applications puissantes dans les médicaments innovants [99, 100].

Our les applications biomédicales, des agents de surface biocompatibles tels que le dextrane, l'amidon, le chitosan, les liposomes cationiques, la polyéthylèneamine, le poly (oxyde d'éthylène) (PEO), l'acide folique et le polyéthylèneglycol ont été utilisés pour enrober les NPs magnétiques [101-106].

Malgré les progrès considérables réalisés dans le domaine de la science médicale, le cancer reste l'une des principales causes de décès dans le monde. Le cancer peut être traité par différents traitements tels que la chimiothérapie, la radiothérapie, l'immunothérapie, la thérapie par hyperthermie, etc. Bien que la chimiothérapie et la radiothérapie soient des traitements prometteurs, la guérison complète du cancer sans effets secondaires prononcés et sans endommager les cellules normales est le principal défi dans ce domaine. Ces dernières années, le développement dans le domaine de la Nanobiotechnologie nous a apporté de nouveaux outils pour traiter des maladies comme le cancer. Les nanoparticules magnétiques

sont l'un de ces outils importants. La thérapie par hyperthermie magnétique avec des nanoparticules magnétiques suscite actuellement beaucoup d'intérêt dans le traitement du cancer. L'hyperthermie n'est pas nouvelle pour l'humanité, puisque le premier traitement par hyperthermie remonte à plus de trois siècles. En revanche, l'utilisation de nanoparticules magnétiques pour traiter le cancer est récent.

Au cours des deux dernières décennies, des efforts considérables ont été déployés dans le monde entier pour faire de la thérapie par hyperthermie magnétique une modalité majeure de traitement du cancer. Malgré ces efforts, il n'y a toujours pas de résultats prometteurs, à l'exception de quelques essais cliniques. Cependant, il a été constaté que la thérapie par hyperthermie, lorsqu'elle est utilisée conjointement avec d'autres thérapies anticancéreuses existantes telles que la chimiothérapie et la radiothérapie, est plus utile pour traiter le cancer. Le chauffage sélectif et le contrôle à distance des agents chauffants en font une technique non invasive pour le traitement du cancer.

Les principes et le rôle des NPMS impliqués dans ces applications sont examinés ci-après.

1.5.1 Imagerie par résonance magnétique (IRM) :

L'imagerie des organes internes humains à haute résolution spatiale est très importante pour le diagnostic, les traitements et le suivi médicaux. À cet égard, l'imagerie par résonance magnétique (IRM) constitue une percée très importante, car elle permet d'atteindre une résolution temporelle et spatiale extraordinairement élevée, en plus de sa caractéristique non invasive par rapport aux techniques d'imagerie basées sur les rayons X. L'IRM a été inventée au début des années 1970 [100]. La première installation commerciale capable de scanner des êtres humains est apparue environ 10 ans plus tard [101]. Aujourd'hui, elle est devenue l'un des outils de diagnostic clinique les plus importants et les plus puissants [107].

Le principe de fonctionnement fondamental de l'IRM repose sur l'imagerie assistée par ordinateur des signaux de relaxation des spins de protons dans le corps humain, excités par des ondes de radiofréquence dans un champ magnétique puissant. Bien que l'IRM elle-même donne des images détaillées, un diagnostic basé uniquement sur les images obtenues peut ne pas être précis, car les tissus normaux et les lésions ne présentent souvent que de petites différences dans le temps de relaxation. Les agents de contraste pour l'IRM peuvent aider à clarifier les images, ce qui permet une meilleure interprétation. Les petits complexes moléculaires à base de gadolinium, comme le Ga-DTPA (Acide Diéthylène Triamine PentaAcétique), constituent le type d'agent de contraste le plus efficace et le plus étudié [104-

106]. Ses principales applications cliniques sont axées sur la détection de la rupture de la Barrière Hémato-Encéphalique (BHE) et sur les modifications de la vascularisation, de la dynamique des flux et de la perfusion.

L'oxyde de fer superparamagnétique (SPIO) est une classe différente d'agents de contraste, et il a fait l'objet d'une grande attention depuis son développement comme agent de contraste pour le foie il y a 20 ans [107]. C'était le premier agent de contraste nanoparticulaire pour l'IRM, et il est toujours utilisé en clinique. Les agents de contraste à base de Gd améliorent le signal dans les images pondérées en T_1 [108]. D'autre part, le SPIO fournit un fort effet de contraste sur les images pondérées en T_2 , en raison de son mécanisme de contraste différent [106]. En outre, ses propriétés nanoparticulaires, représentées par la dimension et la forme nanométriques, permettent une biodistribution différente et des opportunités au-delà de l'imagerie conventionnelle des agents chimiques. Le développement récent de l'imagerie cellulaire et moléculaire permet de visualiser les biomarqueurs spécifiques des maladies aux niveaux moléculaire et cellulaire, ce qui a conduit à une reconnaissance accrue des NP comme agents de contraste pour l'IRM, les NPs d'oxyde de fer étant le principal et le seul agent nanoparticulaire utilisé en clinique.

1.5.2 Principes de base des agents de contraste

Le terme "contraste" fait référence aux différences de signal entre des régions adjacentes, qui peuvent être "tissu et tissu", "tissu et vaisseau" et "tissu et os". Les agents de contraste pour la radiographie et la tomodensitométrie présentent des effets de contraste en fonction de la différence d'électron densité, et ils produisent des effets de contraste directs sur leurs positions. Cependant, le mécanisme de contraste est plus compliqué pour l'IRM, où le renforcement du contraste résulte de l'interaction entre les agents de contraste et les protons d'eau voisins. Cette interaction peut être affectée par de nombreux facteurs intrinsèques et extrinsèques tels que la densité de protons et les séquences d'impulsions IRM. Le principe de base de l'IRM repose sur la résonance magnétique nucléaire (RMN) et la relaxation des spins des protons dans un champ magnétique [108, 109a].

Lorsque les noyaux des protons sont exposés à un champ magnétique intense, leurs spins s'alignent soit de manière antiparallèle, soit de manière parallèle au champ magnétique. Pendant leur alignement, les spins subissent une précession à une fréquence spécifique, appelée fréquence de Larmor ω_0 (Voir **figure 1.7 a**). Lorsqu'une fréquence de "résonance" dans la gamme des radiofréquences (RF) est introduite dans les noyaux, les protons absorbent de l'énergie et sont excités vers l'état antiparallèle. Après la disparition de l'impulsion RF, ces

noyaux excités se relaxent pour revenir à leur état initial, de plus faible énergie (**Figure 1.7b**). Il existe deux voies de relaxation différentes. La première, appelée relaxation longitudinale ou T_1 , implique la diminution de la magnétisation nette (M_z) qui revient à l'état initial (**Figure 1.7c**). La seconde, appelée relaxation transversale ou T_2 , implique la disparition de l'aimantation induite sur le plan perpendiculaire (M_{xy}) par le déphasage des spins (**Figure 1.7d**). En fonction de leur processus de relaxation, les agents de contraste sont classés en agents de contraste T_1 et T_2 . Les agents de contraste T_1 généralement disponibles dans le commerce sont des complexes paramagnétiques, tandis que les agents de contraste T_2 sont basés sur des NPs d'oxyde de fer, qui sont les agents nanoparticulaires les plus représentatifs.

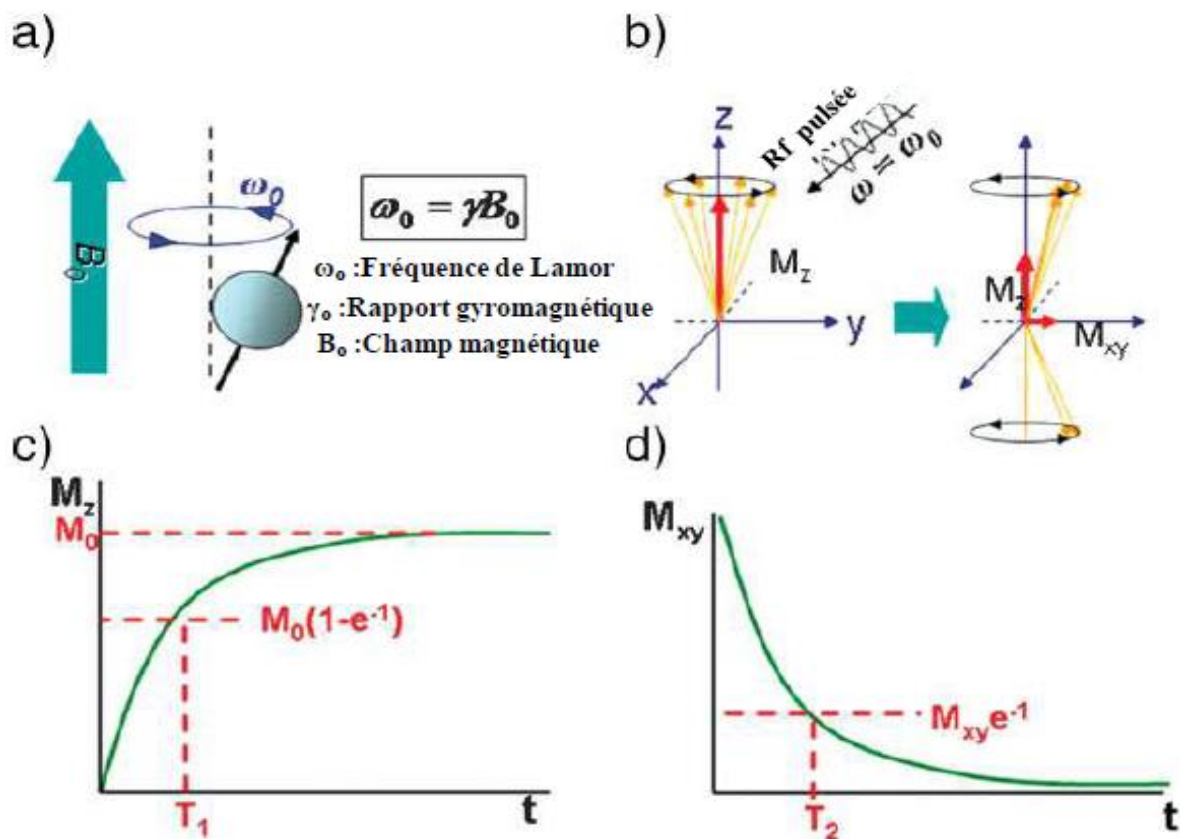


Figure 1.7- Principe de l'Imagerie par Résonance Magnétique.

Lorsqu'une impulsion RF est appliquée à des spins, une magnétisation transversale dans le plan xy (M_{xy}) perpendiculaire à la direction du champ magnétique statique est générée (**Figure.1.7 b**). L'aimantation nette M en tant que vecteur a les composantes M_z et M_{xy} , qui produisent le processus d'interrelation des spins. La variation de M_z est due au transfert d'énergie, tandis que celle de M_{xy} est due au processus de déphasage des spins, c'est-à-dire à la randomisation de l'aimantation des spins excités ayant la même cohérence de phase immédiatement après l'application d'une impulsion RF.

- a. Alignement parallèle ou antiparallèle de spins dans un champ magnétique et précession à la fréquence de Larmor ω_0 .
- b. Après l'induction d'une impulsion RF, la magnétisation des spins change. Les spins excités suivent le processus de relaxation
- c. Temps de Relaxation longitudinale T_1
- d. Temps de Relaxation transversale T_2 . [109b]

Leur cohérence de phase dans le plan **xy** disparaît en raison de la différence de champ magnétique subie par les protons. La différence de champ magnétique est produite par les performances du système en matière de calage et par les propriétés magnétiques des objets d'imagerie. Bien que l'inhomogénéité du champ magnétique statique due à l'imperfection du système puisse être réduite par divers outils, notamment des bobines du calage et des algorithmes du calage et l'utilisation de la séquence d'écho de spin pour inverser cet effet, elle affecte la décroissance de l'aimantation transversale. Autre source d'inhomogénéité du champ, les propriétés magnétiques des objets d'imagerie peuvent provoquer une incohérence de phase. L'interaction spin-spin entre les noyaux d'hydrogène ou les électrons provoque une perte de cohérence transversale, qui produit la relaxation T_2 réelle et caractéristique des tissus. Par exemple, l'interaction protonique des macromolécules dans les tissus peut induire un champ magnétique local, ainsi qu'une modification du champ magnétique réel dans leur voisinage. En outre, des gradients de champ magnétique local peuvent être induits par les différences de susceptibilité magnétique entre les tissus adjacents et différents ou par des agents de contraste [109b].

Par conséquent, la relaxation transversale est affectée par les champs magnétiques inhomogènes produits par des facteurs inhérents aux tissus ou par des sources externes, et le temps de relaxation total, T_2^* , est décrit par :

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \gamma B_s \quad (1.4)$$

Où γB_s représente la relaxation par les inhomogénéités du champ et est appelé effet de susceptibilité. L'aimantation des matériaux paramagnétiques tels que les complexes de gadolinium dépend directement du nombre d'ions et ils n'ont pas d'aimantation nette en l'absence de champ magnétique externe. Cependant, les oxydes de fer ferromagnétiques ont une susceptibilité magnétique très importante qui peut persister même après la suppression du champ magnétique externe. Les particules d'oxyde de fer de taille nanométrique sont

superparamagnétiques et perdent leur aimantation en l'absence de champ magnétique externe. Lorsqu'un champ magnétique externe est appliqué, elles présentent une forte magnétisation, qui peut provoquer une inhomogénéité microscopique du champ et activer le déphasage des protons. Par conséquent, les NP d'oxyde de fer raccourcissent les temps de relaxation T_2 et T_2^* des régions voisines et produisent une diminution de l'intensité du signal sur les images RM pondérées en T_2 et T_2^* .

1.6 Utilisation des NPs en Nanomédecine :

La Nanomédecine est devenue un domaine très prometteur quant aux différents modes de délivrance des médicaments (« Drug Delivery » en anglais) et en particulier le développement de thérapies ciblées pour l'oncologie.

Transporter des médicaments à l'aide de NPs présente plusieurs avantages tels que :

- La protection des médicaments contre les dégradations dans l'organisme avant d'atteindre leur cible.
- L'amélioration de l'absorption des médicaments dans les tumeurs et les cellules cancéreuses elles-mêmes.
- Le meilleur contrôle de la distribution des médicaments dans les tissus au cours du temps.
- L'absence d'interactions des médicaments avec les cellules saines, évitant ainsi les effets secondaires.

1.6.1 Administration de Médicaments

La plupart des pathologies sont traitées grâce à l'utilisation de médicaments. Certains de ces médicaments sont composés de molécules chimiques alors que d'autres sont constitués de molécules biologiques. Cependant, l'utilisation des médicaments génère souvent certains effets secondaires.

L'amélioration des systèmes d'administration et plus particulièrement l'injection directe des médicaments est une procédure qui cherche à être améliorée par l'industrie pharmaceutique et les patients. L'encapsulation des médicaments dans des transporteurs est une possibilité qui a été étudiée durant cette dernière décennie.

L'administration de médicaments est un domaine de recherche fascinant qui a suscité l'intérêt des chercheurs, car l'acheminement d'un médicament vers son site d'action thérapeutique est l'une des principales limites des industries pharmaceutique et biotechnologique. Le domaine de l'administration de médicaments a également attiré l'attention de l'industrie pharmaceutique

parce qu'il offre un outil stratégique pour étendre les marchés actuels des médicaments ; les nouvelles technologies d'administration pourraient reconditionner les médicaments classiques, offrant ainsi un avantage concurrentiel après l'expiration des brevets et excluant la concurrence des génériques. Les systèmes d'administration de médicaments ciblés peuvent véhiculer les médicaments de manière plus efficace et plus pratique que ceux du passé, accroître l'observance des patients, prolonger le cycle de vie des produits, permettre une différenciation des produits et réduire les coûts des soins de santé.

Un système d'administration de médicaments (DDS) est défini comme un système dans lequel l'agent bioactif (médicament) est intégré à un agent non actif (support) de telle sorte que le médicament est libéré du support d'une manière prédéterminée, à un taux constant dans ce qui est connu comme une libération d'ordre zéro, d'une manière cyclique, ou en réponse à un déclencheur externe tel qu'un changement de pH, de force ionique ou de température du milieu [110-112]. Idéalement, le système de support, qu'il soit synthétique ou naturel, doit être capable de fournir un support non toxique pouvant être fabriqué à l'échelle industrielle et pouvant être traduit en un médicament rentable et cliniquement pratique. Outre le contrôle de la vitesse et de la durée de libération du médicament, le DDS doit être capable de cibler les médicaments sur des organes et des tissus spécifiques, ainsi que sur des organites individuels au sein des cellules individuelles (c'est-à-dire des tumeurs, des cellules bactériennes d'espèces définies) ou de répondre à un mécanisme de rétroaction biologique tel que le taux de glucose chez les patients souffrant d'hyperglycémie.

Ainsi, bien que l'administration efficace de médicaments soit l'un des problèmes les plus importants auxquels sont confrontées les industries biotechnologiques et pharmaceutiques, les nanotechnologies peuvent promouvoir l'utilisation innovante de la myriade de médicaments existants produits par ces industries. Les nanotechnologies se concentrent sur la formulation d'agents thérapeutiques dans des nanocarriers biocompatibles, tels que les NPs, les nanocapsules, les systèmes micellaires et les dendrimères. En outre, l'un des principaux avantages de la nanotechnologie est l'administration ciblée de médicaments sur le site de la maladie. Cela peut se faire soit par un ciblage passif des médicaments sur le site d'action, soit par un ciblage actif du médicament (**figure 1.8**) [112-116]. L'application de la nanobiotechnologie à l'administration de médicaments a profité à toutes les branches de la science médicale, l'oncologie en tête.

a. Ciblage Passif

Le Ciblage Passif exploite les différences anatomiques entre les tissus normaux et les tissus malades pour délivrer les médicaments au site requis, car la physiologie des tissus malades peut être modifiée dans diverses conditions physiologiques par l'effet de perméabilité et de rétention accrues (EPR). En effet, la physiologie des tissus malades peut être altérée dans diverses conditions physiologiques par l'effet de perméabilité et de rétention accrues (EPR). Outre l'exploitation du cadre structurel des tissus cancéreux, l'effet EPR est également observé au niveau du site de l'inflammation. La seule différence entre l'effet RPE induit par l'infection et celui du cancer est la durée de la période de rétention ; la rétention dans les tissus normaux, où l'inflammation se produit, est plus courte que dans le cas du cancer parce que le système de drainage lymphatique est encore opérationnel ; ainsi, le gonflement peut se dissiper en quelques jours. L'effet RPE a été largement exploité pour délivrer divers produits thérapeutiques au site d'action et de nombreuses études soutiennent potentiellement ce mécanisme de ciblage passif. Un certain nombre de nanocarriers à ciblage passif ont été développés dans les années 1980 et 1990. L'un des exemples est le Doxil (ou Caelyx), un liposome PEGylé stabilisé stériquement qui encapsule la doxorubicine. Le Doxil a montré une bonne rétention du médicament dans la formulation liposomale avec un temps de circulation accru et une efficacité jusqu'à 6 fois supérieure à celle de la doxorubicine libre. Il a été autorisé pour le traitement du cancer du sein métastatique, du cancer de l'ovaire avancé et du sarcome de Kaposi lié au SIDA. Tant dans les modèles animaux que chez les patients, il a été démontré que ces systèmes entraînent des améliorations significatives dans la réduction de la taille des tumeurs, grâce au mécanisme de la RPE [117].

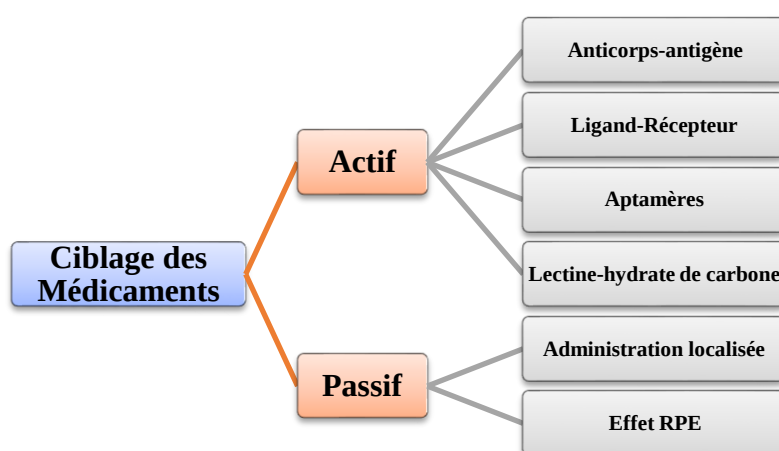


Figure 1.8 - Représentation schématique des différentes approches de ciblage des médicaments.

b. Administration localisée

Une autre approche est l'administration intratumorale directe d'agents anticancéreux à l'aide de NPs qui peuvent être utilisés dans le traitement de cancers locaux tels que les cancers de la prostate, de la tête et du cou. Les NPs agissent non seulement comme un support efficace pour ces médicaments, les protégeant des conditions physiologiques indésirables, mais permettent également une libération sélective et contrôlée des médicaments sur leurs sites cibles [118].

c. Ciblage actif

Le ciblage actif, quant à lui, nécessite la conjugaison de ligands spécifiques des récepteurs qui peuvent favoriser le ciblage spécifique du site [119,120]. Le succès du ciblage des médicaments dépend de la sélection de la partie ciblée, qui doit être abondante, avoir une affinité et une spécificité élevées de liaison aux récepteurs de surface des cellules et être bien adaptée à la modification chimique par conjugaison. Le ciblage actif peut être réalisé par la reconnaissance moléculaire des cellules malades par diverses molécules de signature surexprimées au niveau du site malade, soit par le biais d'interactions antigène-anticorps, ligand-récepteur ou par ciblage par le biais d'aptamères.

L'agent thérapeutique peut être activement ciblé en conjuguant le support avec des ligands spécifiques des cellules ou des tissus, ce qui permet une accumulation préférentielle du médicament sur le site de la maladie. Ainsi, la taille submicronique des nanosystèmes ainsi que la possibilité de coupler/conjuguer différents ligands de ciblage offrent d'excellentes opportunités pour franchir les barrières physiologiques et accéder à différents tissus, suivis d'une absorption cellulaire efficace et d'une internalisation intracellulaire; divers nanosystèmes peuvent être accumulés à des concentrations plus élevées que les médicaments normaux.

d. Destruction Interne par IR ou au Champ Magnétique

Une fois parvenu aux cellules cancéreuses par ciblage actif, le nanovecteur absorbe le rayonnement Infra rouge appliqué. Il se crée alors un fort réchauffement dans la tumeur cancéreuse suivi d'une destruction sélective des cellules malignes sans endommager les cellules saines. Un tel mode de destruction est également utilisé avec les NPs magnétiques pour détruire les cellules malignes par hyperthermie en utilisant une bobine magnétique à haut champs.

1.6.2 Hyperthermie à Particules Magnétiques (MPH)

L'administration et les thérapies ciblées pour le cancer sont plus que des sujets "chauds" pour les scientifiques et les cliniciens. Ce concept a été introduit et discuté par la presse populaire et est maintenant recherché par les patients atteints de cancer. Plusieurs molécules spécifiques au cancer peuvent être utilisées pour se lier aux cellules cancéreuses afin de délivrer des NPs aux cellules malignes [121]. Récemment, l'hyperthermie utilisant des NP magnétiques est apparue comme une modalité de traitement du cancer prometteuse, seule ou en combinaison avec des modalités existantes comme la radiothérapie et la chimiothérapie.

Le concept d'utilisation de la chaleur pour traiter le cancer n'est pas nouveau. À la fin du XIX^e siècle, les médecins utilisaient la chaleur comme méthode de traitement du cancer. Il est clair qu'il n'y avait pas d'essais contrôlés randomisés pour décrire le traitement hyperthermique du cancer, mais de nombreux rapports décrivaient des patients "guéris" de leur maladie après avoir subi une fièvre ou un chauffage externe de tumeurs superficielles [121].

Alors que l'hyperthermie faisait autrefois référence à l'hyperthermie du corps entier, en fonction d'un emplacement spécifique (perfusion péritonéale hyperthermique), ou d'une région du corps entier (hyperthermie isolée d'un membre), nous pouvons maintenant décrire l'hyperthermie en termes de cellules, de tissus (c'est-à-dire de portions d'organe), ou de n'importe laquelle des combinaisons ci-dessus.

Les températures supérieures à 42 °C induisent la mort cellulaire dans certains tissus. Les cellules cancéreuses chauffées à des températures comprises entre 41 °C et 47 °C commencent à montrer des signes d'apoptose [118-122], tandis que l'augmentation des températures au-delà de 50 °C est associée à moins d'apoptose et à plus de nécrose franche. Divers types d'agents pharmacologiques ou biologiques "complexes de signalisation induisant la mort" [122] activent la caspase-8 et provoquent la mort cellulaire apoptotique de manière ordonnée. La chaleur ou le froid, comme les stimuli nocifs, peuvent induire des protéines proapoptotiques pour induire la caspase-9. L'expression de la caspase-8 ou -9 provoque un effet en cascade qui conduit finalement à la mort cellulaire. L'apoptose nécessite que les mécanismes de création de protéines soient intacts. La nécrose, en revanche, est une mort cellulaire beaucoup plus rapide/soudaine. L'exemple extrême consiste à chauffer les cellules à des températures d'ébullition où les protéines se dénaturent instantanément et où les cellules se désagrègent littéralement à mesure que les bicouches lipidiques "fondent". La nécrose cellulaire, cependant, est fondamentalement basée sur la dénaturation des protéines. Outre les extrêmes thermiques, l'exposition des cellules à des acides et des bases

puissants peut également provoquer la nécrose. L'utilisation de nanoparticules magnétiques (ferro- ou ferri-magnétiques ou superparamagnétiques) comme médiateur de chauffage dans l'hyperthermie a été introduite pour la première fois par Jordan et al [98] en 1993. Avec le développement rapide du domaine de la bionanotechnologie ces dernières années, diverses tentatives ont été faites pour synthétiser des NPs ferrimagnétiques/superparamagnétiques pour une hyperthermie efficace. L'hyperthermie peut ensuite être induite par l'exposition à l'AMF. Ainsi, les NPs magnétiques peuvent être utilisées pour la thérapie du cancer en même temps que pour le diagnostic (**Figure 1.9**).

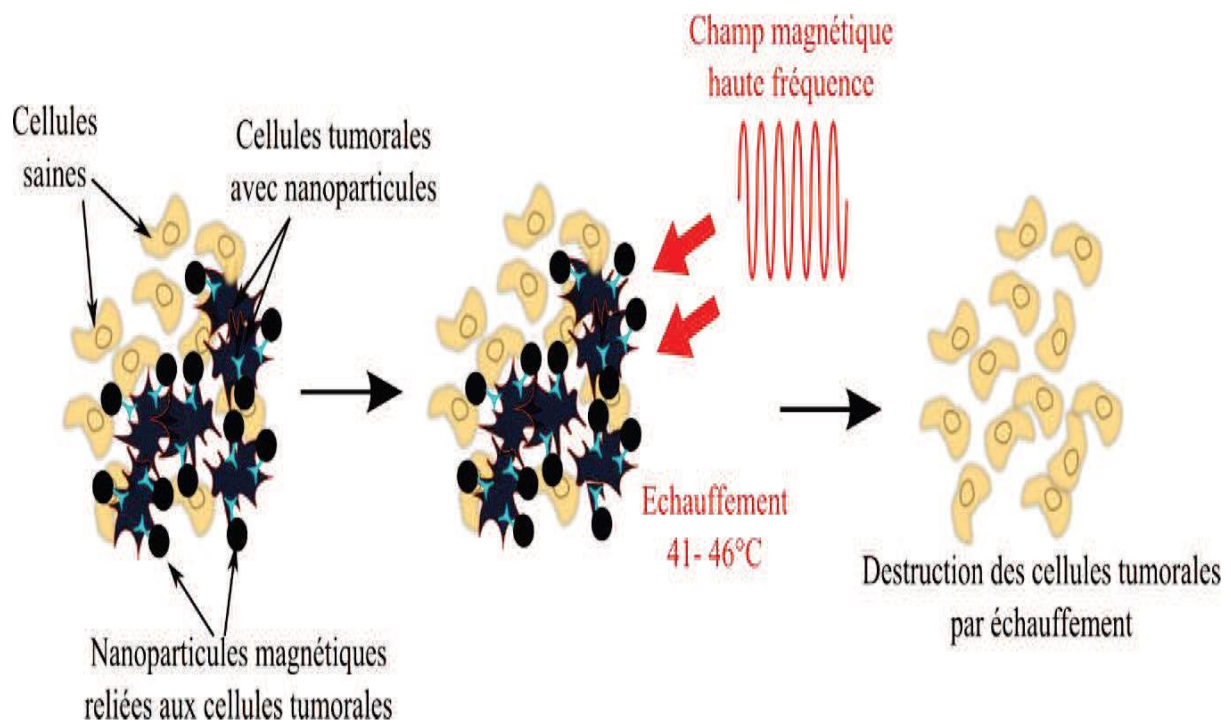


Figure 1.9- Principe du traitement de cellules tumorales par hyperthermie magnétique.

Références bibliographiques

- [1]. "Richard Feynman : A Life in Science", J. Gribbin, M. Gribbin (1997).
- [2]. <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>.
- [3]. N. Taniguchi, " On the Basic Concept of 'Nano-Technology' ", Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering, (1974).
- [4]. David H. Guston, "Encyclopedia of nanoscience and society" (2010).
- [5]. Koodali R.T., Klabunde K. J., "Nanotechnology : Fundamental Principles and Applications" (2007).
- [6]. G. A. Hodge, D. M. Bowman, A. D. Maynard, "Tracing and disputing the story of nanotechnology" (2010).
- [7]. K. Eric Drexler, PNAS. 78 (1981) 5275.
- [8]. K. K. Chattopadhyay, A. N. Banerjee, "Introduction to Nanoscience and Nanotechnology" (2009).
- [9]. C. P. Poole, F. Owens, "Introduction à la nanotechnologie" (2003).
- [10]. C. N. R. Rao, A. K. Cheetham, J. Mater. Chem,
- [11]. (2001) 2887. 11. J. Jortner, C. N. R. Rao, Pure Appl. Chem. 74 (2002) 1491.
- [12]. S. K. Kulkarni, Nanotechnology : Principles and Practices (2015).
- [13]. S. Lin, Z. Wang, Y. Zhang, Y. Huang, R. Yuan, W. Xiang, Y. Zhou, Easy synthesis of silver nanoparticles-orange emissive carbon dots hybrids exhibiting enhanced fluorescence for white light emitting diodes, *Journal of Alloys and Compounds*, (2017).
- [14]. X. Yao, J. Kong, C. Zhao, D. Zhou, R. Zhou, X. Lu, Zinc ferrite nanorods coated with Polydopamine - derived carbon for high-rate lithium ion batteries, *Electrochimica Acta*, 146 (2014) 464-471.
- [15]. M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito, T. Yokoyama, *Nanoparticle technology handbook*, 2012
- [16]. Definition of a nanomaterial, Journal officiel de la commission de l'Union Européenne, 18/11/2011.
- [17]. C. Kumar, Biological and Pharmaceutical Nanomaterials. Nanotechnologies for the Life Sciences, 2006, 2.
- [18]. A. D. Bangham, M. M. Standish, J. C. Watkins, Diffusion of univalent ions across the lamellae of swollen phospholipids, *J Mol Biol*, 1965, 13, 238-52.
- [19]. A. Lorin, C. Flore, A. Thomas, R. Brasseur, Les liposomes : description, fabrication et applications, *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, 2004, 8 (3), 163–176.

- [20]. G. Gregoriadis, Carrier Potential of Liposomes in Biology and Medicine .1, New England Journal of Medicine, 1976, 295(13), 704-710.
- [21]. H. Pinto-Alphandary, A. Andremont, P. Couvreur, Targeted delivery of antibiotics using liposomes and nanoparticles: research and applications, International Journal of Antimicrobial Agents, 2000, 13(3), 155-168.
- [22]. B. Mukherjee, B. Patra, B. Layek, A. Mukherjee, Sustained release of acyclovir from nanoliposomes and nanoniosomes: An in vitro study, International Journal of Nanomedicine, 2007, 2(2), 213-225.
- [23]. K. Letchford, H. Burt, A review of the formation and classification of amphiphilic block copolymer nanoparticulate structures: micelles, nanospheres, nanocapsules and polymersomes, European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2007. 65(3), 259-269.
- [24]. Y. Fukumori , H. Ichikawa, Nanoparticles for cancer therapy and diagnosis, Adv. Powder Technology, 2006, 17, 1-28.
- [25]. H. Wartlick, B. Spankuch-Schmitt, K. Strebhardt, J. Kreuter, K. Langer, Tumor cell delivery of antisense oligonucleotides by human serum albumin nanoparticles, J. Control. Release, 2004, 3, 483-495.
- [26]. G. Kaul, M. Amiji, Long-circulating poly(ethylene glycol)-modified gelatinenanoaprticles for intracellulare delivery, Pharm. Res, 2002, 19, 1061-1067.
- [27]. P. Couvreur, C. Vauthier, Nanotechnology : intelligent design to treat complex disease, Pharm. Res, 2006, 23, 1417-1450.
- [28]. F. Podlogar, M. Gasperlin, M. Tomsic, A. Jamnik, M. B. Rogac. Structural characterisation of water-Tween 40/Imwitor 308-isopropyl myristate microemulsions using different experimental methods, Int J Pharm, 2004, 276, 115-28.
- [29]. J. Seki, S. Sonoke, A. Saheki, H. Fukui, H. Sasaki, T. Mayumi, A nanometer lipid emulsion, lipid nano-sphere (LNS), as a parenteral drug carrier for passive drug targeting. Int J Pharm, 2004, 273, 75-83.
- [30]. T. Tadros, P. Izquierdo, J. Esquena, C. Solans, Formation and stability of nano-emulsions, Adv Colloid Interface Sci, 2004, 108-109,303 - 18.
- [31]. O. M. Koo, I. Rubinstein, H. Onyuksel, Role of nanotechnology in targeted drug delivery and imaging: a concise review, Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 2005. 1(3), 193-212.

- [32]. N. L. Rosi, D. A. Giljohann, C. S. Thaxton, A. K. Lytton-Jean, M. S. Han, C. A. Mirkin, Oligonucleotide-Modified Gold Nanoparticles for Intracellular Gene Regulation, *Science*, 2006, 312, 1027.
- [33]. M. Thomas, A. M. Klibanov, Conjugation to gold nanoparticles enhances polyethylenimines transfer of plasmid DNA into mammalian cells, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A*, 2003, 100, 9138- 9143.
- [34]. M. A. El-Sayed, Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes, *Acc. Chem. Res*, 2001, 34 (4), 257–264.
- [35]. S. Link, M. A. El-Sayed, Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods, *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103 (40), 8410–8426.
- [36]. S. Link, M. A. El-Sayed, Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals, *Int. Rev. Phys. Chem*, 2000, 19 (3) 409–453.
- [37]. X. H. Huang, I. H. El-Sayed, W. Qian, M. A. El-Sayed, Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods, *J. Am. Chem. Soc*, 2006, 128 (6), 2115–2120. RE
- [38]. J. Y. Chen, D. L. Wang, J. F. Xi, L. Au, A. Siekkinen, A. Warsen, Z. Y. Li, H. Zhang, Y. N. Xia, X. D. Li, *Immuno gold nanocages with tailored optical properties for targeted photothermal destruction of cancer cells*, *Nano Lett*, 2007, 7 (5), 1318–1322.
- [39]. C. Loo, A. Lowery, N. Halas, J. West, R. Drezek, *Immunotargeted nanoshells for integrated cancer imaging and therapy*, *Nano Lett*, 2005, 5 (4), 709–711.
- [40]. N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *Seed-mediated growth approach for shape controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template*, *Adv. Mater*, 2001, 13 (18), 1389–1393.
- [41]. N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *Wet chemical synthesis of high aspect ratio cylindrical gold nanorods*, *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105 (19), 4065–4067.
- [42]. N. R. Jana, L. Gearheart, S. O. Obare, C. J. Murphy, *Anisotropic chemical reactivity of gold spheroids and nanorods*, *Langmuir*, 2002, 18 (3), 922–927.
- [43]. C. R. Martin, *Nanomaterials – a membrane-based synthetic approach*, *Science*, 1994, 266 (5193), 1961–1966.
- [44]. J. Burdick, E. Alonas, H. C. Huang, K. Rege, J. Wang, *High-throughput template multisegment synthesis of gold nanowires and nanorods*, *Nanotechnology*, 2009, 20 (6).

- [45]. C. Alexiou, W. Arnold, R. J. Klein, F. G. Parak, P. Hulin, C. Bergemann, W. Erhardt, S. Wagenpfeil, A. S. Lubbe, *Locoregional cancer treatment with magnetic drug targeting*, Cancer Res, 2000, 60 (23), 6641–6648.
- [46]. J. W. Bulte, Y. Hoekstra, R. L. Kamman, R. L. Magin, A. G. Webb, R. W. Briggs, K. G. Go, C. E. Hulstaert, S. Miltenyi, T. H. The, *Specific MR imaging of human lymphocytes by monoclonal antibody-guided dextran-magnetite particles*, Magn. Reson. Med, 1992, 25 (1), 148–157.
- [47]. Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson, *Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine*, J. Phys. D: Appl. Phys, 2003, 36, 167–181.
- [48]. R. Weissleder, D. D. Stark, B. L. Engelstad, B. R. Bacon, C. C. Compton, D. L. White, P. Jacobs, J. Lewis, *Superparamagnetic iron oxide: pharmacokinetics and toxicity*, AJR , 1989, 152 (1), 167–173.
- [49]. J. Lee, T. Isobe, M. Senna, *Preparation of ultrafine Fe₃O₄ particles by precipitation in the presence of PVA at high pH*, J. Colloid Interface Sci, 1996, 177 (2), 490–494.
- [50]. A. K. Gupta, M. Gupta, *Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications*, Biomaterials, 2005, 26 (18), 3995–4021.
- [51]. P. Reimer, T. Balzer, *Ferucarbotran (Resovist): a new clinically approved RESspecific contrast agent for contrast-enhanced MRI of the liver: properties, clinical development, and applications*, Eur. Radiol, 2003, 13 (6), 1266–1276.
- [52]. C. Gruttner, J. Teller, *New types of silica-fortified magnetic nanoparticles as tools for molecular biology applications*, J. Magn. Mater, 1999, 194, 8–15.
- [53]. C. Berry, A. S. G. Curtis, *Functionalization of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine*, J. Phys. D Appl. Phys, 2003, 36, 198–206.
- [54]. H.W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *C₆₀: Buckminsterfullerene*, Nature, 1985, 318, 162–163.
- [55]. E. Osawa, *C₆₀: Buckminsterfullerene*, Kagaku, 1970, 25, 854.
- [56]. D. Koruga, L. Matija, N. Misic, P. Rakin, *Fullerene C₆₀: properties and possible applications*, Trans. Tech. Publ. Mat. Sci. Forum, 1996, 214, 49–56.
- [57]. J.H. Zagal, S. Griveau, K. I. Ozoemena, T. Nyokong, F. Bedioui, *Carbon nanotubes, phthalocyanines and porphyrins: attractive hybrid materials for electrocatalysis and electroanalysis*, J Nanosci. Nanotechnol, 2009, 9 (4), 2201–2214.
- [58]. G. V. Andrievsky, V. I. Bruskov, A. A. Tykhomyrov, S. V. Gudkov, *Peculiarities of the antioxidant and radioprotective effects of hydrated C(60) fullerene nanostructures in vitro and in vivo*, Radic. Biol. Med, 2009.

- [59]. H. J. Johnston, G. R. Hutchison, F. M. Christensen, K. Aschberger, V. Stone, *The biological mechanisms and physicochemical characteristics responsible for driving fullerene toxicity*. Toxicol. Sci, 2009.
- [60]. M. Terrones, N. Grobert, J. Olivares, J. P. Zhang, H. Terrones, K. Kordatos, W. K. Hsu, J. P. Hare, P. D. Townsend, K. Prassides, A. K. Cheetham, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *Controlled production of aligned-nanotube bundles*, Nature, 1997, 388 (6637), 52–55
- [61]. T. Enoki, K. Takai, V. Osipov, M. Baidakova, A. Vul, *Nanographene and nanodiamond; new members in the nanocarbon family*. Chem. Asian J, 2009, 4, 796–804.
- [62]. A. Krueger, *New carbon materials: biological applications of functionalized nanodiamond materials*, Chemistry, 2008, 14 (5), 1382–1390.
- [63]. J. J. Becker, J. Appl. Phys. 41 :1055, 1970.
- [64]. L. Bessais, C. Djéga-Mariadassou. Phys. Rev. B, 63 :054412, 2001.
- [65]. L. Bessais, Djéga-Mariadassou, A. Nandra, M. D. Appay, E. Burzo. Phys. Rev. B, 69 :64402, 2004.
- [66]. L. Bessais, S. Sab, C. Djéga-Mariadassou. Phys. Rev. B, 66 :054430, 2002.
- [67]. R. Teteau, E. Burzo, L. Chioncel. J. Alloys. Compd., 430 :19, 2007.
- [68]. E. T. De Lacheisserie, Magnétisme. Volume 2, Matériaux et applications. 1999.
- [69]. J. F. Liu, P. Vora, M. H. Walmer, E. Kottcamp, J. App. physics., 97 :1, 2005.
- [70]. K. J. Strnat, Cobalt, 36 :133, 1967.
- [71]. J. X. Zhang, L. Bessais, C. Djéga-Mariadassou, E. Leroy, A. Percheron-Guégan, Y. Champion, Appl. Phys. Lett. 80 : 1960, 2002.
- [72]. M. A. Ruderman, C. Kittel, Phys. Rev, 96 :99, 1954.
- [73]. T. Kasuya, Prog. Theor. Phys., 16 :45, 1956.
- [74]. M. S. S. Brooks, B. Johansson, Handbook of Magnetic Materials, Amsterdam North Holland, 7 :139-230, 1993.
- [75]. J. A. Barclay et William A. Steyert : Active magnetic regenerator, 1982. Brevet US4332135.
- [76]. N. W. Grimes, Phys. Technol. 6 (1975) 22..
- [77]. C. D. Walkey, J. B. Olsen, H. Guo, A. Emili, W. Chan, J. Am. Chem. Soc., 134 (2012) 2139.
- [78]. A. Zelenkova, J. Kováč, and V. Zelenák, J. Appl. Phys. 108 (2010) 034323.
- [79]. J.-P. Jacobs, A. Maltha, G.H. Reintjes, J. Drimal, V. Ponc, H. H. Brongersma, J. Cat.147, 294 (1994).

- [80]. L. Satyanarayana, K. MadhusudanReddy, S.V. Manorama, Mater. Chem. Phys. 82,21 (2003).
- [81]. D.Y. Murzin, Chem. Eng.Sci. 64, 1046 (2009).
- [82]. G. Evans, I.V. Kozhevnikov, E.F. Kozhevnikova, J.B. Claridge, R. Vaidhyanathan, C.Dickinson, C.D. Wood, A.I. Cooper, M.J. Rosseinsky, J. Mater. Chem. 18, 5518 (2008).
- [83]. H. Lynggaard, A. Andreasen, C. Stegelmann, P. Stoltze, Prog. Surf. Sci. 77, 71 (2004).
- [84]. S. Pengpanich, V. Meeyoo, T. Rirksomboon, K. Bunyakiat, Appl. Cat. A 234, 221 (2002).
- [85]. M. Bosomoiu, G. Bozga, D. Berger, C. Matei, Appl. Catal. B 84, 758 (2008).
- [86]. V. Shubayev, T. Pisanic, S. Jin, Adv. Drug Delivery Reviews 61 (2009)467.
- [87]. (a) E. Duguet, E. Duguet, S. Vasseur, S. Mornet, J. M. Devoisselle, Nanomed. 1 (2006) 157. (b) J. Riegler, A. Liew, S. O. Hynes, D. Ortega, T. O'Brien, R. M. Day, T. Richards, F. Sharif, Q. Pankhurst, M. F. Lythgo, Biomaterials 34 (2013) 1987.
- [88]. A. Nel, T. Xia, L. Madler, N. Li, Science 311 (2006) 622
- [89]. J. A. Barreto, W. O'Malley, M. Kubeil, B. Graham, H. Stephan, L. Spiccia, Adv. Mater. 23 (2011) 23, 18.
- [90]. X. Gao, Y. Cui, R. M. Levenson, L. W. K. Ching, S. Nie, Nat. Biotechnol. 22 (2004) 969.
- [91]. G.M. Whitesides, Nat. Biotechnol. 21 (2003) 1161.
- [92]. B. Berkovski, and V. Bashtovoy, (ed.), Magnetic Fluids and Applications Handbook , Begell House, Wallingford. 1996
- [93]. D. F. Eagle, J. C. Mallinson, J. Appl. Phys., 38(1967) 995.
- [94]. F. Heider, D. J. Dunlop, N. Sugiura Science, 236 (1987) 1287.
- [95]. R. Hergt, W. Andr a, C. G. d'Ambly, I. Hilger, W. A. Kaiser, U. Richter, H.G. Schmidt, IEEE Trans. Magn. 34 (1998) 3745.
- [96]. R. K. Gilchrist, R. Medal, W. D. Shorey, R. D. Hanselman, J. C. Parrott, C. B. Taylor, Ann. Surg. 146 (1957) 596.
- [97]. X. Batlle and A. Labarta, J. Phys. D: Appl. Phys. 35 (2002) R15.
- [98]. A. Jordan, R. Sholz, P. Wust, H. Fahlin, R. Felix, J. Magn. Mater. 201 (1999) 413.
- [99]. Y. Zhang, N. Kohler, M. Zhang, Biomaterials 23 (2003) 1553.
- [100]. P. C. Lauterbur, Nature 242 (1973) 190.
- [101]. M. A Brown, R. C. Semelka, MRI: Basic Principles and Applications, Wiley-Liss, New York 2003.

- [102]. R. Sinha, G. J. Kim, S. M. Nie, D. Shin, *Mol. Cancer. Ther.* 5 (2006) 1909.
- [103]. W. May, D. Shin, M. Dong, W. S. Jonathan, S. Nie, *Expert Rev. Anticanc.* 7 (2007) 833.
- [104]. M. Ferrari, *Nat. Rev. Cancer* 5 (2005) 161.
- [105]. M. Ferrari, A. D. Barker, G.J. Downing, *J. Nano Biotech.* 1 (2005) 129.
- [106]. Q. A. Punkhurst, J. Connolly, S. K. Jones and J. Dobson, *J. Phys. D- Appl. Phys.*, 36 (2003) R167.
- [107]. G. L. Wolf and E. S. Fobben, *Invest. Radiol.* 19 (1984) 324.
- [108]. H. J. Weinmann, R. C. Brasch, W. R. Press and G. E. Wesbey, *Ame. J. Roentgenol.* 142 (1984) 619.
- [109]. (a) V. Labhasetwar, C. X. Song, R. J. Levy, *Adv. Drug Deliver. Rev.* 24 (1997) 63. (b) N. Lee, T. Hyeon, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 2575
- [110]. A. Pandey, A. K. Singh, S. K. Maurya, R. Rai, R. Shukla, H. S. Dig. *J. Nanomater. Bios.* 3 (2008) 141.
- [111]. R. L. Juliano, *Can. J. Physiol. Pharmacol.* 56 (1978) 683.
- [112]. V. P. Torchilin, *Eur. J. Pharm. Sci.* 21 (2000) 81.
- [113]. A. Jordan, P. Wust, H. Fahlhling, W. John, A. Hinz and R. Felix, *Int. J. Hyperthermia*, 9 (1993) 51.
- [114]. I. Hilger, R. Hergt, W. A. Kaiser, *J. Magn. Magn Mater.* 293 (2005) 314.
- [115]. A. Jordan, T. Rheinländer, N. Waldfner and R. Scholz, *J. Nanoparticle Res.* 5 (2003) 597.
- [116]. M. Babincova, D. Leszczynska, P. Sourivong, P. Cicmanec and P. Babinec, *J. Magn. Magn. Mater.* 225 (2001) 109.
- [117]. H. Maeda, G. Y. Bharate, J. Daruwalla, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 71 (2009) 409.
- [118]. S. Parveen, S. K. Sahoo, *Clin. Pharmacokinet.* 45 (2006) 965.
- [119]. P. E. Thorpe, *Clin. Cancer Res.* 10 (2004) 415.
- [120]. P. Cherukuri, E. S. Glazer, S. A. Curley, *Adv. Drug Delivery Rev.* 62 (2010) 339
- [121]. S.B. Field, N.M. Bleehen, *Cancer Treat. Rev.* 6 (1979) 63.
- [122]. Q. Chen, A. Rondinone, B. Chakoumakos, Z. Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.* 194 (1999) 1.

Chapitre II :

Techniques de préparation et de caractérisation des nanoparticules de ferrites de cobalt

Chapitre II : Techniques de préparation et de caractérisation des nanoparticules de ferrites de cobalt

2.1 Techniques de préparation des nanoparticules des ferrites de cobalt :

Il existe un grand nombre de méthodes d'élaboration des matériaux à base de ferrites de cobalt ; la recherche des méthodes d'élaboration à intérêt économique qui nécessitent de faibles coûts et qui permettent d'obtenir des matériaux ayant des propriétés intéressantes (magnétiques, catalytiques,...etc.) est l'objectif commun de toutes ces investigations. Compte tenu de la diversité des applications des ferrites et de l'évolution rapide des techniques de synthèse.

Nous présentons dans la suite les méthodes d'élaboration les plus couramment utilisées à ce jour, pour obtenir des poudres des ferrites de cobalt. Parmi ces méthodes de synthèse on peut citer la synthèse sol-gel, la synthèse hydrothermale et solvothermale et la synthèse par coprécipitation.

2.1.1 Synthèse sol-gel.

Le terme Sol-Gel correspond à l'abréviation "Solution-Gélification". Le principe de cette méthode de synthèse consiste à dissoudre des réactifs minéraux (sels) ou organiques (alcoxydes) dans un solvant adéquat afin de préparer une suspension colloïdale, ce qu'on appelle un "Sol" [1]. Ensuite, une "Transition Sol-Gel" est réalisée par l'agglomération des chaînes moléculaires du sol formant des amas qui croissent et conduits ainsi à une viscosité infinie du milieu. Par conséquent le sol est transformé par le biais de réactions chimiques (d'hydrolyse, de condensation et de polymérisation) en un réseau à viscosité infinie appelé "Gel" où le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du matériau solide. Enfin le composé final est obtenu grâce à une décomposition du gel sous l'effet d'un traitement thermique bien contrôlé. Il est à noter qu'il faut éviter toute ségrégation de phases lors de la gélification du sol car l'homogénéité chimique du composé final dépend strictement de la distribution homogène des espèces cationiques existantes dans le gel [2-4]. La méthode de synthèse sol-gel permet d'obtenir des poudres d'excellente qualité, chimiquement et géométriquement homogène, mais cette méthode de synthèse est très coûteuse et difficile à mettre en œuvre.

2.1.2 Synthèses hydrothermale et solvothermale.

La synthèse hydrothermale et solvothermale est caractérisée par un traitement thermique sous pression sur une solution qui comporte des réactifs à base d'oxydes, d'alcoolates ou d'hydroxydes et autres. Le traitement thermique se fait par contrôle approprié des variables thermodynamiques telles que la température, pression et composition chimique moyennant un autoclave. Dans des conditions appropriées, les particules du composé ciblé sont obtenues par la dissolution préalable des réactifs de départ dans le milieu réactionnel suivi d'une précipitation.

Pour la synthèse hydrothermale le domaine de température peut varier depuis la température d'ébullition de l'eau (100°C) jusqu'à sa température critique (374°C), et le domaine de pression de 10⁵Pa jusqu'à 15MPa [5]. Mais dans le cas d'une synthèse hydrothermale, de nombreux réactifs se décomposent en présence de l'eau bloquant ainsi certaines réactions [6]. La synthèse solvothermale vient comme solution à ce problème par l'utilisation de d'autres types de solvant. En fait, les paramètres physico-chimiques du solvant (polarité, viscosité, ...) jouent un rôle important pour la solubilité, la diffusion des réactifs dans le milieu réactionnel et la morphologie des particules [6-7].

2.1.3 Synthèse par Coprécipitation

La synthèse par Coprécipitation est l'une des plus anciennes méthodes de synthèse. Elle consiste à faire co-précipiter des précurseurs en phase aqueuse de chlorures métalliques par action de la soude. Dans la littérature, on trouve énormément d'exemples d'application de cette méthode pour obtenir des ferrites de cobalt sous forme de poudre [8,14]. Par exemple, Y. Chen et al [14] proposent que la synthèse des poudres des ferrites de cobalt se fait par le mélange de chlorure de fer ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et de chlorure de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en maintenant le pH =11-13 par l'addition de 6 mol/L de soude (NaOH) sous haute vitesse d'agitation. La suspension de synthèse est immergée dans un bain d'eau bouillante pendant deux heures puis agitée pendant 30 minutes. Après rinçage puis filtration, le précipité brun est chauffé pendant 2 heures à 100°C puis 700°C. Les nanoparticules de ferrite de cobalt sont obtenues après refroidissement.

Cette méthode est facile à mettre en œuvre et elle permet aussi de contrôler l'homogénéité des tailles ainsi que la morphologie des cristallites. Toutefois, parmi ses inconvénients, elle entraîne généralement une perte de stœchiométrie au cours des étapes de filtration due à la différence de solubilité inévitable entre les précipités [15]. De plus, des agrégats se forment généralement au cours de la synthèse.

2.1.4 Synthèses par d'autres méthodes.

Aujourd'hui, la recherche scientifique dans le domaine nano-technologique continue à augmenter nécessitant de plus en plus des composés ayons des nanoparticules homogènes au niveau de la taille, de la morphologie et de la composition chimique. Ce qui pousse à chercher de nouvelles méthodes de synthèse permettant d'atteindre les objectifs précédemment cités.

Des méthodes plus complexes sont développées comme la microémulsion [16-17], les voies glycothermales [18], la combustion [19-20], reverse micelle [21-22] et hydrolyse forcée [23-24], mais la plus part de ces méthodes de synthèse comportent des étapes de synthèse relativement compliqué à mettre en œuvre et des températures élevées pour des long durées ainsi que des réactifs très chères et même toxiques. Ce qui rend très difficile d'appliquer ces méthodes de synthèse à grande échelle par crainte d'atteinte à l'environnement et de gaspillage d'énergie.

2.2 Techniques de caractérisations

Pour étudier les échantillons obtenus, différentes techniques de caractérisations ont été systématiquement employées :

- Diffraction par Rayons X (DRX) sur poudre suivie d'un affinement Rietveld,
- Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR)
- Magnétomètre a Echantillon Vibrant (VSM)
- Microscopie Electronique à Balayage(MEB).

2.2.1 Diffraction des Rayons X

a. Mode de diffraction

Si on règle les lentilles intermédiaires de manière à observer l'image du plan focal de l'objectif, on obtient, pour certaines orientations de l'échantillon, un réseau de taches, appelé diagramme de diffraction, correspondant à toutes les directions de diffraction par les familles de plans (hkl) de l'échantillon en position de Bragg. La tâche centrale très lumineuse correspond au faisceau transmis.

L'indexation de ce diagramme de diffraction qui n'est rien d'autre qu'une coupe du réseau réciproque permet d'obtenir trois types de renseignement :

- Orientation du cristal par rapport au faisceau incident et sa symétrie cristalline.
- Caractérisation des espèces cristallines présentes.

- Identification de certaines anomalies par rapport à la structure cristalline parfaite telles que la présence de taches supplémentaires dues à la présence de précipités de natures différentes.

b. Principe du Diffraction des Rayons X (DRX)

L'analyse d'un matériau par diffraction des rayons X est très utilisée en science des matériaux. La DRX est une technique d'analyse non-destructive qui permet d'étudier et de comprendre la microstructure et l'état mécanique du matériau à l'échelle atomique. Cette technique d'analyse rend possible l'identification des différentes phases cristallographiques du matériau, tout en donnant les informations nécessaires pour le calcul des degrés de cristallinités de chaque phase et de déterminer le paramètre de maille associé. L'analyse par diffraction des rayons X consiste généralement à envoyer un faisceau parallèle de rayons X (onde électromagnétique) pour bombarder le matériau, et regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation du matériau dans l'espace. Lorsque le faisceau de rayons X frappe un morceau de matière du matériau, les rayons X sont diffusés par chacun des atomes du morceau de matière ciblé, et les rayons X diffusés interfèrent entre eux. Le faisceau de rayons X est alors diffracté suivant des angles spécifiques liés aux distances inter-réticulaires; on parle de phénomène de «diffraction». La théorie de la diffraction des rayons X a été élaborée par W.L. Bragg ayant un principe résumé dans la relation de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (2.1)$$

Avec λ : la longueur d'onde du faisceau de rayons X ;

d_{hkl} : la distance inter-réticulaire ;

θ : l'angle d'incidence des rayons X ;

n : l'ordre de diffraction.

Les mesures ont été effectuées dans notre étude par un Diffractomètre à Rayons X (Analytical, PW3050/60, XRD) équipé d'un goniomètre à Bragg-Brentano possédant une anticathode au cuivre, émettant un rayonnement avec une longueur d'onde ($\lambda = 0,15406$ nm). La géométrie de Bragg-Brentano consiste à avoir une focalisation approchée des rayons X. Dans cette géométrie l'échantillon est irradié avec un faisceau divergent, ce qui permet d'avoir plus d'intensité qu'avec un faisceau fin (**Figure 2.1.a**). Mais comme il s'agit d'une étude faite sur des échantillons sous forme de poudre, on a travaillé avec une source monochromatique et un détecteur ponctuel. La focalisation approchée est réalisée avec un goniomètre de type θ - 2θ (**Figure 2.1.b**). Les diffractogrammes X des échantillons sont enregistrés dans la gamme angulaire $0-90^\circ$ en 2θ .

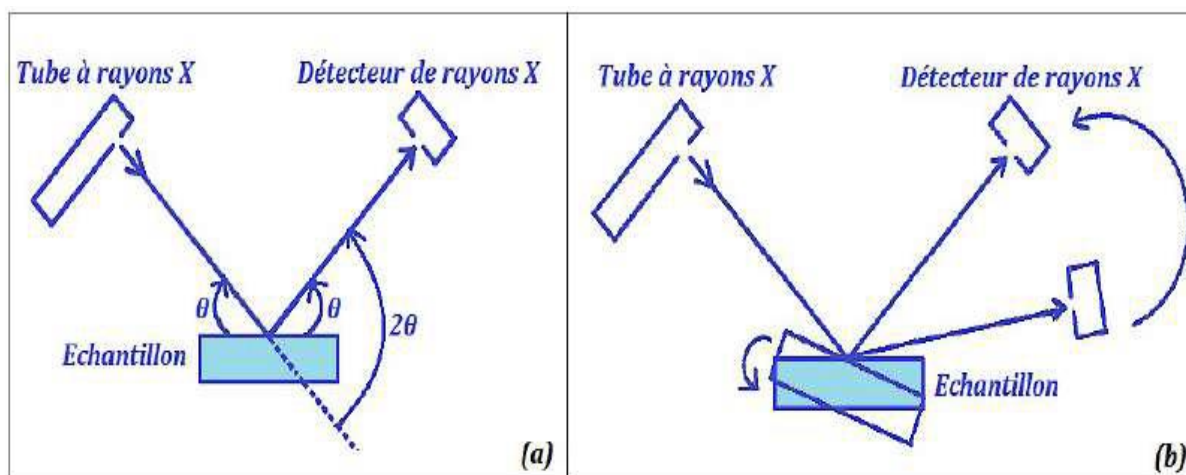


Figure 2.1 - Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano (a), Montage de type θ - 2θ (b).

c. Principe d'un affinement structural par la méthode de RIETVELD

La méthode des poudres consiste à l'étude de la Diffraction des Rayons X par des solides cristallisés sous forme polycristalline à orientation supposée parfaitement statique. Pour une famille de plans (hkl), il existe donc toujours parmi ces cristallites, un certain nombre qui présentent au faisceau monochromatique de rayon X une incidence θ compatible avec la relation de Bragg : $n \lambda = 2 d \sin \theta$. Dans ce cas, l'observation du réseau réciproque tridimensionnel se trouve réduit à une seule dimension définie par la relation de Bragg, ce qui a pour conséquence le chevauchement (ou superposition) des réflexions se situant à des angles de Bragg proches. En raison de sa facilité de mise en œuvre, cette méthode est la plus répandue et s'il y a encore quelques années, l'application essentielle était l'identification des différentes substances solides dans un mélange ou l'affinement des paramètres de maille, depuis la fin des années 70, H. M. Rietveld[25] proposa une méthode d'affinement de structure à partir du profil global d'un diagramme de diffraction des rayons X. Le principe étant de comparer un diffractogramme observé avec un diffractogramme calculé en utilisant simplement les intensités diffractées et montrant la globalité du profil. En chaque point du diagramme, l'intensité observée est considérée comme la somme des intensités de toutes les raies individuelles. Cette méthode est particulièrement utile lorsque plusieurs réflexions se superposent.

Réaliser un affinement de structure sur poudre nécessite avant tout une acquisition de données de très bonne qualité. La préparation de l'échantillon semble être un des paramètres essentiels à l'obtention de résultats reproductibles et de bonne qualité, car les quatre informations principales obtenues à partir des données de diffraction sont influencées par l'échantillon :

1. La position des raies.
2. L'intensité des raies.
3. La forme des raies.
4. Le fond continu.

Bien qu'il n'existe pas de protocole expérimental pour obtenir des résultats reproductibles et de bonne qualité, voici globalement quelques précautions à prendre : Il faut si possible avoir un produit monphasé (éviter la superposition des raies de diffraction avec les raies des phases parasites), en quantité suffisante (porte échantillon profond pour négliger l'absorption en géométrie Bragg Brentano) et des cristallites de taille homogène et faible. La surface de l'échantillon doit être la plus plane (géométrie Bragg Brentano) possible tout en évitant les orientations préférentielles (utilisation d'un porte échantillon à remplissage latéral) sinon il est possible de corriger dans le traitement informatique des données le phénomène d'orientation préférentielle (implique la connaissance de la direction d'orientation préférentielle). Pendant la mesure, l'échantillon peut subir une rotation, ce qui améliore la statistique de répartition des cristallites. Pour conclure, le diffractomètre doit être correctement réglé.

Après avoir enregistré le diagramme de diffraction des rayons X, notre méthodologie peut être résumée ainsi :

- a.** Indexation du diagramme de diffraction (relation de Bragg).
- b.** Affinement des paramètres de maille et du décalage zéro par la méthode des moindres carrés.
- c.** Affinement du profil total.

Cet affinement de profil est réalisé avec l'option « profil Matching » du logiciel FULLPROF (version 1.9c-May 2008-LLB, JRC) [26], qui permet sans connaître la structure cristalline, d'affiner les paramètres de profil (à condition de connaître les paramètres de maille approximatifs) :

- La position des raies.
- La largeur à mi-hauteur (FWHM).
- La forme des raies (Gaussienne, Lorentzienne, pseudo-Voigt, ...).

- Paramètre d'asymétrie. - Bruit de fond.

➤ Analyse de Rietveld.

Une fois que les paramètres de profil des raies sont déterminés précisément, il convient d'affiner avec précaution, c'est-à-dire non simultanément, les paramètres structuraux. Une séquence a été définie et elle semble constituer une bonne indication quant à la façon de procéder :

- Affinement du facteur d'échelle.
- Décalage du zéro ou décentrement de l'échantillon.
- Paramètre de maille.
- Positions atomiques
- Paramètre de fonction de profil et asymétrie.
- Paramètre de déplacement atomique isotrope individuel.
- Taux d'occupation atomique (si nécessaire).
- Paramètre de déplacement atomique anisotrope individuel (si nécessaire).

Dans l'affinement par la méthode de Rietveld, basée sur le principe statistique des moindres carrés, la quantité à minimiser est :

$$\sum_i W_i (Y_{iobs} - Y_{ical})^2 \quad (2.2)$$

Avec : y_{iobs} intensité mesurée pour un angle de diffraction $2\theta_i$

W_i poids statistique de chaque mesure $W_i = 1/\sigma^2(Y_{iobs})$ ($\sigma^2(Y_{iobs})$ étant la variance)

Y_{ical} intensité calculée pour un angle $2\theta_i$,

$$Y_{ical} = y_{iBF} + S \sum_h L_h F_h^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_h) A_h P_h \quad (2.3)$$

Avec y_{iBF} intensité du fond continu (polynôme de degré 6 en $2\theta_i$)

S facteur d'échelle

L_h correction de Lorentz-polarisation et multiplicité de la réflexion.

F_h facteur de structure

$\Omega(x)$ fonction de profil pour la réflexion h en tenant compte des paramètres structuraux et instrumentaux.

$2\theta_i$ angle de diffraction pour l'abscisse i

$2\theta_h$ angle de diffraction pour la réflexion h

A_h fonction d'asymétrie

P_h fonction décrivant l'orientation préférentielle des cristallites.

Les facteurs de confiance exprimés à chaque cycle d'affinement permettent d'avoir une idée de la validité de l'affinement. L'examen du diagramme calculé par rapport au diagramme observé semble encore être la source la plus pertinente pour la détection des imperfections et l'indication des corrections à apporter. Néanmoins, l'examen visuel du profil du diagramme calculé par rapport au diagramme expérimental reste le meilleur moyen de détection d'anomalies et d'indication sur les corrections à apporter. Les facteurs de confiance sont séparés en deux groupes :

Les facteurs d'accord de profil :

$$RWp = \sqrt{\frac{\sum_i W_i |Y_{iobs} - Y_{ical}|^2}{\sum_i W_i Y_{iobs}^2}} \quad (2.4)$$

$$Rexp = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i W_i Y_{iobs}^2}} \quad (2.5)$$

$$\chi = \left(\frac{RWp}{Rexp} \right)^2 \quad (2.6)$$

Dans les notations ci-dessus, N est le nombre de point utilisés dans l'affinement, P est le nombre de paramètres variables, C est le nombre de contrainte et N - P + C représente donc le nombre de degré de liberté du système.

Il faut noter que les écarts-type, donnés dans le fichier résultat de l'affinement par le programme FULLPROF, sont calculés en considérant que la statistique de comptage est la seule source d'erreur. Les erreurs systématiques introduites par un bruit de fond, une forme des raies et un modèle structural non adaptés ne peuvent être estimées. Néanmoins, plusieurs méthodes existent pour corriger les écarts types des erreurs systématiques, dont celle qui

consiste à systématiquement les multiplier par le facteur de Berar (ou Scor) [26], donné dans le fichier résultat de l'affinement par le programme FULLPROF.

d. Principe de la méthode de Debye-Scherrer

La poudre, insérée dans un capillaire ou englobée dans de la résine, est placée au centre d'une chambre cylindrique et exposée à un faisceau monochromatique de rayons X. Toutes les orientations de cristal étant présentes, l'image ainsi obtenue n'est plus constituée de taches (intersection d'une droite et d'un plan), mais d'anneaux dits de Debye-Scherrer, par symétrie de révolution autour de l'axe d'incidence : il s'agit de l'intersection d'un faisceau de droites de même angle (donc un cône de demi-angle au sommet 2θ) avec un plan (**Figure 2.2**) [27]. La chambre de Debye-Scherrer fut inventée en 1916 par les physiciens Peter Debye et Scherrer.

L'équation de Debye Scherrer pour le calcul de la taille des particules est donnée par:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.7)$$

K est la constante de Scherrer (prend en général la valeur de 0,9) ;

λ est la longueur d'onde de la lumière utilisée pour la diffraction ;

β est la «pleine largeur à moitié maximale» des pics nets ;

θ est l'angle mesuré.



Figure 2.2 - Montage de Debye Scherrer.

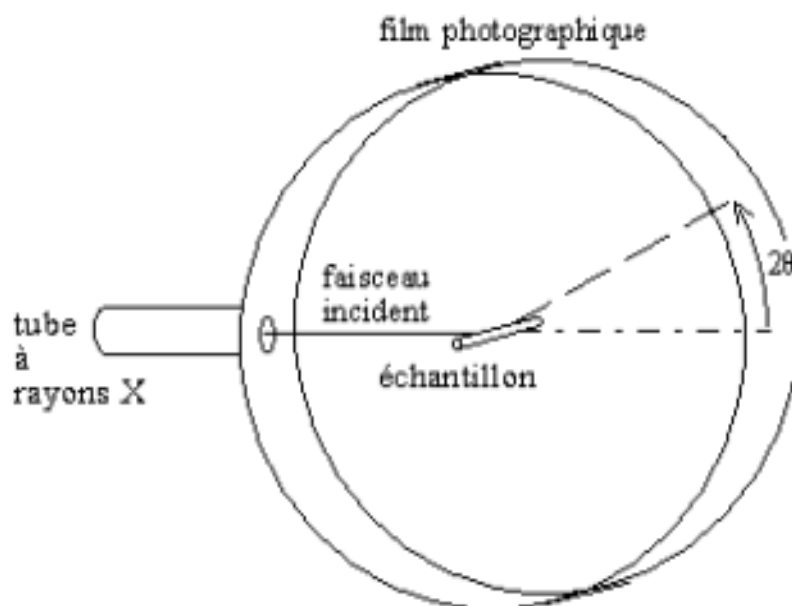


Figure 2.3 - Schéma de montage Debye Scherrer

2.2.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF ou FTIR : Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) est une méthode analytique très importante car elle permet d'identifier un grand nombre d'espèces chimiques. Cette technique est basée sur l'interaction entre un rayonnement infrarouge et le matériau analysé ce qui veut dire qu'elle repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge liée à des transitions entre les différents états rotationnels et vibrationnels de la molécule. L'IRTF possède un rapport signal-sur-bruit nettement meilleur qu'avec un spectromètre dispersif. Elle permet de gagner considérablement en résolution avec une perte d'énergie minimale et pratiquement sans perte de sensibilité, de plus les spectres obtenus par FTIR sont extrêmement précis en longueurs d'onde. La spectroscopie infrarouge nous a permis de déterminer la formation et la pureté de nos échantillons en nous renseignant sur la structure moléculaire des échantillons analysés, et cela par une analyse infrarouge enregistrée sur un spectromètre FTIR VERTEX 70 sur la plage de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ (**Figure 2.4**).



Figure 2.4 - Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

Normalement le mode de mesure habituel est la transmission, ce qui signifie que le faisceau infrarouge émis par la source IR traverse complètement l'échantillon (**Figure 2.4**). Le principe de base est l'absorption du faisceau infrarouge (typiquement $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) par une molécule, ce qui induit une transition vibrationnelle et/ou rotationnelle. Ces absorptions sont quantifiées, la fréquence d'oscillation dépend des masses des atomes et de la force de liaison.

Le faisceau infrarouge est dirigé vers l'interféromètre de Michelson et après sa modulation et sa réflexion va traverser l'échantillon (**Figure 2.5**). Il va ensuite frapper le détecteur où il est transformé en signal électrique qui apparaît comme un interférogramme qui est la somme de toutes les fréquences du signal, est converti en spectre infrarouge.

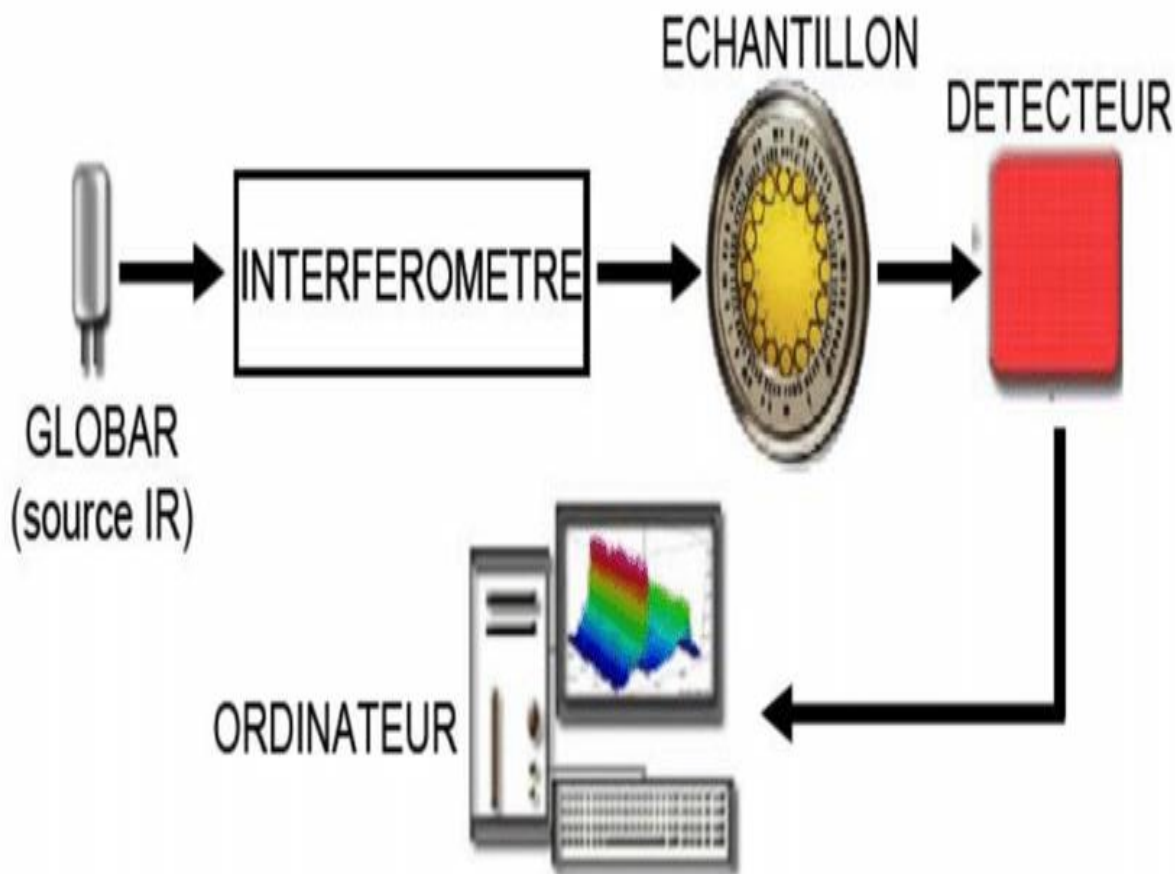


Figure 2.5 - Schéma de principe d'un spectromètre FTIR.

2.2.3 Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)

Le principe de fonctionnement d'un magnétomètre à échantillon vibrant s'appuie sur la loi de Faraday, qui dit que la variation au cours du temps du flux d'induction traversant une bobine induit une différence de potentiel aux bornes de la bobine. Dans un VSM la variation de flux est créée par la variation de l'aimantation d'un échantillon magnétique qui vibre près des bobines de détection.

L'échantillon est connecté par un porte-échantillon à une source de vibration et il est placé au milieu des bobines de détection. Un électroaimant entoure l'échantillon et les bobines de détection. Il est utilisé pour faire varier le champ appliqué sur l'échantillon afin de mesurer la variation de l'aimantation en fonction du champ. Le porte-échantillon dans notre cas permet la rotation de l'échantillon avec une amplitude de 360° par rapport à la direction du champ appliqué.

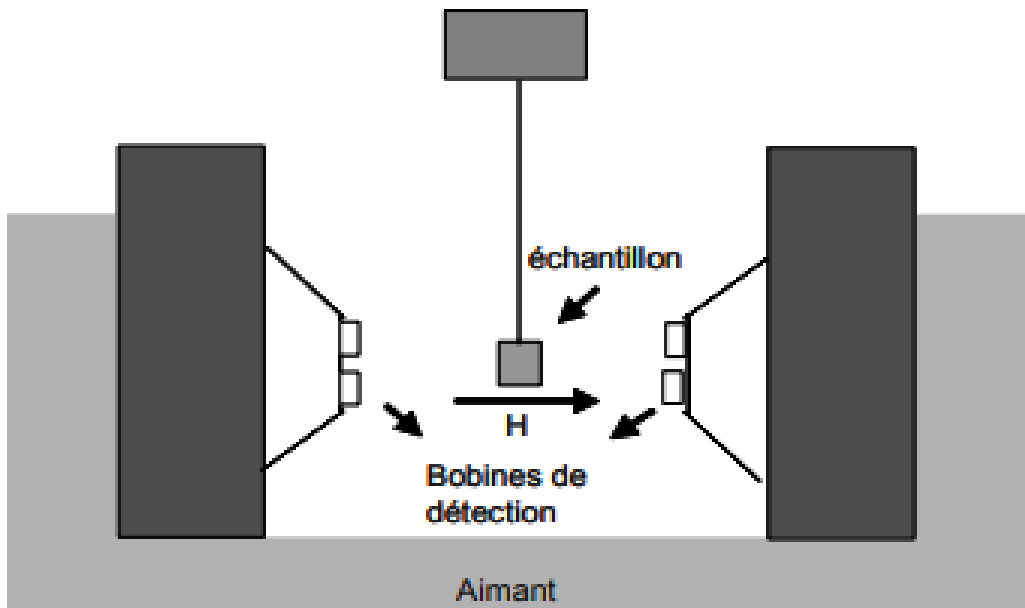


Figure 2.6 -Image schématique d'un magnétomètre à l'échantillon vibrant (VSM)

Les mesures magnétiques ont été effectuées par le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM Micro Mag 3900, Princeton Measurement Corporation), fonctionnant à un champ magnétique appliqué variable jusqu'à 10 kOe.

2.2.4 Magnétomètre MPMS

a. Principe

L'échantillon à mesurer est déplacé à l'intérieur de la bobine de détection par un mouvement de va et vient vertical. Les variations de flux générées par l'échantillon induisent un courant dans la bobine de détection qui est transmis au SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). Celui-ci s'apparente à un convertisseur de courant en tension et les variations de tension sont alors directement proportionnelles aux variations de flux magnétique.

b. Caractéristiques de l'appareillage :

Le magnétomètre MPMS-XL-7AC à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device : c-à-d équipé d'un dispositif supraconducteur à interférences quantiques) de la compagnie Quantum Design (**Figure 2.7**). Les principaux éléments constituant ce magnétomètre sont :

- Un solénoïde supraconducteur pour générer un champ magnétique intense,
- Une bobine supraconductrice de détection d'induction magnétique qui se situe à l'intérieur et au centre de l'aimant,

- Un SQUID relié à la bobine détectrice (pour la mesure de l'aimantation),
- Un système de contrôle de la température.

Ce magnétomètre permet de mesurer des moments magnétiques extrêmement faibles de l'ordre de 10^{-8} emu/g en appliquant des champs dans une large gamme (jusqu'à 7 T résolution de 10^{-4} T), et pour des températures allant de 2 K à 400 K avec une stabilité maximale de 10^{-3} K.



Figure 2.7 - Magnétomètre MPMS-XL-7AC

2.2.5 Microscopie électronique à balayage(MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage (ou Scanning Electron Microscopy SEM) est fondée sur les interactions électrons-matière. Elle permet l'obtention d'images de hautes résolutions de la surface de l'échantillon avec des profondeurs de champs supérieures à la microscopie optique.

a. Principe de fonctionnement :

La Microscopie Electronique à Balayage MEB est une technique d'observation de la topographie des surfaces. Elle apporte des informations sur la structure et la texture d'un échantillon mais aussi sur la taille et la forme des grains élémentaires ou agglomérats selon le grossissement choisi. Elle est fondée sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un faisceau très fin d'électrons primaires monocinétique qui balaye la surface d'un échantillon où se produisent des interactions électrons-matière dans une zone

appelée poire d'interaction détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons. On distingue plusieurs types d'électrons réémis :

- **Les électrons secondaires** : sont des électrons initialement sont liés à l'atome et éjectés par absorption d'une partie de l'énergie d'un électron incident. Ces électrons servent en imagerie, pour donner des informations topographiques de la surface de l'échantillon d'une profondeur moins de 10 nm. Ce mode d'électrons permet d'obtenir des images rendant compte du relief de la surface et de renseigner sur la taille des grains et des agglomérats. C'est aussi une très bonne technique pour repérer les défauts présents tels que les porosités ou les fissures même si l'information acquise ne rend pas compte de l'étendue volumique des défauts sous la surface étudiée.
- **Les électrons rétrodiffusés** : sont des électrons produits par l'interaction entre les électrons primaires et les noyaux des atomes. Ils ont une énergie élevée et sont réémis dans une zone pouvant atteindre le micromètre de profondeur. Ce mode d'électrons permet d'obtenir des images en « contraste chimique ». Les éléments les plus lourds apparaissent plus clairs et les plus légers, plus sombres. Cela permet de repérer la répartition des différentes phases dans les matériaux composites mais on perd l'information sur le relief de la surface. Sauf indication contraire, les micrographes présentés dans ce rapport sont des clichés obtenus en mode électrons rétrodiffusés.
- **Les photons X** : émis par désexcitation du cortège électronique des atomes dont un électron de cœur a été attaché sous l'impact électronique. Ce type de rayonnement X, donne des informations chimiques qualitatives et quantitatives de l'atome cible (analyse EDS : Energy Dispersive Spectroscopy).

b. Application

Le microscope électronique à balayage (MEB) (Quanta 200) couplé à la spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) a été utilisé pour déterminer la morphologie des particules et la composition chimique de l'échantillon.

L'analyse par EDS permet de déterminer la composition et de la distribution des éléments chimiques dans l'échantillon analysé. Selon le mode choisi, il est possible d'effectuer une analyse élémentaire en un point précis (sur un volume de 1 μm^3 environ) ou en moyenne sur une surface, de constituer un profil de concentrations sur une distance donnée ou de réaliser la cartographie élémentaire d'une surface. Toutefois, l'analyse quantitative en EDS n'est fiable

que pour les éléments lourds, typiquement à partir du sodium Na, et elle peut manquer de fiabilité pour les éléments plus légers (limite de détection au niveau du bore B). La **Figure 2.8** illustre le schéma du principe d'un MEB équipé d'un détecteur EDS : une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une image de la zone balayée.

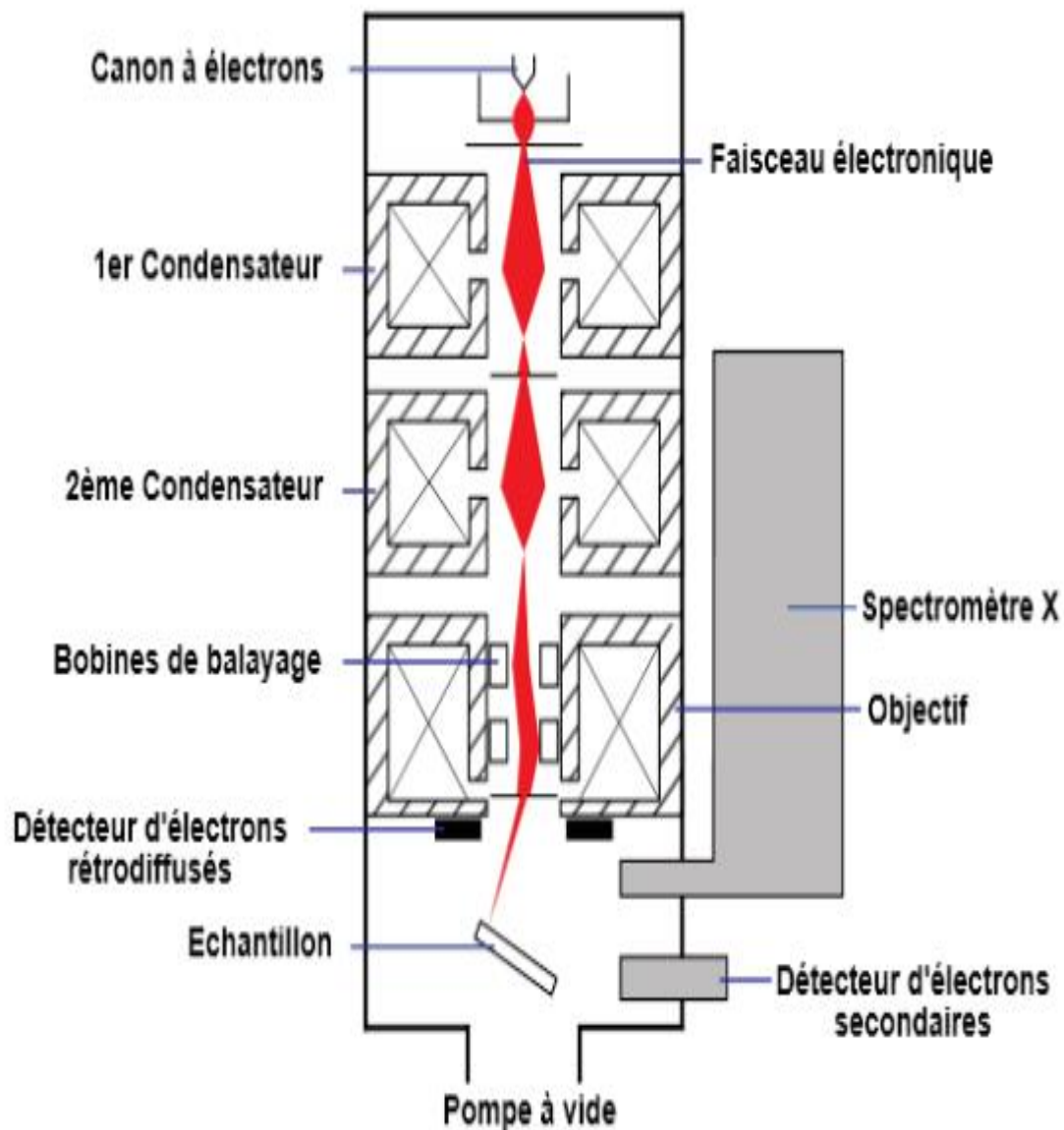


Figure 2.8- Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur EDS [28].

2.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons fait une description :

- Des différentes Méthodes d'élaboration pour obtenir des poudres des ferrites de cobalt ;
Parmi ces méthodes de synthèse Nous avons détaillé, en particulier:
 - ✓ la synthèse sol-gel,
 - ✓ la synthèse hydrothermale et solvothermale
 - ✓ la synthèse par coprécipitation.
- Des différentes techniques de caractérisations utilisées dans cette Thèse. Nous avons détaillé, en particulier :
 - ✓ Diffraction par Rayons X (DRX) sur poudre suivie d'un affinement Rietveld,
 - ✓ Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR)
 - ✓ Magnétomètre à Echantillon Vibrant (VSM)
 - ✓ Microscopie Electronique à Balayage(MEB).

Références bibliographiques

- [1].C.J .Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, 1990.
- [2].M. Kakihana, Invited review: « sol-gel » preparation of high temperature superconducting oxides, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 6 (1996) 7.
- [3].C.D.E. Lakeman, D.A. Payne, Invited Review: Sol-gel processing of electrical and magnetic ceramics, Materials Chemistry and Physics, 38 (1994) 305.
- [4].J. Phalippou, L. Kocon, Elaboration des gels et des aérogels, Techniques de l'Ingénieur, 10 avril 2004
- [5].T. Lamcharfi, S. Sayouri, M. Zenkouar, E. Ech-chamikh, A. Outzourhit, D. Mezzane, L. Hajji. Phys. Chem. News, Vol 23, 79-83 (2005).
- [6].J.-S. Lee, S.-C. Choi, Solvent effect on synthesis of indium tin oxide nano-powders by solvothermal process, Journal of the European Ceramic Society, 25 (2005) 3307.
- [7].S.H. Yu, Hydrothermal/solvothermal processing of advanced ceramic materials, Journal of Ceramic Society of Japan, 109 [5] (2001) S65.
- [8].Zhenfa Zi, Yuping Sun, Xuebin Zhu, Zhaorong Yang, Jianming Dai, Wenhai Song, J.Magn.Magn.Mater, 321, 1251 (2009).
- [9].F.Bensebaa, F.Zavaliche, P.L'Ecuyer, R.W.Cochrane, T.Veres, J.Colloid. Interf. Sci, 277,104 (2004).
- [10]. C.H.Chia, S.Zakaria, M.Yusoff, S.C.Goh, C.Y.Haw, Sh.Ahmadi, N.M.Huang, H.N.Lim,Ceram. Int, 36, 605 (2010).
- [11]. P.C.Morais, V.K.Garg, A.C.Oliveira, L.P.Silva, R.B.Azevedo, A.M.L.Silva, E.C.D.Lima,J.Magn.Magn.Mater, 225, 37 (2001).
- [12]. Yuqiu.Qu, Haibin Yang, Nan Yang, Yuzun Fan, Hongyang, Zhu, Guangtian Zou, Mater.Lett, 60, 3548 (2006).
- [13]. Jing Wang, Tong Deng, Yulong Lin, Caiqin Yang, Wenhong Zhan, J.AlloyCompd, 450,532 (2008).
- [14]. Y.Chen, M.Ruan, Y.F.Jiang, S.G.Cheng,W.Li, J.Alloy. Compd, 493, 36 (2010) .
- [15]. Pham D.Thang, GuusRijinders, Dave H.A.Blank, J.Magn.Magn.Mater, 295, 251 (2005).
- [16]. Daliya S. Mathew, Ruey-Shin Juang, Chem. Eng. J, 129, 51 (2007).
- [17]. V. Pillai, D.O. Shah, J. Magn. Magn. Mater, 163, 243 (1996).
- [18]. Ch.-S. Lee, D.-S. Bae, Mater. Forum, 865, 544 (2007).

- [19]. N.M.Deraz, J. Anal. Appl. Pyrol, 88, 103 (2010).
- [20]. C.H.Yan, Z.G.Xu, F.X.Cheng, Z.M.Wang, L.D.Sun, C.S.Liao, J.T.Jia, J.Solid.State.Comm, 111, 287 (1999).
- [21]. Victoria L. Calero-Ddel C, Carlos Rinaldi, J. Magn. Magn. Mater, 314, 60 (2007).
- [22]. Charles J. O'Connor, Candace T. Seip, Everett E. Carpenter, Sichu Li, and Vijay T. John, Nanostruct. Materi, 12, 65 (1999).
- [23]. Souad Ammar, Arnaud Helfen, Noureddine Jouini, Fernand Fievet, Izio Rosenman, Francoise Villain, Philippe Molinie and Michel Danot, J. Mater. Chem, 11, 186 (2001)
- [24]. N. Hanh, O.K. Quy, N.P. Thuy, L.D. Tung, L. Spinu, Physic B, 327, 382 (2003).
- [25]. H. M. Rietveld "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures" J. Appl. Cryst. 2, 65 (1965).
- [26]. J. Rodriguez- Carvajal, FULLPROF, LLB Saclay, France (A995).
- [27]. Natan CAPOBIANCO ET Gauthier ROISINE Le siècle de la cristallographie : de la diffraction des rayons X à la cristallographie, science chimie, 2017.
- [28]. [En ligne]. Available: <http://urlz.fr/1UH7>. [Accès le 06 05 2022].

Chapitre III :

**Elaboration et caractérisation
de nanoparticules de ferrite de
Co-Mg dopé par Gd^{3+} pour des
applications biomédicales**

Chapitre III - Elaboration et caractérisation de nanoparticules de ferrite de Co-Mg dopé par Gd^{3+} pour des applications biomédicales

3.1 Introduction

Les recherches des dernières décennies suggèrent que les nanotechnologies auront des effets cruciaux à long terme sur tous les secteurs industriels. Par rapport aux matériaux massifs, les nanomatériaux ont une réactivité accrue en raison de leur solubilité accrue et de la proportion plus élevée d'atomes de surface. Les propriétés magnétiques, électriques, mécaniques et optiques ainsi que les états électroniques spécifiques des nanomatériaux sont également totalement différents de ceux des matériaux massifs équivalents.

Les propriétés spécifiques des nanomatériaux leur confèrent une variété de fonctionnalités physiques et chimiques très recherchées pour des applications dans de nombreux secteurs industriels [1-3]. Les caractéristiques structurelles spécifiques, l'énergétique, l'adaptation et les stratégies de production des nanostructures constituent le contexte expérimental et conceptuel du domaine des nanosciences. Le contrôle approprié des propriétés et de l'activité des nanostructures peut conduire à de nouveaux dispositifs et technologies. La déviation des propriétés des matériaux nanométriques par rapport à celles des matériaux massifs correspondants est liée aux effets de surface, qui dépendent principalement du rapport surface/volume, de la taille des particules, de la composition chimique et des interactions entre les particules. Il convient de noter que les développements rapides dans le domaine des nanotechnologies ont ouvert de vastes possibilités de compréhension et d'utilisation des matériaux magnétiques.

De plus, de nombreux phénomènes physiques deviennent plus perceptibles à mesure que la taille du système se rapproche de l'échelle nanométrique. Ces dernières années, de nombreux travaux ont été menés sur les matériaux nanocristallins en raison de leurs propriétés inhabituelles et intéressantes par rapport aux matériaux massifs.[4,5] Plusieurs groupes de recherche étudient les nanoparticules d'oxyde spinelle et en particulier les nano-ferrites en raison de leurs applications potentielles dans les dispositifs magnétiques, la technologie des micro-ondes, les supports d'enregistrement magnétique à haute densité, le traitement du cancer, les systèmes d'administration de médicaments, l'imagerie par résonance magnétique et d'autres domaines.

La composition et la méthode de synthèse jouent un rôle crucial dans la détermination des propriétés physiques et chimiques des ferrites. Plusieurs chercheurs ont synthétisé des ferrites nanométriques substitués en utilisant la technique céramique standard [6], méthodes à l'état solide, [7]coprécipitation, [8,9] méthodes sol-gel, [10] voies de sel fondu,[11] électrodéposition, [12] et mécanosynthèse.[13] D'autres études ont porté sur l'amélioration des propriétés physiques de ces nanomatériaux. Par exemple, Li *et al.* ont montré qu'à l'échelle nanométrique, la forme, la taille des particules et la distribution cationique jouent un rôle crucial dans la détermination des propriétés physiques de la ferrite spinelle.[14,15] Ils ont également démontré que la magnéto-résistance du ferrite spinelle diminue à mesure que la taille moyenne des grains est réduite. [16,17]

Liu *et al.* [14]ont établi une corrélation entre le couplage du moment cinétique orbital de spin électronique dans CoFe_2O_4 et les propriétés superparamagnétiques des nanoparticules de ferrite spinelle (MgFe_2O_4) et en ont déduit celle due au fort couplage magnétique des sites du réseau Co^{2+} , la température de blocage des nanoparticules de CoFe_2O_4 était supérieure d'au moins 150 °C à celle de MgFe_2O_4 sous forme de nanoparticules de même taille. D'autre part, les éléments de terres rares (TR) possèdent des moments magnétiques élevés, une anisotropie magnéto-cristalline élevée et une magnétostriction très élevée à basse température en raison de la nature localisée des électrons 4f. Ainsi, le dopage avec de petites quantités de terres rares (TR) peut améliorer les propriétés magnétiques des nano-ferrites, en particulier la coercivité magnétique, les rendant adaptées à différentes applications (par exemple, le traitement par hyperthermie et d'autres applications biomédicales). [17,18] Bien que de nombreuses ferrites de cobalt nanométriques aient été produites par coprécipitation, peu d'études ont comparé les distributions cationiques et les propriétés magnétiques des poudres de cobalt substituées par terres rares (TR). À notre connaissance, les distributions cationiques et les distributions microstructurales des nano-ferrites Co-Mg dopés TRn'ont pas été rapportées. Malgré les différentes techniques de synthèse, aucun rapport n'est disponible sur les nano-ferrites Co-Mg substituées par le gadolinium. Dans cette étude, une méthode de coprécipitation a été utilisée pour synthétiser $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$ nano-ferrites. Cette méthode a été choisie pour sa simplicité, son temps de réaction court, son faible coût et sa capacité à produire des poudres cristallines fines et homogènes sans aucun risque de contamination.

L'objectif de ce travail était de déterminer les effets du dopage au Gd^{3+} sur les propriétés structurales, magnétiques et morphologiques de nanoparticules de $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{(2-x)}\text{Gd}_x\text{O}_4$ ($x = 0,02$) préparées par Co-precipitation.

3.2 Détails expérimentaux

3.2.1 Synthèse

La ferrite Co–Mg dopée au Gd^{3+} de formule chimique $Co_{0,7}Mg_{0,3}Fe_{2-x}Gd_xO_4$ ($x = 0,02$) a été synthétisée par coprécipitation chimique. Premièrement, $CoCl_2 \cdot 5H_2O$ ($\geq 98\%$ pur, Sigma-Aldrich), $FeCl_3$ ($\geq 99,0\%$ pur, Sigma-Aldrich), $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ($\geq 99,0\%$ pur, Sigma-Aldrich), et $Mg(NO_3)_2$ ($\geq 99,0\%$ pur, Sigma-Aldrich) ont été dissous de manière stœchiométrique dans de l'eau déminéralisée. Le mélange a été agité avec un agitateur magnétique jusqu'à ce que la solution devienne homogène. Le pH de la solution a été ajusté à 12 par addition goutte à goutte d'hydroxyde de sodium sous agitation constante. Les produits Co-précipités ont été lavés plusieurs fois avec de l'eau désionisée pour éliminer les sels résiduels indésirables. Les précipités ont ensuite été filtrés et séchés pendant une nuit dans une étuve à $100^\circ C$. Les poudres résultantes ont été calcinées à $800^\circ C$ et $900^\circ C$. La figure 3.1 montre les étapes de la préparation de la poudre.

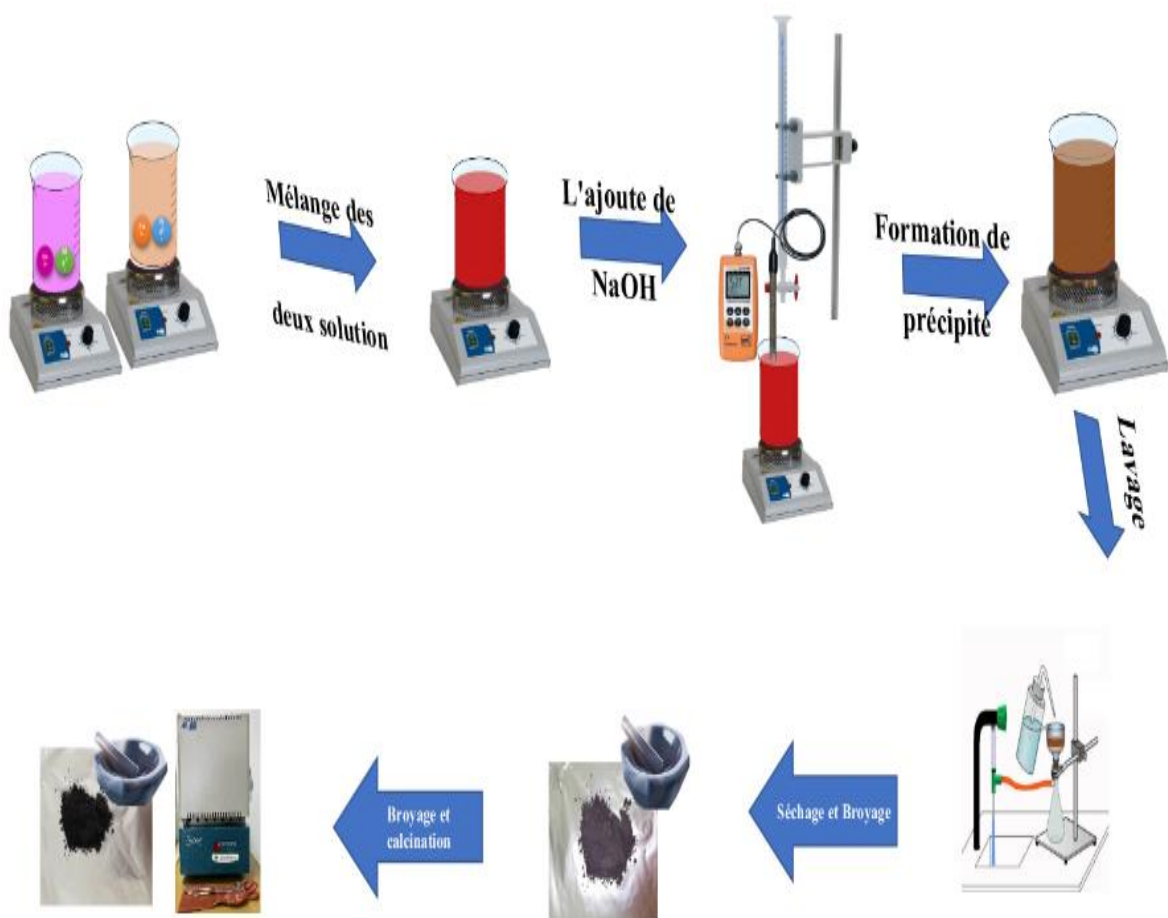


Figure. 3.1- Etapes de la préparation de la poudre

3.2.2 Caractérisation

La poudre synthétisée a été caractérisée par diffraction des rayons X (DRX ; PANalytical PW3050/60) pour déterminer la phase cristalline. Les paramètres de maille et la taille des cristallites ont été calculés en utilisant respectivement l'affinement de Rietveld et la formule Debye-Scherrer. Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) ont été enregistrés sur un spectromètre VERTEX 70 FTIR sur la plage de 400 à 4000 cm^{-1} . La microscopie électronique à balayage (SEM; Quanta 200) couplée à la spectrométrie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) a été utilisée pour déterminer la morphologie des particules et la composition chimique de l'échantillon. Des mesures magnétiques ont été effectuées à l'aide d'un système de mesure des propriétés magnétiques (Quantum Design MPMS-XL-7AC SQUID) pour étudier le comportement magnétique.

3.3 Propriétés structurales, morphologiques et magnétiques des nanoparticules de ferrite de Co-Mg dopé au Gd^{3+}

3.3.1 Analyse structurale par Diffraction de Rayon X

Les diagrammes XRD de poudre de $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$ calciné à 800°C et 900°C sont illustrés sur la **figure 3.2**. Les motifs des deux échantillons indiquent une structure cristalline de spinelle monophasée très pure. Le spectre de la poudre calcinée à 800 °C présente un pic parasite correspondant à l'impureté GdFeO_3 , qui est attribué à une cristallisation incomplète. Dans le spectre de la poudre calcinée à 900 °C, les pics de diffraction situés à 2θ les valeurs de 18,41°, 30,24°, 35,65°, 37,25°, 43,22°, 53,60° et 57,16° correspondent aux (111), (220), (311), (222), (400), (422), et (511) plans, respectivement, qui correspondent exactement à la carte de données ICDD n° 01-080-6487 (pour CoFe_2O_4). Ces résultats confirment la formation de produits monophasiques. Ainsi, tous les dopants ont simplement remplacé les ions Co^{2+} – Fe^{3+} sans déformer la symétrie cubique de la ferrite de cobalt hôte, résultant en une structure spinelle cubique monophasée (groupe d'espace $Fd \bar{3}m$); aucune autre impureté n'a été détectée dans le ferrite de cobalt de haute pureté avec et sans dopage au gadolinium.

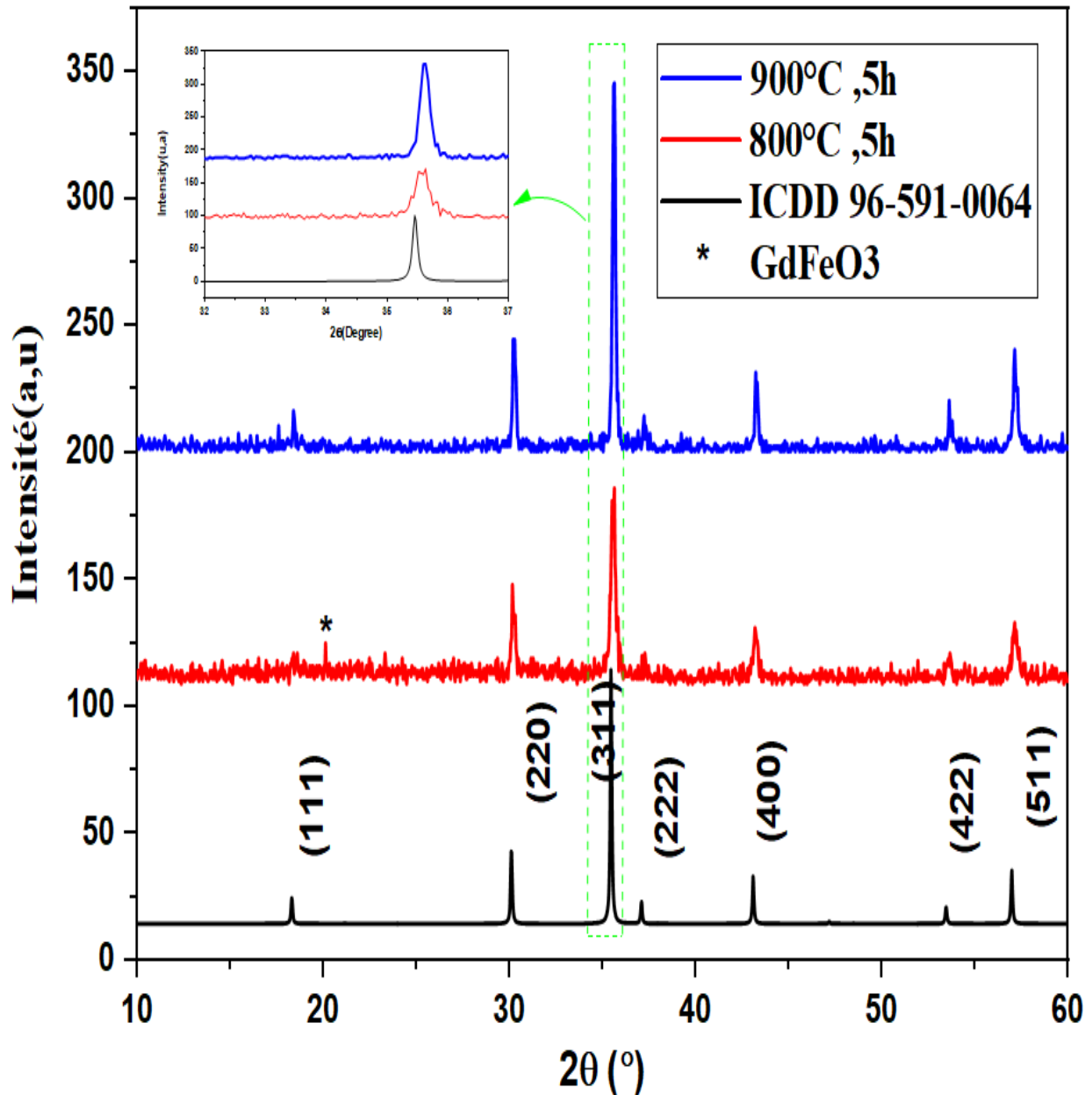


Figure 3.2 Diagrammes XRD de $\text{Co}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Fe}_{1.98}\text{Gd}_{0.02}\text{O}_4$ calciné à 800 et 900 °C.

L'affinement de Rietveld des profils d'intensité moyenne des nanocristallins CoFe_2O_4 et $\text{Co}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Fe}_{1.98}\text{Gd}_{0.02}\text{O}_4$ calcinés à 900 °C a été réalisé à l'aide du programme FULLPROF pour déterminer les propriétés structurales. Les modèles ajustés sont en bon accord avec les données expérimentales respectives avec de bons paramètres d'ajustement ; les paramètres de maille a obtenus sont 8,3784 et 8,3805 Å pour CoFe_2O_4 et $\text{Co}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Fe}_{1.98}\text{Gd}_{0.02}\text{O}_4$, respectivement. Tous les pics peuvent être indexés sur une structure spinelle de groupe d'espace $Fd \bar{3}m$. Les figures 3.3 et 3.4 montrent les raffinements typiques pour CoFe_2O_4 et $\text{Co}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Fe}_{1.98}\text{Gd}_{0.02}\text{O}_4$ après le cycle final de raffinement de Rietveld.

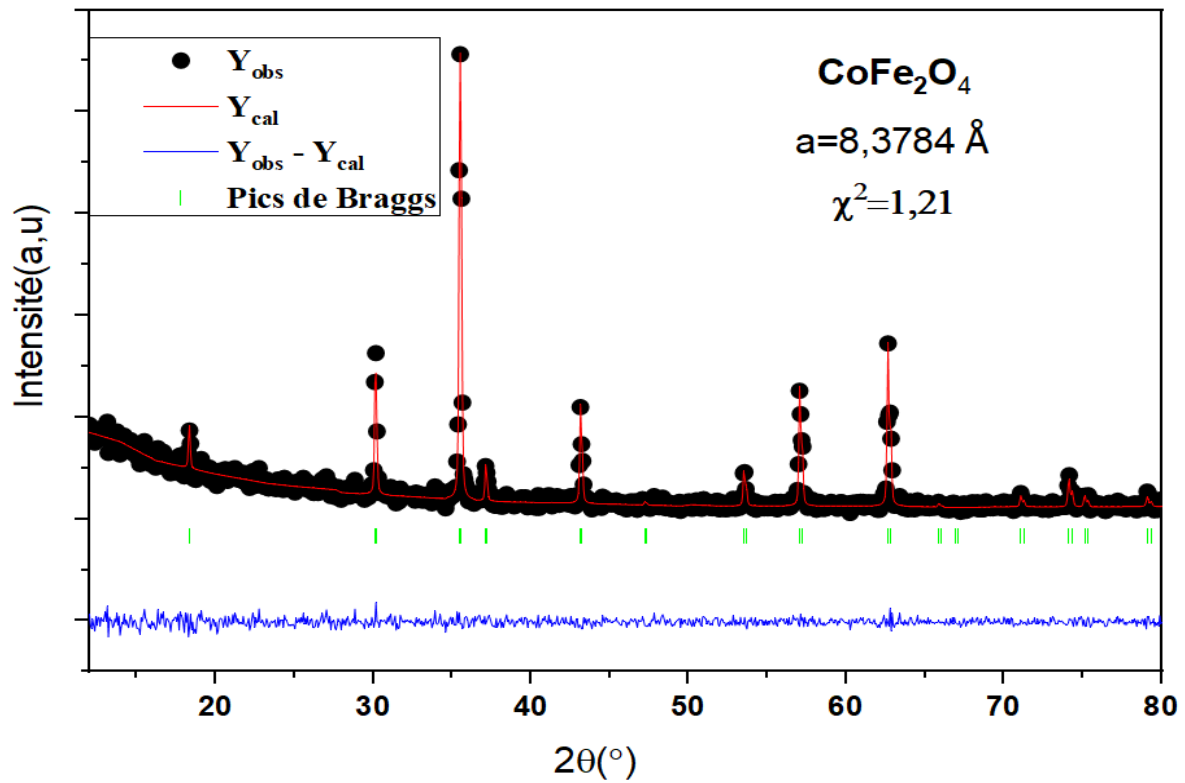


Figure 3.3 - Diagramme DRX affiné par Rietveld typique pour l'échantillon CoFe_2O_4 .

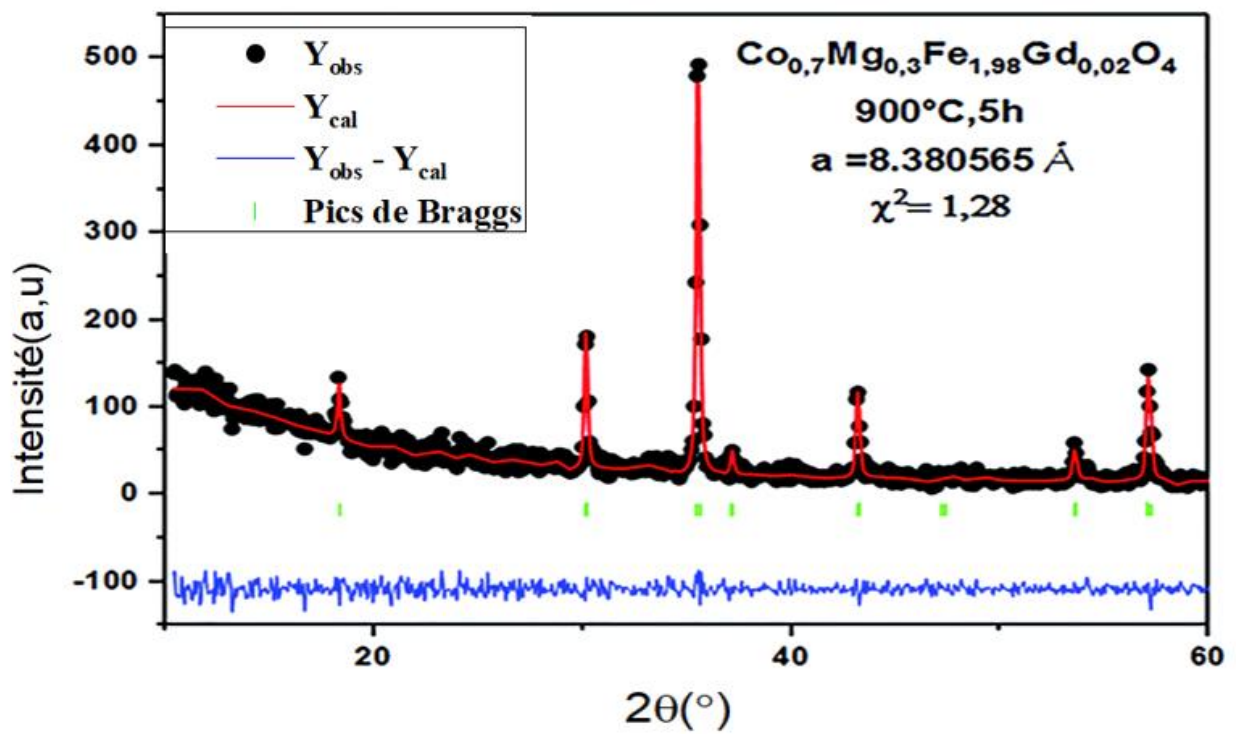


Figure 3.4- Diagramme DRX affiné par Rietveld typique pour l'échantillon $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$.

La taille moyenne des cristallites D de chaque échantillon a été déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) en utilisant la formule Debye-Scherrer :[19]

$$D = \frac{0.90 \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (3.1)$$

Où λ est la longueur d'onde du rayonnement Cu (K_α), β est le FWHM et θ est l'angle de diffraction de Bragg.

La densité théorique $\rho_{\text{rayon X}}$ est déterminée par la relation suivante : [20]

$$\rho_{\text{rayon X}} = \frac{8M}{Na^3} \quad (3.2)$$

Où M est le poids moléculaire de l'échantillon, N est le nombre d'Avogadro et a est le paramètre de réseau.

Les valeurs de D et $\rho_{\text{rayons X}}$ déterminées à partir des équations (3.1) et (3.2) ainsi que les valeurs ont calculées par raffinement de Rietveld sont répertoriées dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1- Valeurs de taille de cristallite (D), de paramètre de maille (a) et de densité de rayons X ($\rho_{\text{rayons X}}$) pour CoFe_2O_4 et $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$

Structure	Paramètre de maille "a" (Å)	Taille Moyenne des cristallites D (nm)	masse volumique théorique $\rho_{\text{rayon X}}$ (g/cm ³)	Référence
CoFe_2O_4	8.378	81	5.299	Présent travail
$\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$	8.380	54	5.295	
CoFe_2O_4	8.355	56	5.347	21
$\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8.387	48	5.050	
CoFe_2O_4	8.354	55	5.346	22

Le paramètre de maille $a = 8,3805$ Å pour $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$ est supérieur à celui de CoFe_2O_4 ($a = 8,3784$ Å). Cela peut être attribué aux rayons ioniques plus grands de Gd^{3+} (0,094 nm) et Co^{2+} (0,074 nm) au niveau du site octaédrique par rapport aux rayons de Fe^{3+} (0,067 nm) et Mg^{2+} (0,072 nm), ce qui a entraîné une expansion globale du réseau.

Comme le montre le **tableau 3.1**, la valeur calculée de la taille moyenne des cristallites (D) de l'échantillon dopé $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$ est inférieure à celle de la ferrite de cobalt non

dopée CoFe_2O_4 , un résultat qui est similaires à ceux rapportés pour les ferrites dopés TR. En effet, en comparant nos résultats avec ceux trouvés dans la littérature, nous avons remarqué que nous observions un comportement structural similaire à celui décrit dans des travaux antérieurs, en termes d'augmentation du paramètre de maille et de diminution de la taille moyenne des cristallites, mais un comportement magnétique totalement différent.[21-24] En effet, dans le cas des deux substitutions par le magnésium et le gadolinium, l'aimantation à saturation et la coercivité diminuent, alors que dans notre cas l'aimantation à saturation et la coercivité augmentent drastiquement malgré le dopage avec une faible concentration de gadolinium. Ce phénomène sera mieux élucidé plus tard lors de l'examen des propriétés magnétiques.

D'un point de vue structurel, cette situation peut résulter du fait que l'énergie de liaison plus élevée de $\text{Gd}^{3+}-\text{O}^{2-}$ par rapport à $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$. En effet, une grande quantité d'énergie est nécessaire pour remplacer Fe^{3+} par Gd^{3+} . En conséquence, les ferrites substituées par Gd^{3+} ont une stabilité thermique plus élevée que les ferrites de cobalt pur. La taille plus petite des cristallites peut également être liée à la pression créée par les plus gros cristaux d'ions Gd^{3+} (grands rayons ioniques) au niveau les joints de grains. [25,26]

La valeur calculée ρ_{rayonsX} de $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$ est faible par rapport à celle de CoFe_2O_4 pur. Cela peut s'expliquer par la diminution du poids moléculaire lors du dopage avec Gd^{3+} et Mg^{2+} . Le poids moléculaire relatif diminue à mesure que plus de Co^{2+} est remplacé par Mg^{2+} puisque le poids atomique de Co^{2+} est supérieur à celui de Mg. De plus, le pourcentage atomique de Gd^{3+} dans ce composé est beaucoup plus faible que celui de Mg^{2+} .

La ferrite de cobalt massif a une structure de spinelle inverse qui passe à une structure partiellement inversée dans le cas des nano-ferrites. Dans le spinelle inverse, huit des sites tétraédriques sont occupés par Fe^{3+} , et la moitié des sites octaédriques sont occupés par Co^{2+} et Fe^{3+} . Lorsque la taille est réduite à l'échelle nanométrique, certains des ions Co^{2+} du site octaédrique migrent vers le site tétraédrique, conduisant à une structure partiellement inversée. La ferrite de cobalt appartient au groupe d'espace $Fd \bar{3}m$, et le paramètre de maille est typiquement proche de 8,39 Å. [27]

Dans la littérature, il a été rapporté que MgFe_2O_4 présente une structure de ferrite spinelle partiellement inversée [28]. La distribution des ions métalliques dans MgFe_2O_4 est donnée par

$(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)[\text{Mg}_x\text{Fe}_{2-x}]\text{O}_4$, où les parenthèses et les crochets désignent les sites cationiques tétraédriques (sites A) et octaédrique [sites B], respectivement[29].

Des études ont été menées sur les effets de la substitution de Co par Mg sur les propriétés physico-chimiques de la ferrite de cobalt et *inversement*. Plusieurs études ont été rapportées sur l'effet de la substitution d'ions métalliques sur la structure et les propriétés magnétiques de MgFe_2O_4 . L'objectif principal de ces études était de synthétiser des poudres nanocristallines pures de formule générale $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0,00 \leq x \leq 1,00$).

Les propriétés structurales, morphologiques, électriques, diélectriques et magnétiques de la ferrite Co-Mg ont été étudiées [30] tout en continuant à vérifier et à améliorer la qualité de la ferrite pour diverses applications. Plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées pour évaluer le degré d'inversion dans ces systèmes spinelles, y compris l'absorption, la diffraction des neutrons et des rayons X, et aussi la spectroscopie Raman et Mössbauer. Cependant, ces méthodes ne peuvent pas déterminer à elles seules la distribution des cations dans $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ car elles ne ciblent que les ions fer (les résultats rapportés sont résumés dans **le tableau 3.2**). Par conséquent, il est intéressant d'étudier les propriétés des nanoparticules de ferrite Co-Mg dopées au gadolinium car l'amélioration attendue de la structure peut conduire à l'amélioration des propriétés magnétiques.

Tableau 3.2 - Distributions de cations trouvés dans la littérature

	Site A	Site B	Méthode	Référence
Co-precipitation	$[\text{Mg}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}]$	$[\text{Co}_{0.7}\text{Mg}_{0.2}\text{Fe}_{1.08}\text{Gd}_{0.02}]$	Modèle mathématique	présent travail
	$[\text{Mg}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}]$	$[\text{Mg}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.1}]$	Diffraction des rayons X	31
	$[\text{Co}_{0.31}\text{Fe}_{0.69}]$	$[\text{Co}_{0.69}\text{Gd}_{0.03}\text{Fe}_{1.28}]$	Analyse Rietveld	32
Sol-gel	$[\text{Co}_{0.106}\text{Mg}_{0.049}\text{Fe}_{0.85}]$	$[\text{Mg}_{0.007}\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{1.2}]$	Mössbauer	33
	$[\text{Mg}_{0.51}\text{Fe}_{0.49}]$	$[\text{Mg}_{0.29}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{1.51}]$	Modèle mathématique	34
	$[\text{Mg}_{0.159}\text{Fe}_{0.841}]$	$[\text{Mg}_{0.841}\text{Fe}_{1.159}]$	Analyse Rietveld	35
	$[\text{Mg}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}]$	$[\text{Mg}_{0.86}\text{Fe}_{1.15}]$	Mössbauer	36
	$[\text{Mg}_{0.14}\text{Fe}_{0.86}]$	$[\text{Mg}_{0.87}\text{Fe}_{1.13}]$	Raman	
Méthode céramique	$[\text{Zn}_{0.5}\text{Mg}_{0.08}\text{Fe}_{0.62}]$	$[\text{Mg}_{0.62}\text{Fe}_{1.38}]$	Mössbauer	37

Selon la littérature et à la lumière des considérations mentionnées ci-dessus, la distribution de cations suggérée pour les échantillons de $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$ dans cette étude peut être écrite comme : $[\text{Mg}_\delta \text{Fe}_{1-\delta}]^{\text{A}} [\text{Co}_{1-\delta-\gamma} \text{Mg}_\gamma \text{Fe}_{0,98+\delta} \text{Gd}_{0,02}]^{\text{B}} \text{O}_4$

Où γ est la concentration des ions Mg^{2+} et δ est le degré d'inversion représenté par les pourcentages de Mg^{2+} et Fe^{3+} aux sites tétraédriques et octaédriques.

Les rayons ioniques moyens des ions au site tétraédrique r_{tet} et au site octaédrique r_{oct} peuvent être décrits en termes de concentrations comme

$$r_{\text{tet}} = [\delta r_{\text{Mg}^{2+}} + (1 - \delta) r_{\text{Fe}^{3+}}] \quad (3.3)$$

$$r_{\text{oct}} = \frac{1}{2} [(1 - \delta - \gamma) r_{\text{Co}^{2+}} + \gamma r_{\text{Mg}^{2+}} + (0,98 + \delta) r_{\text{Fe}^{3+}} + 0,02 r_{\text{Gd}^{3+}}] \quad (3.4)$$

Où $r_{\text{Fe}^{3+}}$, $r_{\text{Co}^{2+}}$, $r_{\text{Gd}^{3+}}$ et $r_{\text{Mg}^{2+}}$ sont les rayons des ions Fe^{3+} , Co^{2+} , Gd^{3+} et Mg^{2+} , respectivement.

Le paramètre de maille peut être calculé théoriquement par l'équation suivante : [38]

$$a_{th} = \frac{8}{3\sqrt{3}} [(r_A + R_O) + \sqrt{3}(r_B + R_O)] \quad (3.5)$$

Où R_O est le rayon de l'ion oxygène ($R_O = 1,32 \text{ \AA}$), et r_A et r_B sont les rayons des sites tétraédriques et octaédriques, respectivement.

Un modèle mathématique basé sur la formule proposée pour la distribution des cations a été établi pour rechercher la meilleure correspondance entre les valeurs théoriques et expérimentales de la constante de réseau pour l'échantillon en optimisant les valeurs des paramètres δ et γ sur les sites tétraédriques et octaédriques ; la distribution cationique obtenue est présentée dans **le tableau 3.3**.

Tableau 3.3 - Répartition cationique de $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$

a_{exp}	a_{th}	r_A	r_B	Distribution cationique	
				site A	site B
8,3805	8,38016	0,6750	0,7022	$\text{Mg}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}$	$\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}_{1,08}\text{Gd}_{0,02}$

Les résultats obtenus à partir du modèle proposé sont en très bon accord avec ceux obtenus expérimentalement par Nakagomi *et al.*[36] en utilisant la spectroscopie Mössbauer et Raman.

D'après les résultats rapportés précédemment, il est clair que le site tétraédrique A est principalement occupé par des ions Fe^{3+} et un faible pourcentage d'ions Mg^{2+} , tandis que le site octaédrique B est occupé par Fe^{3+} , Gd^{3+} , Co^{2+} , et Mg^{2+} , en bon accord avec d'autres résultats obtenus par différentes méthodes expérimentales (Tableau 3.2).

La structure spinelle a un arrangement cubique d'ions O^{2-} (fcc) ; chaque cellule unitaire contient huit unités AB_2O_4 avec le groupe d'espace $Fd \bar{3}m$. Les emplacements des atomes dans le spinelle dépendent du choix de l'origine dans le groupe d'espace $Fd \bar{3}m$. Les choix conventionnels pour l'origine dans les cellules de l'unité spinelle sont soit un site cationique A avec une symétrie $\bar{4}3m$, soit une lacune octaédrique avec une symétrie $\bar{3}m$. [39]

Si le site cationique A avec une symétrie de $\bar{4}3m$ est pris comme origine, le paramètre de position de l'oxygène ou le paramètre anionique u , qui est la distance entre l'ion oxygène et la face du bord le long de la diagonale cubique du réseau spinelle, est calculé par [40]

$$u(\bar{4}3m) = \frac{(r_A + R_O)}{a_{exp}\sqrt{3}} + \frac{1}{4} \quad (3.6)$$

Où r_A est le rayon ionique du site A et R_O est le rayon ionique de l'ion oxygène.

Les valeurs calculées de $u(\bar{4}3m)$ sont de 0,37886 et 0,3874 Å pour les échantillons CoFe_2O_4 et $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$, respectivement. La diminution du paramètre de position de l'oxygène peut s'expliquer par l'occupation du Gd^{3+} uniquement sur les sites octaédriques mais des ions Mg^{2+} sur les sites octaédriques et tétraédriques. Par conséquent, la distance entre les ions A et O^{2-} a diminué, tandis que celle entre B et O^{2-} a augmenté. [41]

3.3.2 Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).

La spectroscopie FTIR permet de prédire la présence des différentes liaisons dans un cristal. Les spectres FTIR des échantillons CoFe_2O_4 et $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$ ont été enregistrés à température ambiante dans la plage de nombres d'onde de 400 à 4 000 cm^{-1} (Figure 3.5).

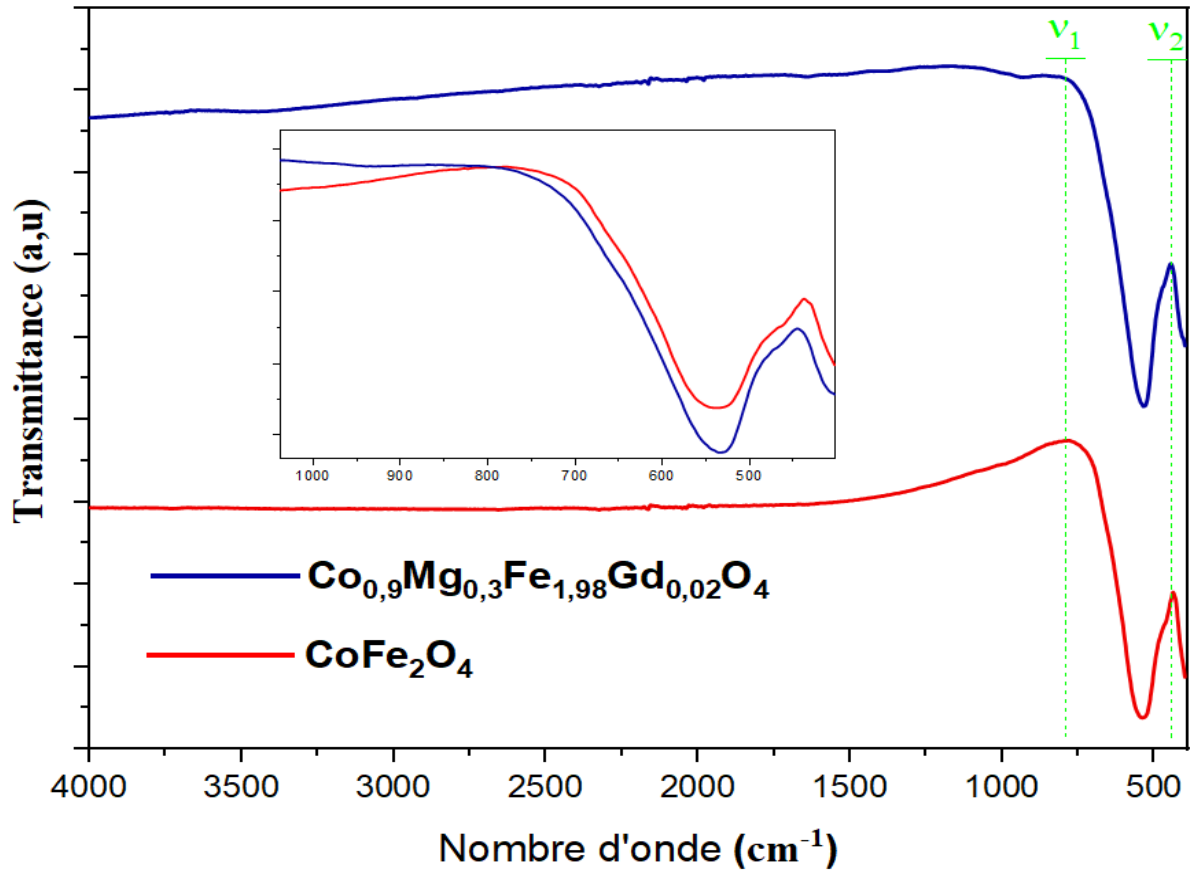


Figure 3.5- Spectres FTIR des échantillons $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$ et CoFe_2O_4 .

Les positions des bandes vibrationnelles de CoFe_2O_4 et $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$ sont données dans le **tableau 3.4**. Pour les ferrites spinelles, la bande vibrationnelle à environ $750\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration d'étirement du site tétraédrique, tandis que la bande vibrationnelle à environ $400\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration d'étirement du site octaédrique. [33,42]

Tableau 3.4 - Bandes vibrationnelles FTIR de CoFe_2O_4 et $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$

	$\nu_1(\text{cm}^{-1})$	$\nu_2(\text{cm}^{-1})$	$\nu_3(\text{cm}^{-1})$
CoFe_2O_4	437.0807	779.7678	--
$\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$	445.28849	812.0047	1165.5477

Le **tableau 3.4** indique que les spectres vibrationnels sont constitués de deux bandes principales ($\nu_1 = 437,0807\text{ cm}^{-1}$ et $\nu_2 = 779,7678\text{ cm}^{-1}$) pour CoFe_2O_4 et de trois bandes ($\nu_1 = 445,28849\text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 812,0047\text{ cm}^{-1}$, et $\nu_3 = 1165,5477\text{ cm}^{-1}$) pour $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$. La bande d'absorption ν_1 est attribué au mode de vibration d'étirement du métal-oxygène aux sites tétraédriques, tandis que ν_2 est attribué aux sites octaédriques. Les positions des deux bandes fortes sont clairement liées à la différence de

longueur des liaisons Fe – O aux sites A et B. La présence de la bande ν_3 dans $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$ est liée à la vibration d'étirement du groupe nitrate (NO_3). [43]

Par rapport à CoFe_2O_4 , les bandes FTIR de $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$ sont décalées vers une fréquence plus élevée, comme indiqué dans **la Figure 3.5** ($\nu_1=437\text{--}445\text{cm}^{-1}$ et $\nu_2=749\text{--}812\text{cm}^{-1}$). Ces changements s'expliquent par les changements dans la force de la liaison, la longueur de la liaison et l'élargissement des sites tétraédriques et octaédriques. [44]

Les modifications du site octaédrique étaient plus importantes que celles du site tétraédrique après dopage au gadolinium. Ainsi, on peut conclure que les ions gadolinium ont un effet plus important sur les sites octaédriques. Les ions dopants peuvent augmenter la longueur de la bande d'absorption du réseau de sites tétraédrique et octaédrique. De plus, Fe^{3+} , Co^{2+} , Mg^{2+} et Gd^{3+} occupent principalement les sites B dans la structure spinelle, induisant des contraintes aux sites octaédriques et tétraédriques. Cela conduit à une augmentation des rayons ioniques aux deux sites, entraînant un changement de fréquence.

3.3.3 Étude morphologique par microscopie électronique à balayage

La morphologie externe de $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$ a été visualisée par MEB (**Figure 3.6**). Les nanoparticules se sont agglomérées en raison de leurs interactions magnétiques mutuelles et de leur énergie de surface élevée. Les formes des particules semblaient être non sphériques.

La distribution granulométrique a été analysée à l'aide du logiciel ImageJ. La taille des particules à la surface a été estimée à peu près entre 30 et 70 nm pour l'échantillon de ferrite dopé au Gd, proche de la valeur de D obtenue par analyse DRX (méthode de Scherrer) pour le même échantillon.

La composition élémentaire de l'échantillon de nanomatériau $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$ a été étudiée par EDS et la cartographie élémentaire est illustrée à **la Figure 3.7**. Le spectre EDS et la cartographie élémentaire confirment la présence de Co, Mg, Gd, Fe et O dans les nanoparticules synthétisées ; aucune autre impureté traçable n'a été détectée dans la limite de résolution de l'EDS. La composition élémentaire théorique x a été calculée à l'aide de la formule suivante :

$$x(\%) = z \frac{M}{M_T} \times 100$$

Où M est la masse molaire de l'élément, M_T est la masse molaire totale et z fait référence au nombre d'éléments. Les compositions élémentaires théoriques et expérimentales sont présentées dans le tableau. Les pourcentages élémentaires expérimentaux sont en accord avec les valeurs théoriques et la structure cristalline a montré une composition chimique homogène.

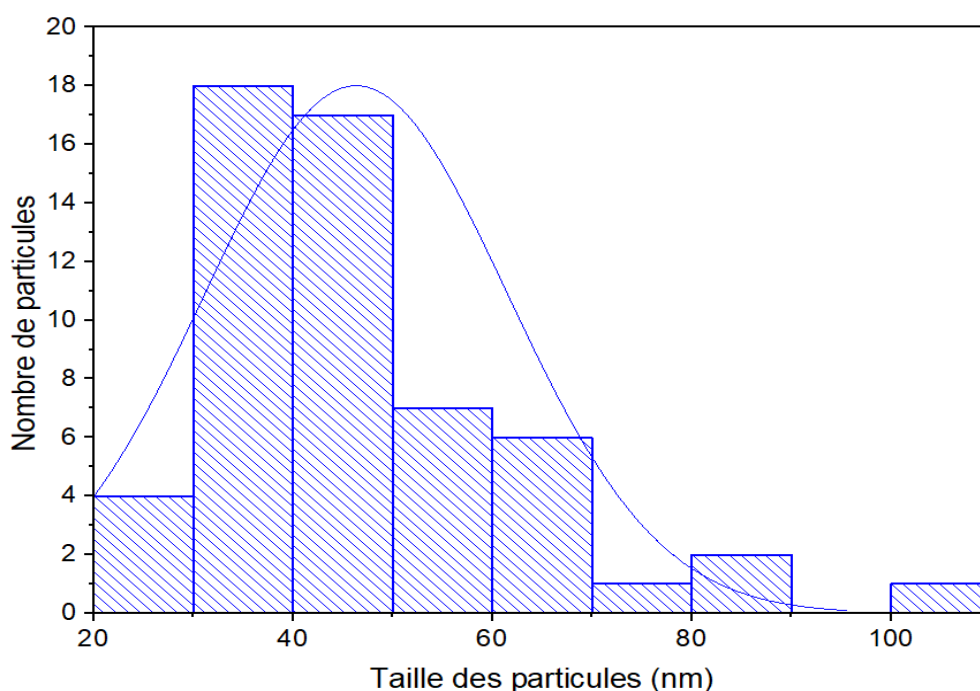
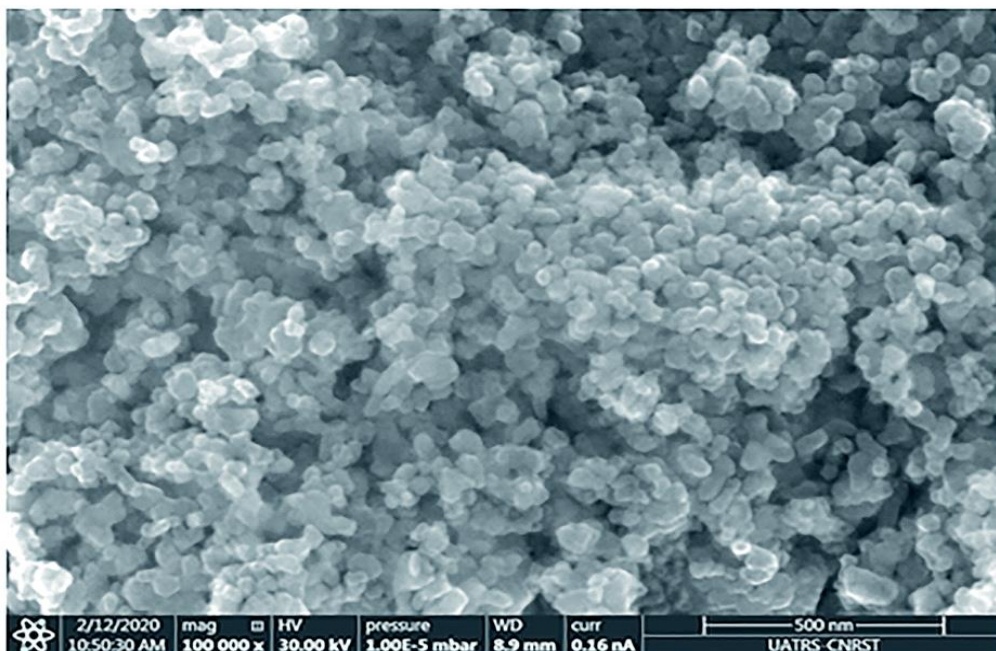


Figure 3.6 - Image MEB des nanoparticules $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$ et la distribution granulométrique correspondante.

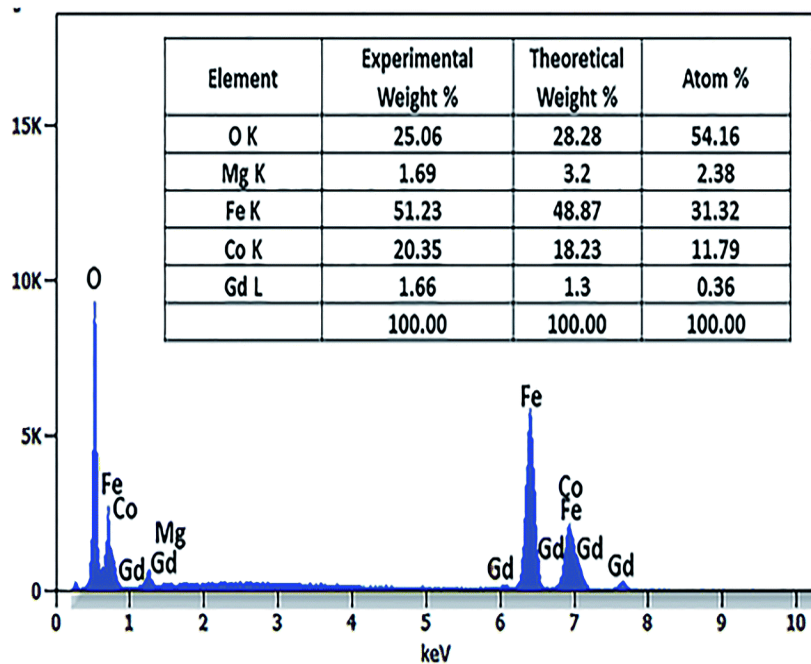
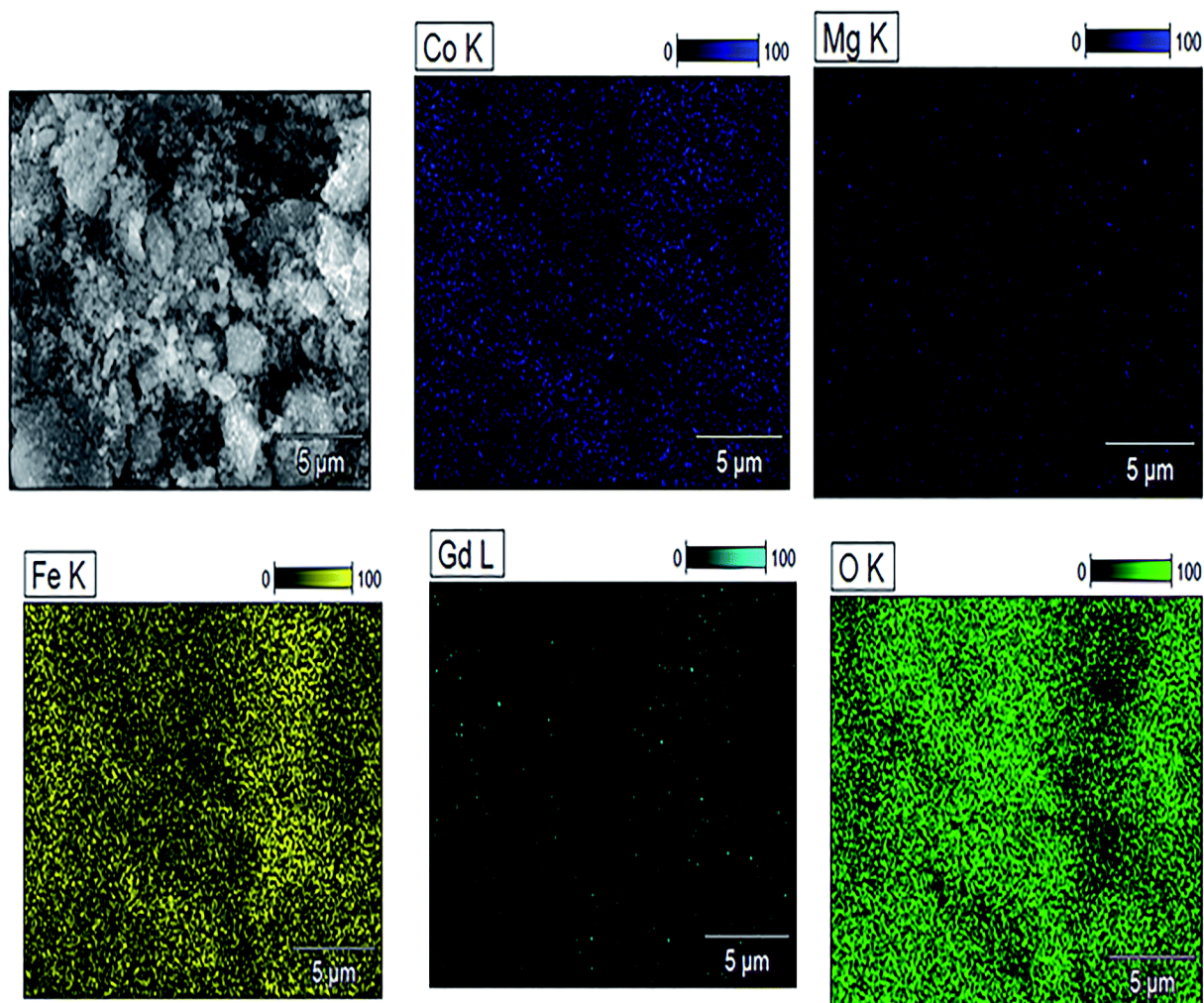


Figure 3.7 - Spectre EDS et cartes élémentaires de $\text{Co}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Fe}_{1.98}\text{Gd}_{0.02}\text{O}_4$ et la composition élémentaire correspondante.

3.3.4 Etude des propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques de $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$ ont été étudiées à l'aide d'un système de mesure des propriétés magnétiques. La **figure 3.8** montre les cycles d'hystérésis magnétiques mesurés à basse température et à température ambiante (10 et 300 K) sous un champ externe appliqué de ± 50 kOe. Les cycles indiquent un comportement ferrimagnétique. Les valeurs M_S des deux courbes ont été déterminées en ajustant les données de champ élevé ($1/H \rightarrow 0$) à l'aide de la fonction suivante : [19]

$$M = M_S \left(1 - \frac{\alpha}{H} \right) \quad (3.7)$$

Où α est une constante d'ajustement et H est le champ magnétique appliqué. A partir des cycles d'hystérésis, les paramètres magnétiques [M_S , H_c , magnétisation rémanente (M_r), équerrage (M_r/M_S), constante d'anisotropie (K) et moment magnétique (n_B)] ont été calculés (**Tableau 3.5**).

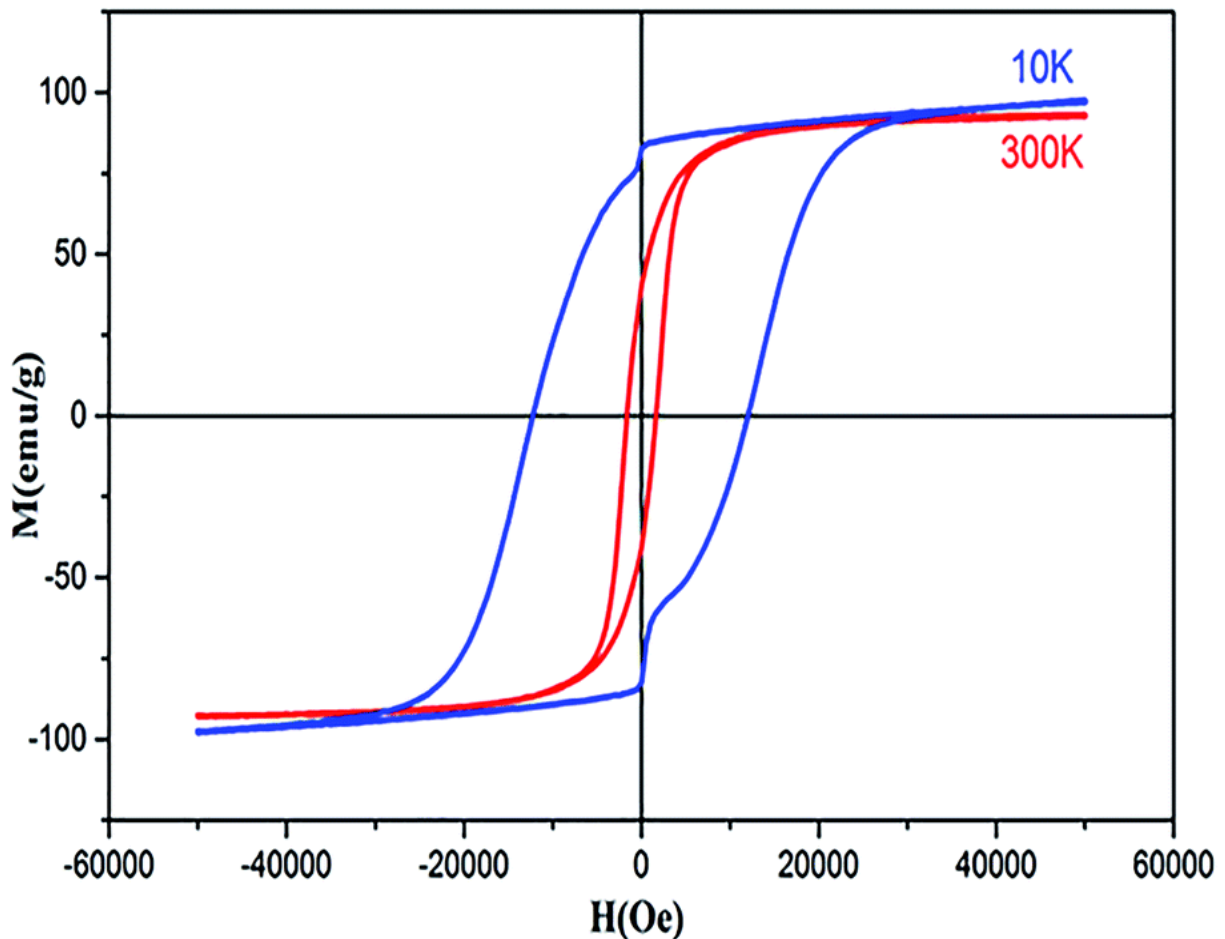


Figure 3.8 - Cycles d'hystérésis de l'échantillon $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$

Tableau 3.5 - Résultats des mesures magnétiques

	$M_s(\text{emu g}^{-1})$	$M_r(\text{emu g}^{-1})$	$H_c(\text{Oe})$	M_r/M_s	$n_B(\mu_B)$	$K \times 10^5(\text{erg/cm}^3)$
300K	95.68	39.99	1702.28	0.41	3.87	1.69
10K	109.53	82.58	11959.53	0.75	4.43	13.64

Les données du **tableau 3.5** montrent que M_s et M_r ont *augmenté* avec la diminution de la température de 300 à 10K pour l'échantillon dopé, et ces valeurs M_s et M_r étaient supérieures à celles de la ferrite de cobalt non dopée. En revanche, les valeurs M_s de certaines ferrites dopées TR ont été signalées comme étant inférieures à celles de la ferrite de cobalt massif. [22] Le M_s déterminée à 10 K était supérieur à celle déterminée à 300 K. Cela peut s'expliquer par la diminution de l'énergie thermique à basse température, qui conduit à l'alignement des moments magnétiques parallèlement à la direction du champ magnétique appliqué, entraînant une augmentation de saturation.[45] Le mécanisme est exactement le contraire à haute température, où les spins de surface présentent des états désordonnés, affaiblissant leur réponse au champ magnétique appliqué et réduisant ainsi l'aimantation. Les valeurs plus élevées de M_s à haute et basse température sont attribuées à la migration de certains ions ferriques du site octaédrique vers le site tétraédrique. Cette variation observée dans le M_s et le M_r peut être compris en considérant la structure du spinelle cubique ferrimagnétique. Le nombre de sites octaédriques (sites B) est le double du nombre de sites tétraédriques (sites A), et les moments magnétiques sur les sites octaédriques et tétraédriques sont antiparallèles les uns aux autres, conduisant à un moment magnétique net $M_{\text{(cal)}} = M_B - M_A$. De plus, l'augmentation de la taille peut être corrélée avec la transformation de la structure multi-domaine en une structure monodomaine [40,41] lors du dopage de la nano-ferrite Co–Mg avec Gd^{3+} . Aux sites tétraédriques plus éloignés de la distribution cationique proposée, les ions magnésium et ferriques présentent des interactions d'échange A–A; en revanche, sur les sites octaédriques, les ions cobalt, magnésium, ferrique et gadolinium présentent des interactions B–B. Aux sites tétraédriques et octaédriques, les ions métalliques bivalents (Co^{2+} et Mg^{2+}) et trivalents (Fe^{3+} et Gd^{3+}) présentent des interactions de superéchange A–B. Les interactions superéchange A–B sont pratiquement supérieures aux interactions A–A et B–B sur les sites respectifs. Les interactions de superéchange A–B peuvent augmenter lors de l'ajout de Gd^{3+} dans la nano-ferrite spinelle $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$. Cette augmentation de l'interaction A–B implique une

augmentation de M_s et n_B . D'après la littérature, la taille des particules de ferrite de cobalt pur synthétisée par coprécipitation est comprise entre 10 et 30 nm, tandis que M_s est comprise entre 55 et 75 emu.g⁻¹ (**Tableau 3.6**). Dans le cas de $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$, comme démontré par analyse DRX, la taille des particules est de 54 nm, indiquant que M_s augmente avec la taille des particules.

Tableau 3.6 - Propriétés magnétiques du CoFe_2O_4 pur préparé par coprécipitation

pH	Taille des cristallites (nm)	M_s (emu g ⁻¹)	M_r (emu g ⁻¹)	H_c (Oe)	$K \times 10^3$ (erg/cm ³)	$n_B (\mu_B)$	Référence
--	13	59.74	12.68	306.90	19.10	2.51	46
<6	38.59	73.58	41.20	568	--	3.08	47
--	16.84	61	15.25	419.00	--	--	48
12	15	75	19.3	400	--	--	49

Les distances ainsi que les angles entre les ions jouent un rôle crucial dans la détermination des interactions d'échange magnétique. En général, pour les ferrites spinelles, ces angles de liaison et distances inter-ioniques affectent grandement les caractéristiques magnétiques. Ainsi, les distances inter-ioniques entre le cation et l'anion (Me-O; p, q, r et s) et entre le cation et le cation (Me-Me; b, c, d, e et f) ainsi comme les angles de liaison ($\theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_4$, et θ_5) entre cation et cations-anions ont été calculés à l'aide des équations présentées dans le **tableau 3.7**. [40]

Tableau 3.7 - Expressions permettant de déterminer les distances cation-cation (Me-Me) et cation-anion (Me-O) ainsi que les angles de liaison

Me – Me	Me – O	Angles de liaisons
$b = \frac{\sqrt{2}}{4} a$	$p = a \left(\frac{5}{8} - u(\sqrt{43}m) \right)$	$\theta_1 = \cos^{-1} \left(\frac{p^2 + q^2 - c^2}{2pq} \right)$
$c = \frac{\sqrt{11}}{8} a$	$q = a\sqrt{3} \left(u(\sqrt{43}m) - \frac{1}{4} \right)$	$\theta_2 = \cos^{-1} \left(\frac{p^2 + r^2 - e^2}{2pr} \right)$
$d = \frac{\sqrt{3}}{4} a$	$r = a\sqrt{11} \left(u(\sqrt{43}m) - \frac{1}{4} \right)$	$\theta_3 = \cos^{-1} \left(\frac{2p^2 - b^2}{2p^2} \right)$
$e = \frac{3\sqrt{3}}{8} a$	$s = a\sqrt{3} \left(\frac{u(\sqrt{43}m)}{3} + \frac{1}{8} \right)$	$\theta_4 = \cos^{-1} \left(\frac{p^2 + s^2 - f^2}{2ps} \right)$
$f = \frac{\sqrt{6}}{4} a$		$\theta_5 = \cos^{-1} \left(\frac{r^2 + q^2 - d^2}{2rq} \right)$

Tableau 3.8 - Distances interioniques et angles de liaison calculés cation–anion (Me–O) et cation–cation (Me–Me) dans les échantillons $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$ et CoFe_2O_4

Paramètres	b(Å)	c(Å)	d(Å)	e(Å)	f(Å)	p(Å)	q(Å)	r(Å)	s(Å)
CoFe_2O_4	2.9622	3.4735	3.6279	5.4419	5.1307	2.0622	1.8699	3.5807	3.6466
$\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$	2.9629	3.4743	3.6288	5.4432	5.1319	1.9912	1.9944	3.8190	3.6888

Tableau 3.9 - Angles de liaison calculés des échantillons $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$ et CoFe_2O_4

Paramètres	$\theta_1(^{\circ})$	$\theta_2(^{\circ})$	$\theta_3(^{\circ})$	$\theta_4(^{\circ})$	$\theta_5(^{\circ})$
CoFe_2O_4	124.0221	148.1105	91.8114	125.6836	76.3662
$\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$	121.3193	136.7599	96.1482	126.6282	69.2622

Tableau 3.10 - Propriétés magnétiques de la ferrite de cobalt préparée par différentes méthodes de synthèse

Structure	méthode de synthèse	$M_s(\text{emu g}^{-1})$ (300K)	$M_s(\text{emu g}^{-1})$ (5K)	$H_c(\text{Oe})$ (300K)	$H_c(\text{Oe})$ (5K)	M_r/M_s (300K)	M_r/M_s (5K)	Référence
$\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$	Co-précipitation	95.68	109.5	1702.28	11959.53	0.4179	0.7539	présent travail
CoFe_2O_4	méthode céramique	88	--	141	--	--	--	57
CoFe_2O_4	--	80.8	93.9	--	25200	--	--	58
CoFe_2O_4	Sonochimique	92.5	--	807	--	--	--	59
CoFe_2O_4	complexe chimique	92	109	--	12	--	--	60

Les tableaux 3.8 ,3. 9 et 3.11 montrent que le dopage avec Mg^{2+} et Gd^{3+} a fait augmenter les longueurs de liaison entre Me–O (r , q et s) et Me–Me (b à f) tandis que p a diminué. On peut s'attendre à une augmentation du rayon du site en raison du remplacement des plus petits Fe^{3+} (0,067 nm) par des plus grands Mg^{2+} (0,072 nm) et Gd^{3+} (0,094 nm) aux sites octaédriques. Le rayon ionique d'un Gd^{3+} (0,094 nm) est plus grand pour le site tétraédrique; donc, Gd^{3+} les ions sont obligés d'occuper des sites octaédriques. De même, Co^{2+} (0,074 nm) préfère occuper les sites octaédriques en raison de son énergie de liaison de préférence par site. Fe^{3+} migre partiellement des sites octaédriques vers les sites tétraédriques. θ_1 et θ_2 sont liés à l'interaction A–B, θ_3 et θ_4 sont liés à l'interaction B–B et θ_5 est lié à l'interaction A–A. Les angles de liaison inter-ioniques obtenus sont donnés dans **le tableau 3.11**. Le dopage avec Mg^{2+} et Gd^{3+} a entraîné θ_1 , θ_2 , et θ_5 à diminuer, tandis que θ_3 et θ_4 ont augmenté. L'augmentation de θ_5 indique un renforcement des interactions A–A, tandis que les augmentations de θ_3 et θ_4 suggèrent une augmentation de la force des

interactions d'échange B–B. Ainsi, nous pouvons déduire que les ions Fe^{3+} , Mg^{2+} , Gd^{3+} et Co^{2+} aux sites B avec Fe^{3+} et une faible concentration de Mg^{2+} aux sites A renforcent l'interaction de superéchange A–B, conduisant à une aimantation à saturation accrue. Cette amélioration des propriétés magnétiques est également attribuée au moment magnétique plus élevé (orbitale $4f^7$, $S = 7/2$, $L = 0$, $J = 7/2$) et au moment magnétique de spin de Gd^{3+} par rapport à Fe^{3+} ($3d^5$) et Co^{2+} ($3d^7$, $L = 3$, $S = 3/2$, $J = 9/2$) en raison du fort couplage $L-S$. Récemment, de nombreuses études ont été consacrées aux effets de divers dopants de terres rares (TR) sur les propriétés physicochimiques des ferrites, notamment Li–Ni, Ni–Zn, Mn–Zn, Mg–Cu, Cu–Zn. [50-54] Dans la plupart de ces études, la M_s a diminué lors du dopage. Les rapports d'augmentations de M_s lors du dopage avec des terres rares (TR) sont beaucoup plus rares. Les ions de terres rares occupent généralement des sites octaédriques et ont une solubilité limitée dans le réseau spinelle en raison de leurs grands rayons ioniques. Cependant, leur solubilité précise dans le réseau spinelle n'a pas été déterminée. Il convient également de noter que le dopage avec de faibles concentrations du TR entraîne une augmentation de la M_s , tandis que des concentrations élevées de dopant entraînent une diminution de la M_s . [55] Nos résultats sont en bon accord avec les études théoriques de Hou YH *et al.*, [56] qui ont découvert que le moment magnétique net de CoFe_2O_4 augmentait lors du dopage avec Gd^{3+} . Yu-Hua *et al.* ont également montré que les ions de terres rares préfèrent se substituer à Fe^{3+} situés sur des sites octaédriques, et la constante de réseau de $\text{CoFe}_{1,875}\text{TR}_{0,125}\text{O}_4$ (TR = La, Ce, Pr, Nd, Eu et Gd) a diminué en raison de la diminution du rayon ionique du RE avec l'augmentation du numéro atomique. L'aimantation à saturation de CoFe_2O_4 augmente lors du dopage uniquement avec Eu et Gd car il y a plus d'électrons 4f non appariés pour Eu^{3+} et Gd^{3+} . De même, Torkian *et al.* [55] ont rapporté que la magnétisation de la ferrite Mn–Zn dopée au Gd^{3+} augmentait jusqu'à 15 % de substitution par le Gd^{3+} . Le résultat le plus significatif de ces travaux est la production de nano-ferrites Co-Mg dopées au Gd avec une aimantation bien supérieure à celle de la ferrite de cobalt massif. Des résultats similaires ont été rapportés pour CoFe_2O_4 produit par sonochimie et $\text{Zn}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthétisé à l'aide de précurseurs complexes (**Tableau 3.10**).

Le moment magnétique expérimental par unité de formule (n_B de $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$ a été calculé comme suit : [61]

$$n_B = \frac{M \times M_s}{5585} \quad (3.8)$$

Où M est le poids moléculaire de l'échantillon et M_S est l'aimantation à saturation mesurée. La valeur du moment magnétique varie de $3,87 \mu_B$ à 300 K à $4,43 \mu_B$ à 10 K, comme le montre le **tableau 3.7**. Cette variation de moment magnétique est en accord avec la variation de M_S .

Tableau 3.11 - Configurations des paires d'ions dans les ferrites spinelles avec des distances et des angles favorables pour des interactions magnétiques efficaces dans les échantillons $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$ et CoFe_2O_4

	A—B Interaction	B—B Interaction	A—A Interaction
CoFe_2O_4			
$\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$			

Selon la distribution de cations proposée $(\text{Mg}_{0,1}\text{Fe}_{0,9})^A [\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}_{1,08}\text{Gd}_{0,02}]^B\text{O}_4$ et en utilisant les valeurs de moment magnétique de Mg^{2+} ($0 \mu_B$), Fe^{3+} ($5 \mu_B$), Gd^{3+} ($7 \mu_B$) et Co^{2+} ($3 \mu_B$), le moment magnétique net $M_{(\text{cal})}$ a été calculé comme $M_{(\text{cal})} = M_B - M_A$, où M_A et M_B représentent les moments magnétiques nets des sites de réseau A et B, respectivement. La valeur calculée de $M_{(\text{cal})}$ est de $3,14 \mu_B$, comparable à la valeur expérimentale déterminée. Plus loin de la distribution de cations proposée, aux emplacements tétraédriques, les ions magnésium et ferriques présentent des interactions d'échange A—A; en revanche, sur les sites octaédriques, les ions cobalt, magnésium, ferrique et gadolinium

présentent des interactions B–B. Aux sites tétraédriques et octaédriques, les ions métalliques (Mg^{2+} et Fe^{3+}) présentent des interactions de superéchange A–B avec Co^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} et Gd^{3+} . Les interactions A–B des superéchanges sont pratiquement supérieures aux interactions A–A et B–B sur les sites respectifs. Il peut y avoir une augmentation des interactions de superéchange A–B avec l'ajout de Gd^{3+} aux nano-ferrites spinelles $Co_{0,7}Mg_{0,3}Fe_{1,98}Gd_{0,02}O_4$. Cette augmentation de l'interaction A–B suggère une augmentation des valeurs mesurées de l'aimantation à saturation et du moment magnétique. Dans ce travail, M_s et n_B ont augmenté lors de l'ajout de Gd^{3+} dans $Co_{0,7}Mg_{0,3}Fe_{1,98}$ Spinelles de ferrite $Gd_{0,02}O_4$. Cette augmentation des paramètres magnétiques peut être corrélée avec les angles de liaison. Les angles de liaison θ_1 , θ_2 et θ_5 ont diminué lors du dopage, suggérant une diminution des interactions A–A. Pendant ce temps, θ_3 et θ_4 ont augmenté, indiquant une augmentation des interactions B–B et A–B. La solubilité complète des gros ions Gd^{3+} aux sites B pourrait être responsable du changement du comportement magnétique du $Co_{0,7}Mg_{0,3}Fe_{1,98}Gd_{0,02}O_4$ nano-ferrites. C'est probablement la raison pour laquelle des valeurs élevées de M_s et n_B ont été obtenues avec de faibles concentrations de gadolinium. Pour les ferrites dopées avec de fortes concentrations d'autres TR, la diminution de l'aimantation à saturation et du moment magnétique peut être interprétée en fonction de la migration des ions de terres rares vers les joints de grains, entraînant un comportement magnétique faible. De plus, les paramètres magnétiques des ferrites spinelles dépendent de divers facteurs, notamment la technique de synthèse, la température de frittage, la taille des cristallites, la taille des grains et la distribution des cations entre les sites A et B.

La constante d'anisotropie effective K peut être calculée à l'aide de la relation [62]

$$H_c = \frac{K_{eff} \times 0.96}{M_s} \quad (3.9)$$

Où H_c est la coercivité et M_s est l'aimantation à saturation. La valeur de coercivité de l'échantillon à 300K est donnée dans **le tableau 3.5**. On peut observer d'après **les tableaux 3.5 et 3.6** que la coercivité de l'échantillon à 300 K était supérieure à celle de la ferrite de cobalt pure synthétisée *par* coprécipitation. La variation observée de la coercivité peut être expliquée comme suit. Comme discuté ci-dessus, par rapport aux autres ions, Co^{2+} présente un couplage $L - S$ plus fort et un champ cristallin plus faible, entraînant une anisotropie magnétocristalline plus forte liée à l'augmentation de la concentration de Co à spin élevé aux sites octaédriques. [63] Bien que Gd^{3+} ait un moment cinétique orbital nul, il a été rapporté que le gadolinium contribue à renforcer l'anisotropie. [64]

La coercivité de l'échantillon est passée de 1702,28 Oe à 300 K à 11 959,53 Oe à 10 K. La coercivité accrue est attribuée à l'énergie de fluctuation thermique réduite à 10 K, qui est moins efficace pour réduire les effets de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline. De plus, la coercivité accrue pourrait être interprétée comme le résultat des barrières énergétiques dans les nanoparticules devenant plus apparentes à basse température. Bien que ces barrières existent toujours, il a été suggéré qu'elles deviennent plus prononcées à basse température; par conséquent, ces barrières pourraient retarder l'alignement des moments magnétiques dans la direction du champ magnétique appliqué.

Comme indiqué sur **la figure 3.8**, les cycles d'hystérésis présentent un comportement de cycle à 10 K. Diverses explications ont été proposées pour ces types d'hystérésis, notamment le couplage magnétique entre deux phases magnétiques différentes avec des coercivités différentes. Cependant, dans ce travail, aucune phase secondaire n'a été observée. Le comportement de cycle peut également s'expliquer par l'oxydation des couches magnétiques douces en présence d'oxygène atmosphérique ; sinon, cette anomalie ne peut être attribuée qu'au réarrangement des spins magnétiques à 10 K sous l'influence du champ appliqué ; ces réorientations de spin sont responsables de la contrainte de l'hystérésis $M-H$, qui peut être attribuée à la réorientation des spins de surface autour des particules et à l'ancrage de la paroi de domaine des puits de potentiel formés par l'ordre directionnel. [65]

Le rapport (M_r/M_s) à 300K (0,4179) passe à 0,7539 à 10K. A 300K, M_r / M_s tend vers 0,5, correspondant à des particules ferromagnétiques anisotropes uniaxiales orientées au hasard. En revanche, à 10K, M_r / M_s approche 1, correspondant à des particules ferromagnétiques à domaine unique isolées typiques. Dans le même ordre d'idées, Stoner et Wohlfarth [66] ont rapporté que le rapport quadratique de 0,5 indique des particules non interactives, orientées de manière aléatoire, qui subissent une rotation cohérente sous l'effet du champ magnétique appliqué. Pour des rapports quadratiques inférieurs à 0,5, les particules n'interagissent que par des interactions magnétostatiques. Le couplage d'échange ne se manifeste que pour un rapport quadratique supérieur à 0,5.

Le rapport quadratique obtenu à 10 K confirme que nous avons synthétisé des matériaux nanométriques à grande surface; les effets de surface des nanoparticules magnétiques sont responsables de leur anisotropie uniaxiale. Kodama [67] a effectivement suggéré qu'en raison des surfaces élevées des nanomatériaux, les spins aux surfaces sont inclinés, et le modèle de Néel à deux sous-réseaux n'est plus valide. Cette inclinaison de spin à la surface entraîne une

anisotropie magnéto-cristalline plus élevée dans les nanomatériaux, en bon accord avec les résultats de cette étude, de tels effets peuvent être approuvés par la contribution de l'anisotropie d'un seul ion de Gd^{3+} dans le réseau cristallin en conjonction avec les effets de surface résultant de l'altération des structures magnétiques sur les surfaces des nanoparticules.[68]

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, la coprécipitation s'est avérée être une méthode économique et efficace pour la synthèse de nanoparticules de ferrite mixte Co-Mg dopées au gadolinium. L'analyse structurale a indiqué une structure spinelle cubique monophasée de ferrite après frittage à 900°C, tandis que $GdFeO_3$ a été observé comme phase secondaire après frittage à 800 °C. La taille des cristallites calculée à partir des données DRX était de l'ordre de 54 nm. L'affinement de Rietveld du modèle DRX a indiqué une augmentation du paramètre de maille après dopage par Gd^{3+} , ce qui a amélioré la cristallinité et induit des déformations de compression. La structure spinelle a ensuite été confirmée par spectroscopie FTIR. La spectroscopie EDS a confirmé la présence de Co, Mg, Fe, Gd et O dans l'échantillon étudié, vérifiant sa pureté et la bonne réactivité du gadolinium à 900 °C. La distribution proposée des cations suggère que Co^{2+} et Gd^{3+} ont de fortes préférences pour les sites B octaédriques, tandis que Mg^{2+} et Fe^{3+} préfèrent occuper les sites A tétraédriques et les sites B octaédriques. Les constantes de réseau expérimentales et théoriques étaient comparables. Les valeurs d'aimantation à saturation mesurées à 10 et 300 K indiquent la substitution par Gd^{3+} dans la ferrite mixte Co-Mg a amélioré l'aimantation à saturation, qui a été attribuée au moment magnétique de spin plus élevé et à l'anisotropie de Gd^{3+} par rapport à Fe^{3+} ainsi qu'au fort couplage $L-S$ de Co^{2+} . La coercivité a augmenté lors du dopage au Gd^{3+} , ce qui peut s'expliquer par le fort couplage $L-S$ et le faible champ cristallin du Co^{2+} , entraînant une anisotropie magnéto-cristalline plus forte liée à l'augmentation de la concentration des ions Co^{2+} à spin élevé sur les sites octaédriques. Les améliorations des propriétés magnétiques (M_s et n_B) après dopage au Gd^{3+} étaient corrélées avec les changements d'angles de liaison. Enfin, nous notons que l'aimantation à saturation obtenue était bien supérieure à celle de la ferrite de cobalt massive.

Références bibliographiques

- [1].PM Ajayan , M. Pulickel , LS Schadler et PV Braun , *Science et technologie des nanocomposites* , John Wiley& Sons, 2006,.
- [2].D. Astruc , E. Boisselier et C. Ornelas , *Chem. Rév.* , 2010, **110** , 1857 —1959.
- [3].E. Boisselier et D. Astruc , *Chem. Soc. Rév.* , 2009, **38** , 1759.
- [4].CD Stanciu , AV Kimel , F. Hansteen , A. Tsukamoto , A. Itoh , A. Kirilyuk et Th. Rasing , *Phys. Rév. B : Condens. Matière Matière. Phys.* , 2006, **73** , 220402 .
- [5].RK Panda et D. Behera , *J. AlloysCompd.* , 2014, **587** , 481 —486.
- [6].A. Lakshman , PSV Subba Rao et KH Rao , *J. Magn. Magn. Mater.* , 2004, **284** , 352 —357.
- [7].SK Sharma , R. Kumar , VV Siva Kumar , M. Knobel , VR Reddy , A. Gupta et M. Singh , *Nucl. Instrument. Méthodes Phys. Rés., Sect. B* , 2006, **248** , 37 —41.
- [8].M. Thomas et KC George , *Appl. Phys.* , 2009, **47** , 6.
- [9].L. Wang , J. Li , W. Ding , T. Zhou , B. Liu , W. Zhong , J. Wu et Y. Du , *J. Magn. Magn. Mater.* , 1999, **207** , 111 —117.
- [10].P. Brown et LJ Hope-Weeks , *J. Sol-Gel Sci. Technol.* , 2009, **51** , 238 —243.
- [11].SL Darshane , RG Deshmukh , SS Suryavanshi et IS Mulla , *J. Am. Céram. Soc.* , 2008, **91** , 2724 —2726.
- [12].MK Roy et HC Verma , *J. Magn. Magn. Mater.* , 2006, **306** , 98 —102.
- [13].TM Clark et BJ Evans , *IEEE Trans. Magn.* , 1997, **33** , 3745.
- [14].C. Liu , B. Zou , AJ Rondinone et ZJ Zhang , *J. Am. Chim. Soc.* , 2000, **122** , 6263 —6267.
- [15].J.-M. Li , X.-L. Zeng et Z.-A. Xu , *Appl. Phys. Lett.* , 2013, **103** , 232410.
- [16].J.-M. Li , ACH Huan , L. Wang , Y.-W. Du et D. Feng , *Phys. Rév. B : Condens. Matière Matière. Phys.* , 2000, **61** , 6876 —6878.
- [17].I. Apostolova et JM Wesselinowa , *Solid State Commun.* , 2009, **149** , 986 —990.
- [18].P. Kumar , J. Chand , S. Verma et M. Singh , *Int. J. Théor. Appl. Sci.* , 2011, **3** , 10 —12.
- [19].Y. Mouhib , M. Belaiche et S. Briche , *Phys. Statut Solidi A* , 2018, **215** , 1800469.
- [20].T. Prabhakaran , RV Mangalaraja , JC Denardin et JA Jiménez , *J. AlloysCompd.* , 2017, **716** , 171 —183.
- [21].Q. Lin , Y. He , J. Lin , F. Yang , L. Wang et J. Dong , *J. Magn. Magn. Mater.* , 2019, **469** , 89 —94.

- [22]. Q. Lin , J. Lin , Y. He , R. Wang et J. Dong , *J. Nanomater.* , 2015, 1 —6.
- [23]. MM Rashad , RM Mohamed et H. El-Shall , *J. Mater. Traiter. Technol.* , 2008, **198** , 139 —146.
- [24]. L. Zhao , H. Yang , L. Yu , Y. Cui , X. Zhao , Y. Yan et S. Feng , *Phys. Lett. A* , 2004, **332** , 268 —274.
- [25]. L. Zhao , H. Yang , L. Yu , W. Sun , Y. Cui , Y. Yan et S. Feng , *Phys. Statut Solidi A* , 2004, 3121—3128 .
- [26]. AA Sattar , AM Samy , RS El-Ezza et AE Eatah , *Phys. Statut Solidi A* , 2002, **8** , 86 —93 .
- [27]. A. Franco , FLA Machado et VS Zapf , *J. Appl. Phys.* , 2011, **110** , 53913.
- [28]. N. Aliyan , SM Mirkazemi , SM Masoudpanah et S. Akbari , *Appl. Phys. A* , 2017, **123** , 446.
- [29]. SK Pradhan , S. Bid , M. Gateshki et V. Petkov , *Mater. Chim. Phys.* , 2005, **93** , 224 —230.
- [30]. L. Sun , R. Zhang , Q. Ni , E. Cao , W. Hao , Y. Zhang et L. Ju , *Phys. B* , 2018, **545** , 4 —11.
- [31]. D. Varshney , K. Verma et A. Kumar , *J. Mol. Structure.* , 2011, **1006** , 447 —452.
- [32]. S. Joshi , M. Kumar , S. Chhoker , A. Kumar et M. Singh , *J. Magn. Magn. Mater.* , 2017, **426** , 252 —263.
- [33]. GP Nethala , R. Tadi , AV Anupama , SL Shinde et V. Veeraiah , *Mater. Sci.* , 2018, **36** , 310 —319.
- [34]. N. Thomas , PV Jithin , VD Sudheesh et V. Sebastian , *Ceram. Int.* , 2017, **43** , 7305 —7310.
- [35]. NK Thanh , TT Loan , NP Duong , LN Anh , DTT Nguyet , NH Nam , S. Soontaranon , W. Klysubun et TD Hien , *Phys. Statut Solidi A* , 2018, **215** , 1700397.
- [36]. F. Nakagomi , SW da Silva , VK Garg , AC Oliveira , PC Morais et A. Franco , *J. Solid State Chem.* , 2009, **182** , 2423 —2429.
- [37]. AM Gismelseed , KA Mohammed , HM Widatallah , AD Al-Rawas , ME Elzain et AA Yousif , *J. Phys. : Conf. Ser.* , 2010, **217** , 012138.
- [38]. RA Pawar , SM Patange , AR Shitre , SK Gore , SS Jadhav et SE Shirsath , *RSC Adv.* , 2018, **8** , 25258 —25267.
- [39]. S. Panchal , S. Raghuvanshi , K. Gehlot , F. Mazaleyrat et SN Kane , *AIP Adv.* , 2016, **6** , 055930.

- [40]. VK Lakhani , TK Pathak , NH Vasoya et KB Modi , *Solid State Sci.* , 2011, **13** , 539 — 547.
- [41]. N. Najmoddin , A. Beitollahi , H. Kavas , S. Majid Mohseni , H. Rezaie , J. Åkerman et MS Toprak , *Ceram. Int.* , 2014, **40** , 3619 —3625.
- [42]. MS Khandekar , RC Kambale , JY Patil , YD Kolekar et SS Suryavanshi , *J. Alloys Compd.* , 2011, **509** , 1861 —1865.
- [43]. BM Ali , MA Siddig , YA Alsabab , AA Elbadawi et AI Ahmed , *Adv. Nanoparticules* , 2018, **07** , 1.
- [44]. HS Mund et BL Ahuja , *Mater. Rés. Taureau.* , 2017, **85** , 228 —233.
- [45]. SR Naik , AV Salker , SM Yusuf et SS Meena , *J. Alloys Compd.* , 2013, **566** , 54 —61.
- [46]. Z. Karimi , Y. Mohammadifar , H. Shokrollahi , Sh. K. Asl , Gh. Yousefi et L. Karimi , *J. Magn. Magn. Mater.* , 2014, **361** , 150 —156.
- [47]. AK Nikumbh , RA Pawar , DV Nighot , GS Gugale , MD Sangale , MB Khanvilkar et AV Nagawade , *J. Magn. Magn. Mater.* , 2014, **355** , 201 —209.
- [48]. S. Amiri et H. Shokrollahi , *J. Magn. Magn. Mater.* , 2013, **345** , 18 —23.
- [49]. R. Safi , A. Ghasemi , R. Shoja-Razavi et M. Tavousi , *J. Magn. Magn. Mater.* , 2015, **396** , 288 —294.
- [50]. MF Al-Hilli , S. Li et KS Kassim , *Mater. Sci. Ing., B* , 2009, **158** , 1—6.
- [51]. ACFM Costa , APA Diniz , AGB de Melo , RHGA Kiminami , DR Cornejo , AA Costa et L. Gama , *J. Magn. Magn. Mater.* , 2008, **320** , 742 —749.
- [52]. D. Ravinder et KV Kumar , *Bull. Mater. Sci.* , 2001, **24** , 505 —509.
- [53]. N. Rezlescu , E. Rezlescu , F. Tudorache et PD Popa , *J. Optoélectron. Adv. Mater.* , 2004, **6** , 695.
- [54]. J. Jiang , L. Li , F. Xu et Y. Xie , *Mater. Sci. Ing., B* , 2007, **137** , 166 —169.
- [55]. S. Torkian , A. Ghasemi et RS Razavi , *J. Supercond. Nov. Magnétisme* , 2016, **29** , 1617 —1625.
- [56]. YH Hou , YL Huang , SJ Hou , SC Ma , ZW Liu et YF Ouyang , *J. Magn. Magn. Mater.* , 2017, **421** , 300 —305.
- [57]. G. Dascalu , T. Popescu , M. Feder et OF Caltun , *J. Magn. Magn. Mater.* , 2013, **333** , 69 —74.
- [58]. M. Grigorova , HJ Blythe , V. Blaskov , V. Rusanov , V. Petkov , V. Masheva , D. Nihtianova , Ll. M. Martinez , JS Muñoz et M. Mikhov , *J. Magn. Magn. Mater.* , 1998, **183** , 163 —172.

- [59]. M. Abbas , B. Parvatheeswara Rao , Md. Nazrul Islam , KW Kim , SM Naga , M. Takahashi et C. Kim , *Ceram. Int.* , 2014, **40** , 3269 —3276.
- [60]. V. Mameli , A. Musinu , A. Ardu , G. Ennas , D. Peddis , D. Niznansky , C. Sangregorio , C. Innocenti , NTK Thanh et C. Cannas , *Nanoscale* , 2016, **8** , 10124 — 10137.
- [61]. SE Shirsath , ML Mane , SM Patange , SS Jadhav et KM Jadhav , *J. Phys. Chim. C* , 2011, **115** , 20905 —20912.
- [62]. A. Nairan , M. Khan , U. Khan , M. Iqbal , S. Riaz et S. Naseem , *Nanomatériaux* , 2016, **6** , 73.
- [63]. *Matériaux magnétiques modernes : principes et applications* , C. Oh. Robert et O. Handley, John Wiley Sons Inc, NY, 2000,.
- [64]. BA Calhoun et MJ Freiser , *J. Appl. Phys.* , 1963, **34** , 1140 —1145.
- [65]. Q. Gao , G. Hong , J. Ni , W. Wang , J. Tang et J. He , *J. Appl. Phys.* , 2009, **105** , 07A516.
- [66]. EC Stoner et EP Wohlfarth , *IEEE Trans. Magn.* , 1991, **27** , 3475 —3518 .
- [67]. RH Kodama *J. Magn. Magn. Mater.* , 1999, **200** , 359 —372 .
- [68]. RN Panda , JC Shih et TS Chin , *J. Magn. Magn. Mater.* , 2003, **257** , 79 —86.

Chapitre IV :

**Elaboration et caractérisation
de nanoparticules de ferrite
de Co-Zn dopé par Gd^{3+} pour
des applications biomédicales**

Chapitre IV : Elaboration et caractérisation de nanoparticules de ferrite de Co-Zn dopé par Gd^{3+} pour des applications biomédicales

4.1 Introduction

Les nanotechnologies couvrent un grand nombre de domaines technologiques dont le dénominateur commun est la taille nanométrique des structures. C'est un thème de recherche majeur, tant pour les sciences fondamentales que pour les applications, qui repose en grande partie sur l'élaboration de nanomatériaux. Grâce à leurs propriétés originales, les nanomatériaux permettent des innovations dans des domaines variés. En effet, il existe un large éventail d'utilisations potentielles des nanomatériaux sous différentes formes et pour diverses applications physiques, chimiques, pharmaceutiques et cosmétiques. Leur développement permet également d'obtenir un gain de productivité important et d'ouvrir de nouvelles perspectives en accédant à une technologie innovante [1]. Les recherches actuelles sur les nanomatériaux et les nanoparticules visent à développer des nanomatériaux peu coûteux et dotés de propriétés spécifiques [2, 3]. Dans ce contexte, les nanoparticules de ferrites Co-Zn présentent un intérêt particulier car leurs propriétés magnétiques et structurales peuvent être adaptées en contrôlant la composition du Zn. L'étude du comportement magnétique des ferrites de Co-Zn montre des résultats intéressants [4-6]. Plusieurs études montrent que la substitution des nanoparticules de ferrite de Co par du zinc n'a pas d'influence significative sur l'aimantation à saturation. Bien que la concentration de Zinc soit jusqu'à 50% du cobalt. En revanche, la substitution du zinc peut modifier de manière significative l'anisotropie magnétique des nanoparticules, entraînant un changement de coercivité. Le changement d'anisotropie est dû à l'amélioration des interactions entre les nanoparticules, ce qui favorise l'utilisation de ces nanoparticules dans plusieurs applications [7-13]. Les ions de terres rares avec une valence stable de +3 (comme Gd^{3+}) et un grand rayon qui peuvent être rendus appropriés modifient la structure des ferrites. En outre, les terres rares sont une source alternative et économique pour améliorer les propriétés magnétiques en raison de leur fort couplage spin-orbite des électrons 4f non appariés [14, 15]. La revue de la littérature rapporte des études sur les propriétés des ferrites de Co-Zn substituées par Er^{3+} et Pr^{3+} [4], Dy^{3+} [16], Gd^{3+} [17] Dy , Ho^{3+} [18], Nd^{3+} [19], Pr^{3+} [20], La^{3+} [21] et Y^{3+} [22] montre que la substitution des terres rares crée des imperfections du réseau, diminue la taille des grains avec l'augmentation du volume du réseau et développe des nanomatériaux avec des propriétés

intéressantes, les rendant appropriés pour différentes applications. Dans la littérature, plusieurs méthodes de synthèse ont été utilisées pour préparer des nanoparticules de ferrite de Co-Zn [23-25]. Dans ce travail, la méthode de coprécipitation a été utilisée car elle est simple et économique, permettant ainsi de produire de grandes quantités de nanoparticules avec un contrôle raisonnable de la composition chimique et de la taille des particules. Par conséquent, l'optimisation des paramètres de synthèse (température, temps et molarité) conduirait à de meilleurs résultats en termes de morphologies des nanoparticules, de surfaces spécifiques et de distribution de la taille des pores, ce qui conduit à l'amélioration de leurs propriétés magnétiques [26].

Dans ce travail, nous allons étudier les effets du dopage avec Gd^{3+} sur les propriétés structurales, magnétiques et morphologiques des nanoparticules de $Co_{0.7}Zn_{0.3}Fe_{(2-x)}Gd_xO_4$ ($x = 0.02$) en utilisant la méthode de coprécipitation.

Le présent chapitre est accompagné de calculs de ab-initio afin d'étudier plus en profondeur les propriétés structurales, magnétiques et électroniques de la structure spinelle inverse $CoFe_2O_4$ ainsi que les effets du dopage Gd sur les propriétés susmentionnées dans le système $Co_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4$. Nous pouvons aller au-delà de la GGA conventionnelle et inclure l'échange exact local de Hartree-Fock, connu pour être efficace pour les systèmes corrélés. En effet, il est connu que les méthodes GGA décrivent incorrectement les électrons localisés (états 3d des atomes de Fe et Co dans le cas présent) principalement à cause de l'erreur d'auto-interaction (SIE). Par conséquent, les bandes interdites calculées sont sous-estimées. Les fonctionnels hybrides contiennent une fraction d'échange Hartree-Fock, qui n'a pas d'erreur d'auto-interaction. Elles améliorent donc de manière significative le calcul des bandes interdites et la description des électrons d et f localisés [27]. Cette méthode fonctionnelle hybride plus élaborée est utilisée pour toutes les structures étudiées.

4.2 Détails expérimentaux

4.2.1 Synthèse

Les nanoparticules de Co-Zn dopées Gd^{3+} avec une formule chimique $Co_{0.7}Zn_{0.3}Fe_{(2-x)}Gd_xO_4$ ($x = 0.02$) ont été synthétisées par la méthode de coprécipitation chimique pour la première fois. Tout d'abord $CoCl_{2,5}H_2O$ (C 98 pur, Sigma-Aldrich %), $FeCl_3$ (C 99.0% pur, Sigma-Aldrich), $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (C 99.0% pur, Sigma-Aldrich) et $ZnCl_2$ (C 99. 0% pur, Sigma-Aldrich) ont été dissous stoechiométriquement dans de l'eau désionisée, le mélange de solution a été agité avec l'agitateur magnétique jusqu'à ce que la solution devienne homogène, la solution préparée est accomplie en ajoutant de l'hydroxyde de sodium (NaOH) goutte à goutte avec une agitation constante jusqu'à ce qu'une valeur de pH de 12 soit atteinte, les produits co-précipités ont ensuite été lavés plusieurs fois avec de l'eau désionisée pour éliminer les sels résiduels indésirables, les précipités ont ensuite été filtrés et séchés pendant une nuit dans le four à $100^{\circ}C$, les poudres ont été calcinées à $900^{\circ}C$. La **Figure 4.1** montre les étapes de la préparation de la poudre.

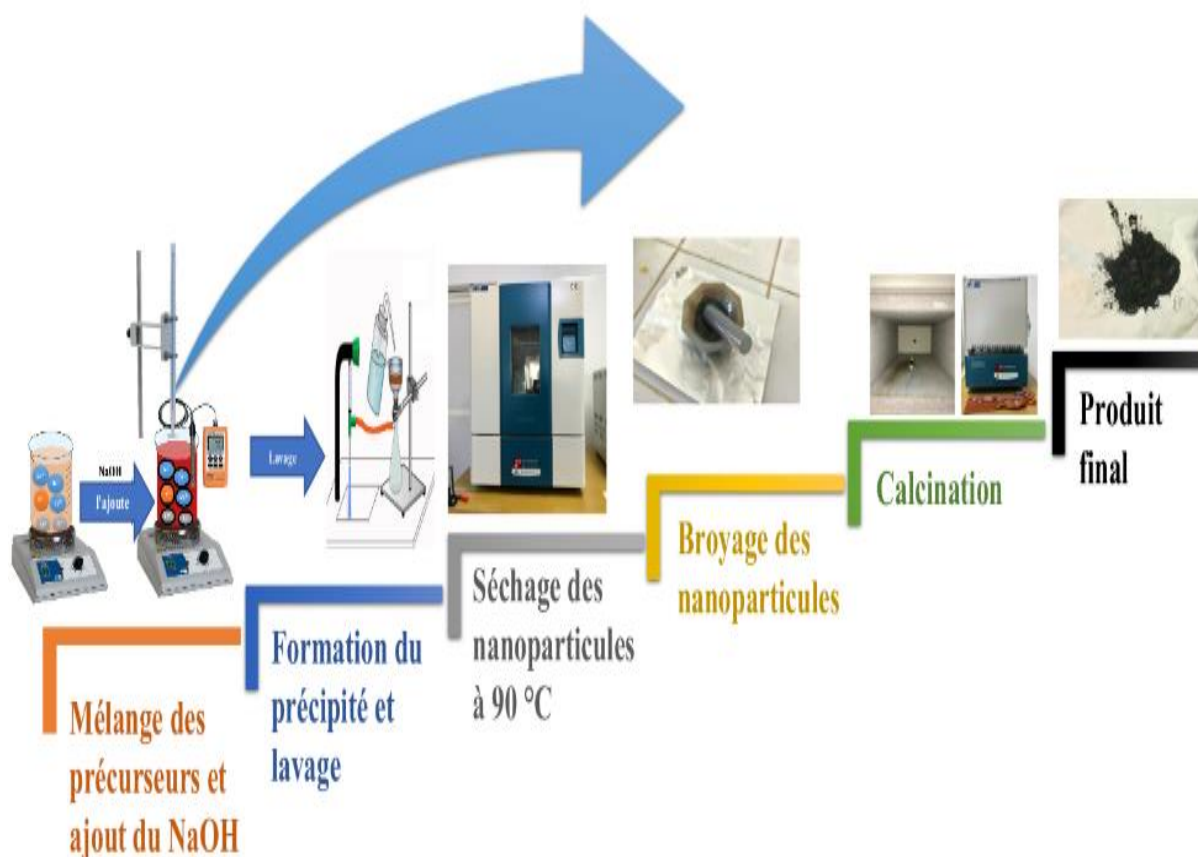


Figure. 4.1- Etapes de la préparation de la poudre

4.2.2 Caractérisation

L'échantillon synthétisé a été caractérisé par des analyses de diffraction des rayons X (DRX) et a été réalisé pour déterminer la phase cristalline de la poudre synthétisée. Les mesures ont été effectuées par un diffractomètre à rayons X (Analytical, PW3050/60, XRD). Le paramètre de maille et la taille des cristallites ont été calculés par la méthode d'affinement de Rietveld et la formule de Debey-Scherrer, respectivement. Les spectres de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont été enregistrés sur un spectromètre FTIR VERTEX 70 sur la plage de $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Le microscope électronique à balayage (MEB) (Quanta 200) couplé à la spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) ont été utilisés pour déterminer la morphologie des particules et la composition chimique de l'échantillon. Les mesures magnétiques ont été effectuées par le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM Micro Mag 3900, Princeton Measurement Corporation), fonctionnant à un champ magnétique appliqué variable jusqu'à 10 kOe.

4.3 Propriétés structurales, morphologiques et magnétiques des nanoparticules deferrite de Co-Zn dopé au Gd^{3+}

4.3.1 Analyse structurale par Diffraction de Rayon X

La figure 4.2a montre les spectres RDX des échantillons préparés. La figure indique que le matériau préparé a une structure spinelle, les positions et l'intensité de tous les pics indiquent que les nanoparticules préparées correspondent à une formation spinelle monophasée.

les pics de diffraction situés aux valeurs de 18.18° , 29.87° , 35.51° , 37.16° , 42.82° , 53.22° , 57.06° , 62.54° , et 73.68° correspondent aux plans (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), et (533), respectivement, ce qui correspond exactement à l'ICDD n° 01-080-6487 (pour CoFe_2O_4). D'après la carte, les pics observés correspondent à la structure spinelle. D'autre part, aucune autre phase d'impureté n'a été détectée. On observe également que l'intensité des pics de la ferrite de cobalt pure est plus élevée que celle de la ferrite dopée au cobalt, et également un décalage des pics de l'échantillon dopé a été observé ; l'indication de l'influence du dopage **Figure 4.2b**, cette caractéristique résulte d'une forte cristallinité et d'une bonne homogénéité des échantillons.

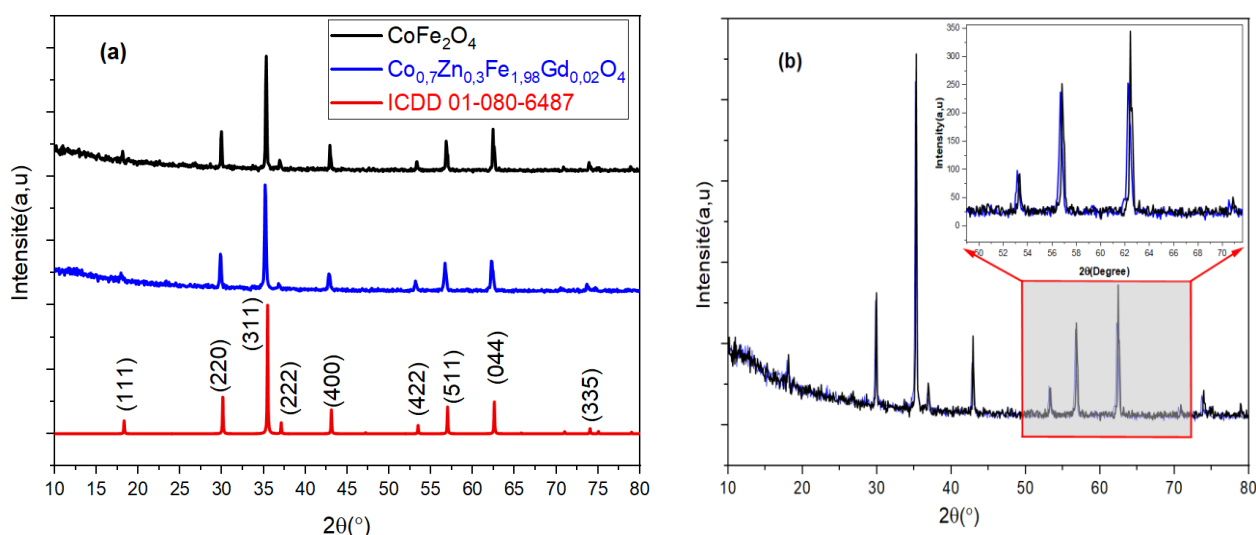


Figure 4.2- Schéma DRX indexé des nanoparticules de CoFe_2O_4 et $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{1.98}\text{Gd}_{0.02}\text{O}_4$

Les schémas DRX affinés de Rietveld des échantillons CoFe_2O_4 et $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{1.98}\text{Gd}_{0.02}\text{O}_4$ sont présentés dans les **Figures 4.3** et **4.4**, respectivement. L'affinement de Rietveld a été effectué à l'aide du programme FULLPROF. Tous les pics peuvent être indexés sur une structure spinelle avec le groupe spatial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ suggérant la présence d'une phase spinelle cubique pure. Les paramètres tels que le facteur de fiabilité (χ^2), le facteur de Bragg (R_B) et le facteur cristallographique (R_F) ont été utilisés pour juger de la qualité du raffinement.

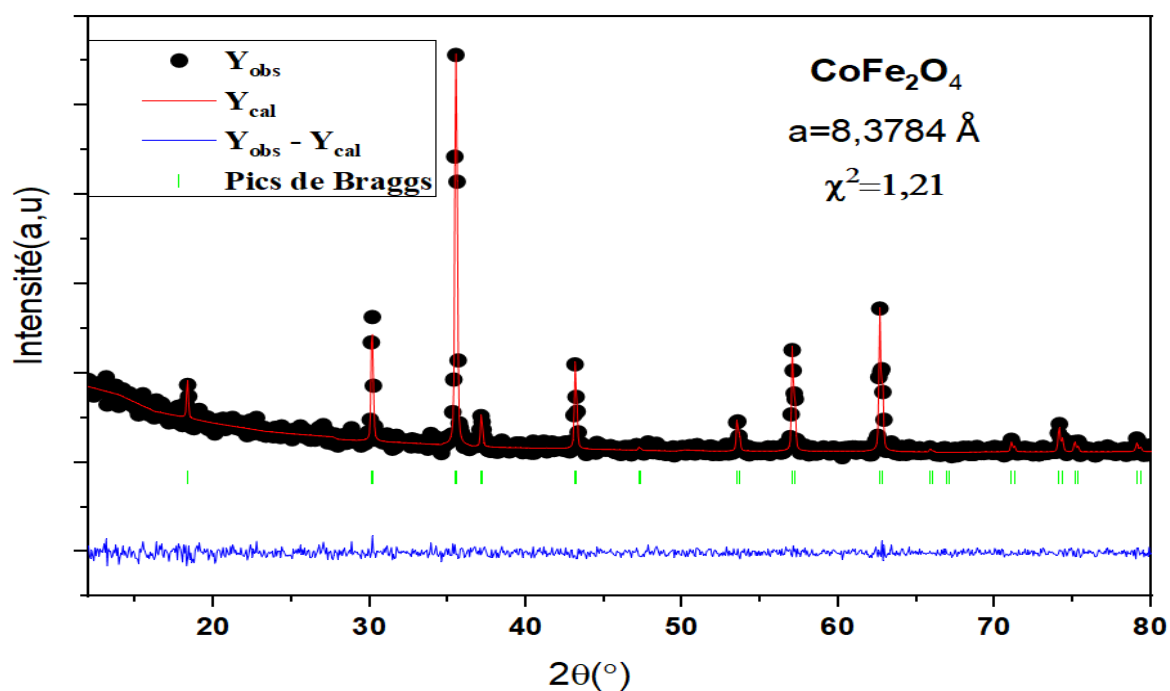


Figure 4.3- Raffinement de Rietveld de la diffraction des rayons X de la nanoparticule CoFe_2O_4

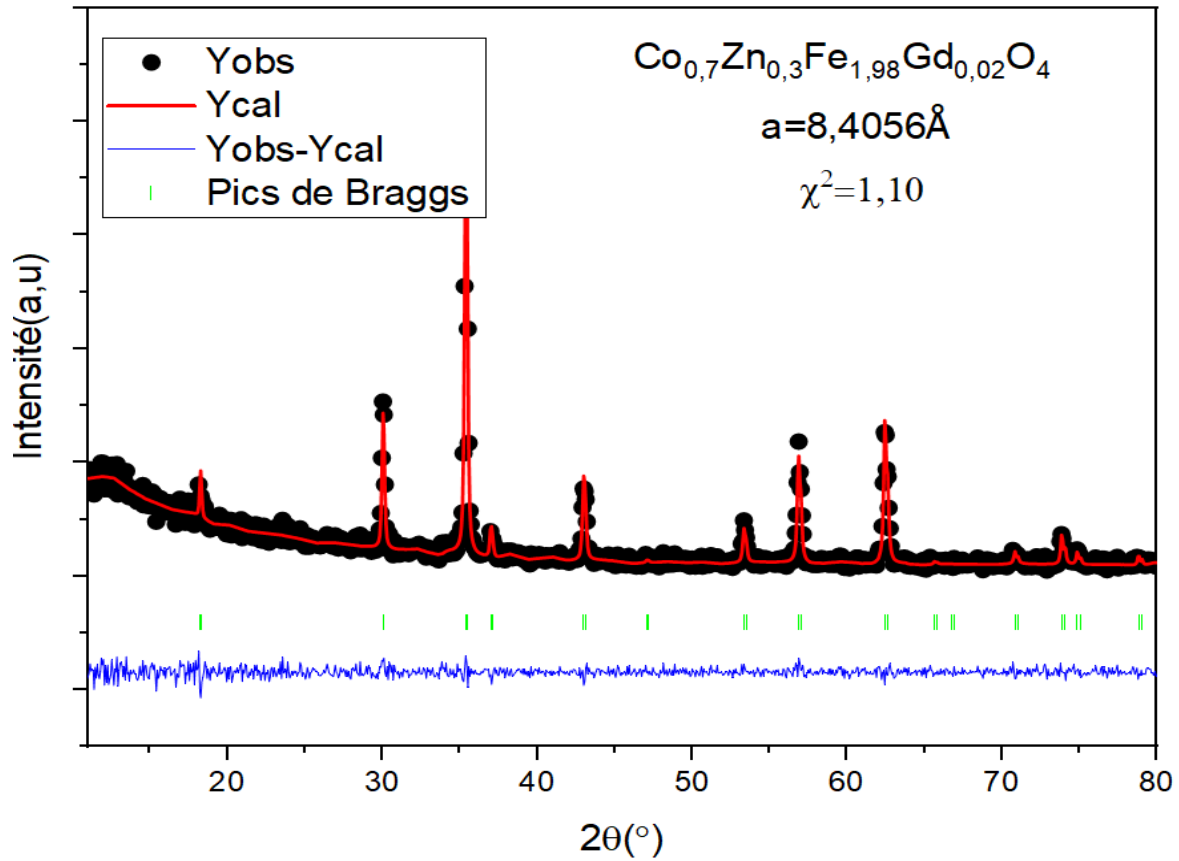


Figure 4.4- Raffinement de Rietveld de la diffraction des rayons X des nanoparticules de $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{1.98}\text{Gd}_{0.02}\text{O}_4$

Lorsque ($\chi^2 < 1$; $R_B < 5$; $R_F < 5$) un meilleur ajustement des données est obtenu. Les paramètres de maille obtenus sont de $8,3784\text{\AA}$ et $8,4056\text{\AA}$ pour CoFe_2O_4 et $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{1.98}\text{Gd}_{0.02}\text{O}_4$, respectivement. Il est clair que les valeurs des paramètres du maille augmentent avec l'introduction de Zn^{2+} et Gd^{3+} , ce qui peut être lié au remplacement des ions Fe^{3+} ($0,67\text{\AA}$) et Co^{2+} ($0,72\text{\AA}$) plus petits par rapport des ions Gd^{3+} ($0,94\text{\AA}$) et Zn^{2+} ($0,74\text{\AA}$) relativement grands. Une augmentation des valeurs des paramètres de maille a été observée dans les ferrites spinelles trouvées dans la littérature lorsque les ions plus petits sont remplacés par des ions plus grands, comme le montre **le tableau 4.1**.

La masse volumique théorique ρ_{rayonX} est déterminée en utilisant l'équation proposée par [36]. La valeur calculée de ρ_{rayonX} de $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{1.98}\text{Gd}_{0.02}\text{O}_4$ est plus élevée que celle de CoFe_2O_4 pur, ce qui peut être expliqué par l'augmentation du poids moléculaire pendant le dopage avec Gd^{3+} et Zn^{2+} . La masse moléculaire relative augmente au fur et à mesure que l'on remplace Co^{2+} par Zn^{2+} car la masse atomique de Zn^{2+} est supérieure à celle de Co^{2+} et à celle de Gd^{3+} .

Tableau 4.1 - Comparaison des paramètres structuraux de notre échantillon avec les études de la littérature

	Structure	Paramètre de maille a (Å)	Taille moyenne des cristallites D (nm)	Masse volumique théorique ρ_{PrayonX} (g/cm ³)	
Co-precipitation	CoFe ₂ O ₄	8.3784	43	5.2994	Présent travail
	Co _{0.7} Zn _{0.3} Fe _{1.98} Gd _{0.02} O ₄	8.4056	32	5.3385	
	Co _{0.7} Zn _{0.3} Fe ₂ O ₄	8.3940	13	5.3129	[2]
	CoFe ₂ O ₄	8.3737	12	5.3079	
	CoFe ₂ O ₄	8.3536	27	--	[3]
	Co _{0.7} Zn _{0.3} Fe ₂ O ₄	8.3982	54	--	
Sol-gel	Co _{0.7} Zn _{0.3} Fe ₂ O ₄	8.4108	45	5.2384	[4]
		8.4000	--	--	[5]
	Co _{0.7} Zn _{0.3} Fe ₂ O ₄	8.3781	35	--	[6]
	Co _{0.7} Zn _{0.3} Fe _{1.98} Gd _{0.025} O ₄	8.3890	32	--	

La taille moyenne des cristallites D de chaque échantillon a été déterminée en utilisant la formule de Debye-Scherrer [40]. **Le tableau 4.1** montre la taille des cristallites, il est évident d'après **le tableau 4.1** qu'avec l'introduction de Gd³⁺ et de Zn²⁺ dans la matrice de spinelle, la taille moyenne des cristallites diminue. Ceci est attribué à l'énergie de formation des liaisons Co²⁺-O²⁻ (397 kJ mol⁻¹), Zn²⁺-O²⁻ (250 kJ mol⁻¹), Fe³⁺-O²⁻ (407 kJ mol⁻¹), et Gd³⁺-O²⁻ (715 kJ mol⁻¹). Comme les ions Gd³⁺ ont des rayons ioniques plus grands que ceux du Fe, Gd³⁺-O²⁻ nécessite plus d'énergie pour former des liaisons que Fe³⁺-O²⁻ [41, 42]. De plus, il est connu que les ions de terres rares ont une limite de solubilité dans la matrice de spinelle. Il faut donc plus d'énergie pour incorporer les ions Gd³⁺ dans la matrice de spinelle. L'énergie nécessaire à cet effet est fournie au détriment de la cristallisation. Ainsi, la croissance des cristallites est interdite et la taille des cristallites est réduite [43].

Selon la littérature, la structure spinelle de la ferrite de cobalt et de zinc correspond au spinelle inverse. Cependant, à l'échelle nanométrique, une structure mixte a été observée [44, 45]. La structure présente alors un degré d'inversion qui correspond à la fraction des cations occupant les sites tétraédriques et octaédriques. Dans ce travail, l'unité de formule du composé spinelle peut être écrite comme suit : [Co _{x} Zn _{y} Fe_(1-x-y)]^A[Co_(0.7-x)Zn_(0.3-y)Fe_(0.98+x+y)Gd_{0.02}]^BO₄ pour l'échantillon dopé et [Co₈Fe_{1- δ}]_A[Fe_{1+ δ} Co_{1- δ}]_BO₄ pour l'échantillon non dopé. Pour expliquer la distribution des cations sur les deux sites, seules des considérations électrostatiques et

thermodynamiques peuvent être prises en compte. Le degré d'inversion de la structure spinelle est donc influencé par le rayon des ions entrant dans la composition, et par leur configuration électronique. Dans notre travail, le spectre DRX a été utilisé pour obtenir la distribution cationique, selon la méthode proposée par Bertaut et al [46].

Dans cette méthode, les rapports d'intensité observés de quelques paires sont comparés selon l'expression suivante avec ceux des rapports d'intensité calculés :

$$\frac{I_{hkl}^{Obs}}{I_{h'k'l'}^{Obs}} \propto \frac{I_{hkl}^{Cal}}{I_{h'k'l'}^{Cal}} \quad (4.1)$$

Où I_{hkl}^{Cal} et I_{hkl}^{Obs} sont les intensités observées et calculées pour la réflexion (hkl), respectivement. Dans cette étude, nous avons pris les réflexions (220), (400) et (440) pour calculer le rapport d'intensité car les rapports d'intensité des plans I_{220}/I_{400} et I_{220}/I_{440} sont considérés comme sensibles pour la distribution des cations [4].

L'intensité des rayons X pour différents plans (I_{hkl}) pour l'échantillon de poudre est calculée en utilisant la formule suivante [47]:

$$I_{hkl} = |F|_{hkl}^2 P L_p \quad (4.2)$$

Où L_p est le facteur de polarisation de Lorentz, P est le facteur de multiplicité et F est le facteur de structure. Le facteur L_p a été calculé à l'aide de la formule suivante [48] :

$$L_p = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin^2(\theta) \cos(\theta)} \quad (4.3)$$

Un algorithme informatique a été utilisé pour calculer théoriquement les rapports d'intensité à l'aide de l'équation (4.1) tandis qu'ils ont été comparés aux rapports d'intensité expérimentaux observés dans les données DRX. La validité de la distribution des cations est jugée par les rapports pour lesquels la plus petite différence entre les valeurs calculées et observées est acceptée et aussi la validité de la distribution des cations proposée peut être examinée en calculant la constante de réseau théorique en utilisant la relation [43] :

$$a_{th} = \frac{8}{3\sqrt{3}} ((r_A + R_o) + \sqrt{3}(r_B + R_o)) \quad (4.4)$$

Où R_o est le rayon de l'ion oxygène ($R_o = 1.32$), et r_A et r_B sont les rayons des sites tétraédriques et octaédriques, respectivement, qui peuvent être calculés à l'aide des équations suivantes:

$$r_A = x r_{Co^{2+}} + y r_{Zn^{2+}} + (1 - x - y) r_{Fe^{3+}}$$

$$r_B = \frac{1}{2} ((0.7 - x) r_{Co^{2+}} + (0.3 - y) r_{Zn^{2+}} + (0.98 + x + y) r_{Fe^{3+}} + 0.02 r_{Gd^{3+}})$$

où $r_{Fe^{3+}}$, $r_{Zn^{2+}}$, $r_{Co^{2+}}$, et $r_{Gd^{3+}}$, sont les rayons des ions Fe^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} et Gd^{3+} respectivement.

Les distributions de cations obtenues dans ce travail sont listées dans le **tableau 4.2**. Il est évident que le dopage par Gd^{3+} au site octaédrique déplace une quantité de Fe^{3+} du site tétraédrique vers le site octaédrique. Afin de relaxer la contrainte dans le système, une petite quantité de Co^{2+} s'est déplacée vers le site tétraédrique et une quantité de Zn^{2+} a émigré du site octaédrique vers le site tétraédrique. La valeur du paramètre théorique du maille a_{th} ainsi que le rayon du site octaédrique r_B et le rayon du site tétraédrique r_A ont été calculés.

Le **tableau 4.2** montre clairement que la valeur de a_{th} est en accord avec le paramètre de maille expérimental a_{exp} , ce qui indique la précision de la distribution des cations proposée.

Tableau 4.2 - Distribution des cations de $CoFe_2O_4$ et $Co_{0.7}Zn_{0.3}Fe_{1.98}Gd_{0.02}O_4$

$a_{exp}(\text{\AA})$	$a_{th}(\text{\AA})$	$r_A(\text{\AA})$	$r_B(\text{\AA})$	$u(\overline{43}m)(\text{\AA})$	Cation distribution	
					Site A	Site B
8.3784	8.4781	0.6700	0.7400	0.3871	Fe	Co Fe
8.4056	8.4734	0.6824	0.7015	0.3875	$Zn_{0.116} Co_{0.061} Fe_{0.823}$	$Zn_{0.184} Co_{0.639} Fe_{1.157} Gd_{0.02}$

La distinction entre les expansions des sites octaédriques et tétraédriques est définie par un paramètre appelé paramètre d'oxygène (u). Idéalement, les deux sous-réseaux de spinelle se dilatent dans la même proportion et $u = 0.375$. Dans le présent travail, le paramètre d'oxygène (u) est calculé par la formule suivante :

$$u(\overline{43}m) = \frac{(r_A + R_o)}{a_{exp}\sqrt{3}} + \frac{1}{4} \quad (4.5)$$

Où r_A est le rayon ionique du site A, et R_O est le rayon ionique de l'ion oxygène. Comme le montre le **tableau 4.2**, la valeur calculée pour l'échantillon dopé est supérieure à celle de l'échantillon non dopé. Cela montre qu'il y a une expansion dans le réseau de spinelle due au déplacement de l'ion oxygène de la position idéale le long de la diagonale du corps du réseau cubique en raison de l'effet du dopage [43].

4.3.2 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier(FTIR)

Afin de détecter les liaisons chimiques présentes dans les échantillons et de confirmer la formation de la phase ferrite spinelle, une analyse par spectroscopie infrarouge a été réalisée à température ambiante pour les deux échantillons dans la gamme 350-1400 cm^{-1} .

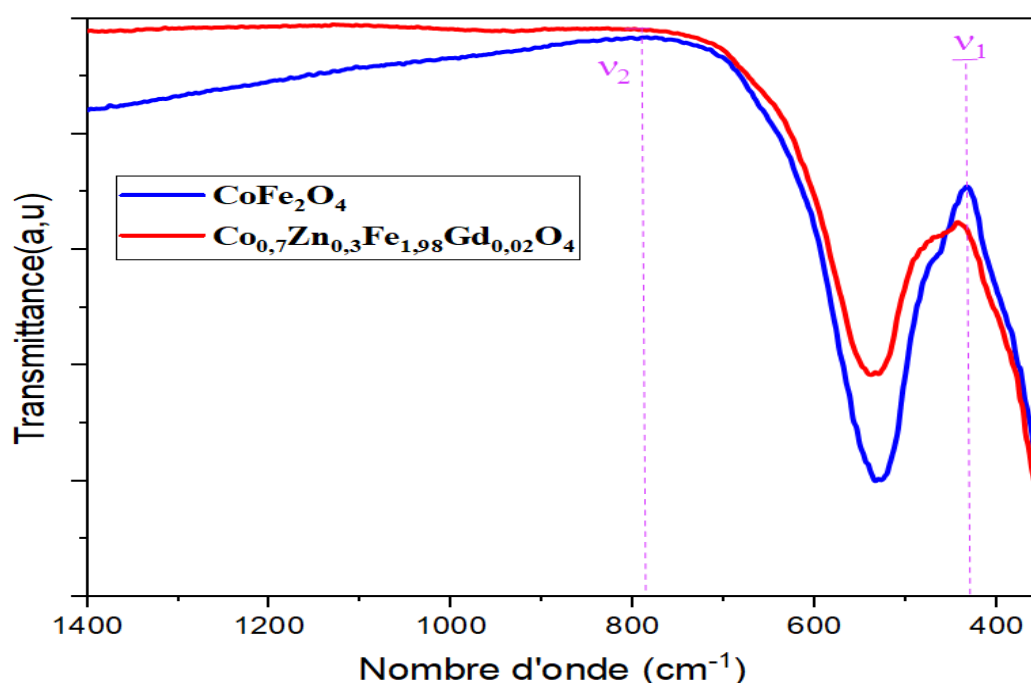


Figure4.5- Spectres FTIR des échantillons $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{1.98}\text{Gd}_{0.02}\text{O}_4$ et CoFe_2O_4

Les spectres FTIR de CoFe_2O_4 et $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{1.98}\text{Gd}_{0.02}\text{O}_4$ sont présentés dans la **figure 4.5**. Il est évident d'après la **figure4.5** que les spectres des deux échantillons montrent les deux bandes attendues dans une structure spinelle, v_1 observée dans la gamme 400-500 cm^{-1} et v_2 observée dans la gamme 750-850 cm^{-1} . Les positions des bandes des échantillons sont indiquées dans le **tableau 4.3**. La première bande dans la gamme de 750-850 cm^{-1} correspond aux vibrations d'étirement du métal au niveau du site tétraédrique. Alors que la seconde bande autour de 400-500 cm^{-1} est attribuée à la vibration du métal au niveau du site octaédrique [49].

Il est clair d'après les valeurs rapportées dans **le tableau 4.3** que la fréquence de vibration change avec le dopage de Zn^{2+} et de Gd^{3+} . Ce changement est dû à la variation de la longueur des liaisons dans les deux sites octaédriques et tétraédriques en raison de la distribution cationique de Co^{2+} , Zn^{2+} et Fe^{3+} dans ces sites. La même observation a été faite dans le cas de la ferrite Co-Mg dopée par Gd^{3+} [43]. Un changement considérable dans l'intensité des pics des échantillons dopés a été observé, ce qui peut être expliqué par la polarisation chimique des liaisons chimiques internes pour la structure spinelle qui est grandement améliorée par l'élément de dopage car des liaisons chimiques $\text{Gd}^{3+}\text{-O}^{2-}$ ont pu être formées [12].

Tableau 4.3 - Bandes vibrantes IR détectées dans nos échantillons

	$\nu_1(\text{cm}^{-1})$	$\nu_2(\text{cm}^{-1})$
CoFe_2O_4	430.05	784.41
$\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{1.98}\text{Gd}_{0.02}\text{O}_4$	443.09	797.43

4.3.3 Étude morphologique par microscopie électronique à balayage

Pour avoir un aperçu de la morphologie de la surface des nanoparticules, les échantillons ont été analysés par le microscopie électronique à balayage. **La figure 4.6** montre les images MEB de deux échantillons. On peut voir que les particules de CoFe_2O_4 et $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{1.98}\text{Gd}_{0.02}\text{O}_4$ sont sphériques, agglomérées et de taille nanométrique. Cette légère agglomération des nanoparticules de ferrite est généralement attribuable à une énergie de surface élevée et à une interaction magnéto-statique [43].

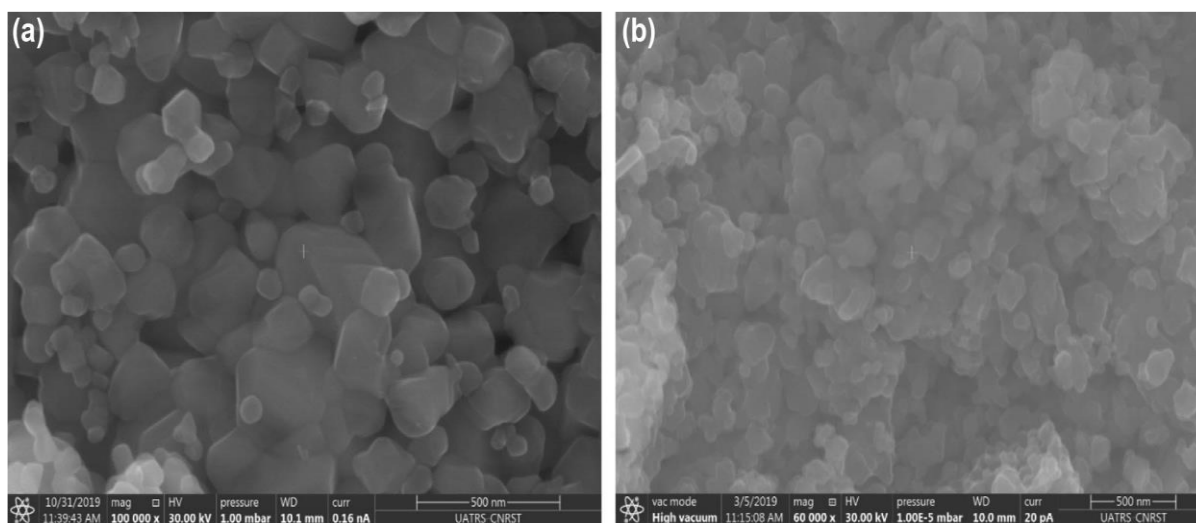
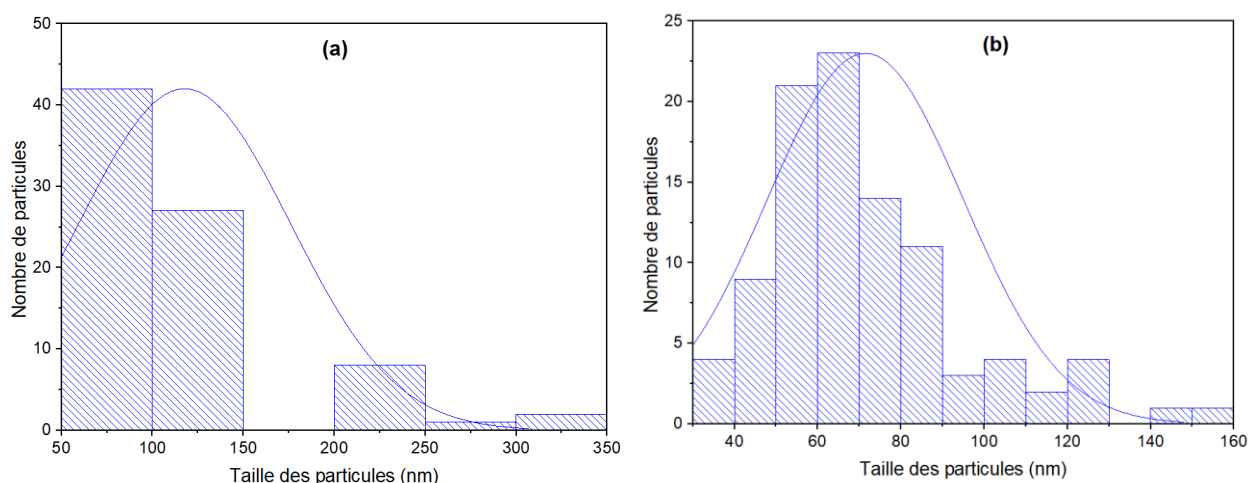


Figure 4.6- Images de microscopie électronique à balayage (MEB) de (a) CoFe_2O_4 , (b) $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{1.98}\text{Gd}_{0.02}\text{O}_4$

La distribution de la taille des particules a été analysée à l'aide du logiciel ImageJ, comme le montre **la figure 4.7**. La taille estimée des particules est comprise entre 50 et 150 nm pour l'échantillon CoFe_2O_4 et entre 40 et 90 nm pour l'échantillon $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{1.98}\text{Gd}_{0.02}\text{O}_4$. Une



nette différence a été observée entre les échantillons non dopés et dopés. Ceci est dû au dopage des ions Zn^{2+} et Gd^{3+} diminue la taille des grains. Cette observation est en bon accord avec la réduction de taille observée dans l'analyse DRX discutée précédemment.

Figure 4.7-Distribution de la taille des particules de **(a)** CoFe_2O_4 , **(b)** $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{1.98}\text{Gd}_{0.02}\text{O}_4$

La composition élémentaire des nanomatériaux $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{1.98}\text{Gd}_{0.02}\text{O}_4$ préparés a été étudiée par EDS et la cartographie élémentaire est présentée dans **la Figure 4.8**. Le spectre EDS et la cartographie élémentaire confirment la présence de Co, Zn, Gd, Fe et O dans les nanoparticules synthétisées et aucune autre impureté traçable n'est trouvée dans la limite de résolution de l'EDS. Le pourcentage de composition théorique de l'élément a été calculé à l'aide de la formule suivante :

$$x\% = z \frac{M}{M_T} \times 100$$

Où M est la masse molaire de l'élément, M_T est la masse molaire totale et z désigne le nombre d'éléments, Le pourcentage de composition théorique et expérimental de l'élément du composé est présenté dans **la figure 4.8**. Le pourcentage expérimental de l'élément est en accord avec les valeurs théoriques. En fait, la structure cristalline a montré une composition chimique homogène.

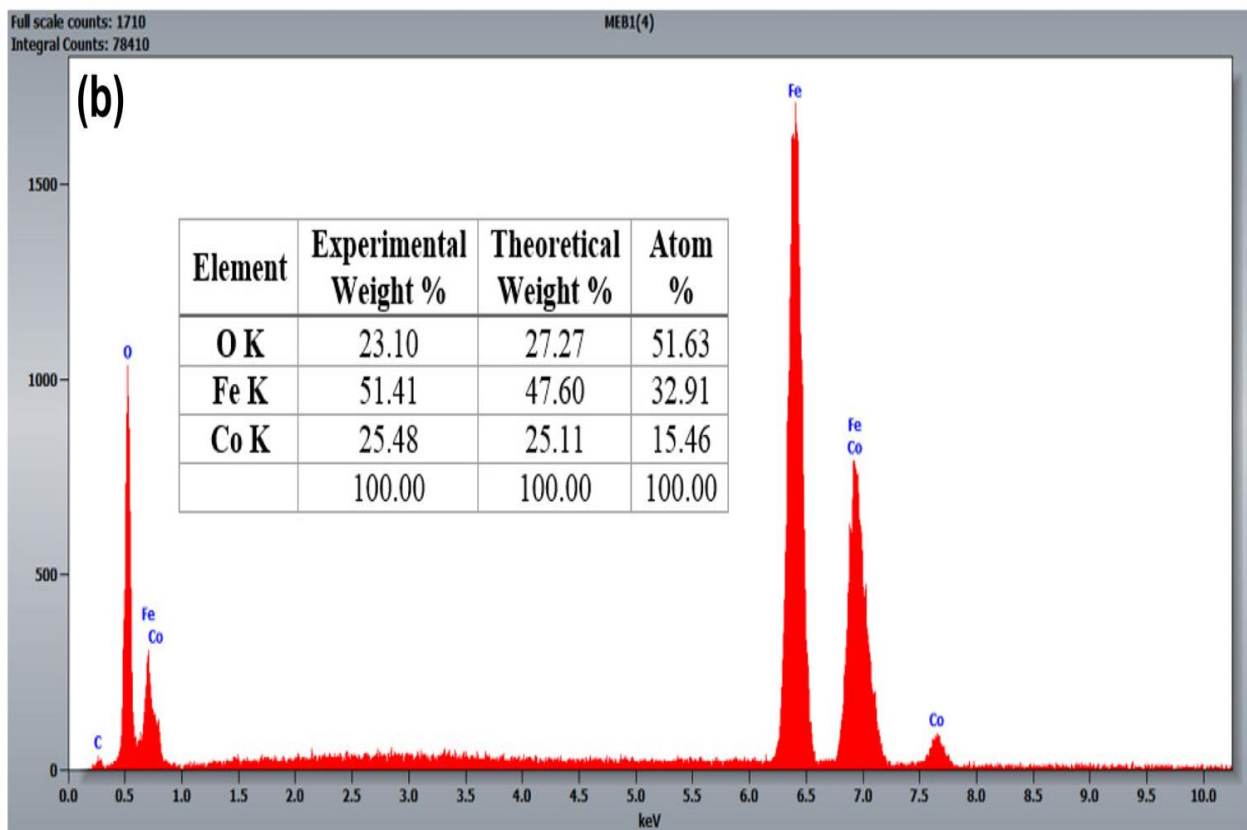
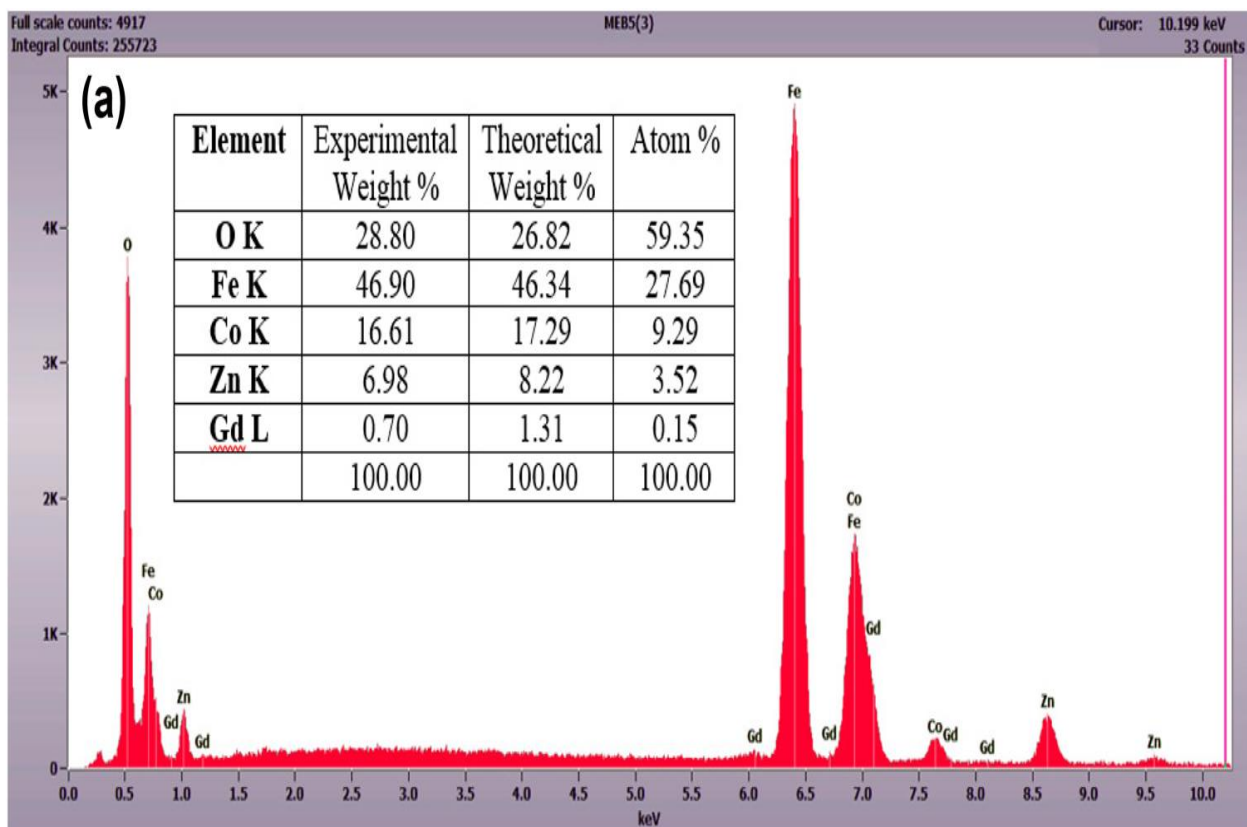


Figure 4.8- Analyse EDX d'un (a) $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{1.98}\text{Gd}_{0.02}\text{O}_4$, (b) CoFe_2O_4

4.3.4 Etude des propriétés magnétiques

La figure 4.9 montre le cycle d'hystérésis (M-H) des échantillons CoFe_2O_4 et $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$. L'aimantation de saturation M_s a été déterminée en ajustant les données à haut champ ($1/H \rightarrow 0$) des données à haut champ de la fonction suivante [40] :

$$M = M_s \left(1 - \frac{\alpha}{H} \right) \quad (4.6)$$

Où α est une constante d'ajustement, et H est le champ magnétique appliqué. Les paramètres magnétiques, dont l'aimantation de saturation (M_s), le champ coercitif (H_c) et l'aimantation de rémanence (M_r), ont été extraits des cycles d'hystérésis et sont résumés dans le tableau 4.4.

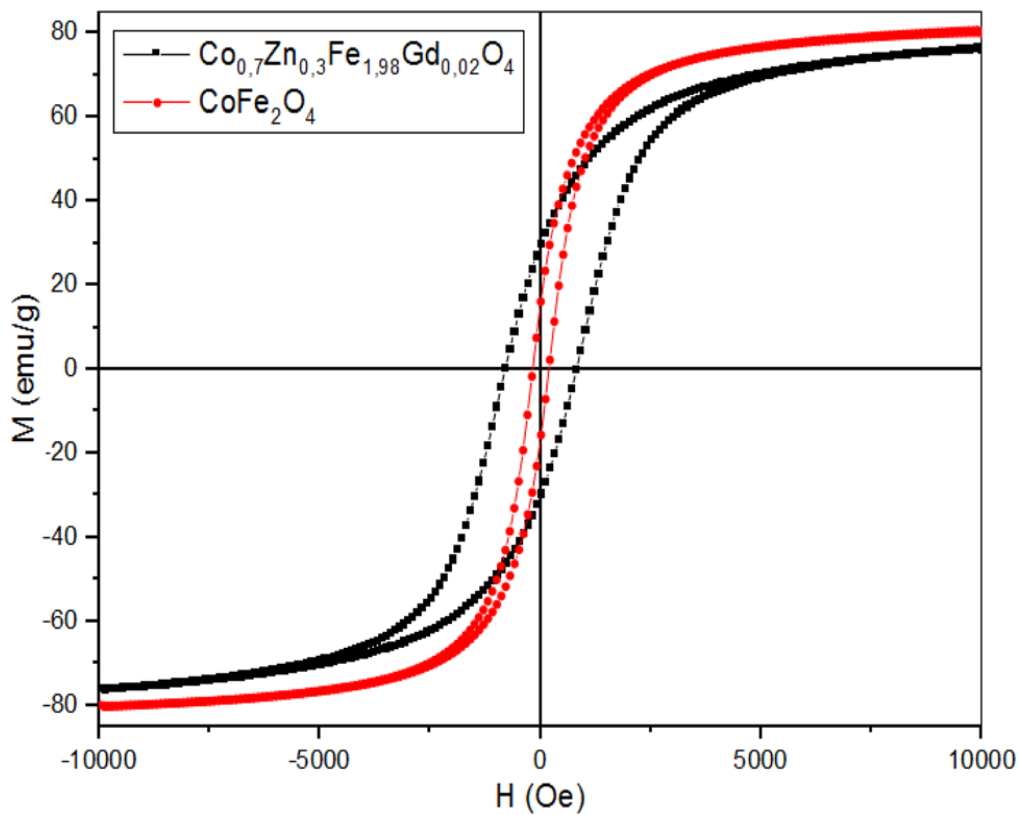


Figure 4.9 - Cycles d'hystérésis des échantillons CoFe_2O_4 et $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$

Tableau 4.4- Propriétés magnétiques obtenues par des mesures magnétiques

	$M_s(\text{emu g}^{-1})$	$M_r(\text{emu g}^{-1})$	$H_c(\text{Oe})$	$T_{\text{Curie}}(\text{K})$	M_r/M_s	n_B (obs)(μ_B)	n_B (cal)(μ_B)	$K \times 10^5$ (erg/cm^3)
CoFe_2O_4	85,9782	15,71	181,8141	664	0,182	3,66	3	1,628
$\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{1,98}\text{Gd}_{0,02}\text{O}_4$	84,5590	29,8845	817,1828	834	0,353	3,61	3,54	7,197

Il apparaît clairement dans le tableau qu'il y a une diminution des valeurs de M_s de 85.9782 à 84.5590 emu/g avec le dopage de Gd^{3+} et Zn^{2+} . Il est connu que la substitution des terres rares a un effet significatif sur les propriétés magnétiques des ferrites spinelles. Dans la littérature, il existe deux points de vue opposés. Premièrement, les chercheurs montrent que la substitution par des terres rares augmente la magnétisation des ferrites de spinelle. En raison des électrons 4f localisés des terres rares, leurs moments magnétiques sont généralement plus élevés que ceux des ions fer [43, 50, 51]. Un autre point de vue montre que la substitution des terres rares diminue l'aimantation des ferrites de spinelle. En raison de la substitution des ions de terres rares aux ions Fe^{3+} dans le site octaédrique, l'interaction $TR^{3+}-O-Fe^{3+}$ et l'interaction $TR^{3+}-O-TR^{3+}$ dans les ferrites spinelles substituées par des terres rares sont beaucoup plus faibles que l'interaction $Fe^{3+}-O-Fe^{3+}$. Pawar et al. [17] ont découvert qu'en dopant Gd^{3+} dans la matrice de $Co_{0.7}Zn_{0.3}Gd_xFe_{(1-x)}O_4$ avec ($x=0.0-0.1$), l'aimantation à saturation augmente de 52 à 69 emu.g⁻¹. Contrairement à ces résultats, Mugutkar et al. [52] ont trouvé que pour la même matrice avec la même méthode de préparation, l'aimantation à saturation a diminué de 65 à 35 emu.g⁻¹, ce qui indique que les conditions et la méthode de synthèse ont un rôle important sur les propriétés magnétiques. Il faut noter que les valeurs de M_s , H_c et M_r trouvées par Mugutkar et al. et Pawar et al. sont faibles et comparables à celles de nos résultats, ce qui explique pourquoi la méthode de coprécipitation est une excellente méthode pour améliorer les propriétés magnétiques des nanoparticules de spinelle. D'autre part, la valeur M_s trouvée dans ce travail pour les deux échantillons est supérieure à la M_s de la ferrite de cobalt massif (80 emu.g⁻¹) [53].

Comme les propriétés magnétiques dépendent de la distribution cationique, il est intéressant de noter que dans la ferrite de cobalt non dopée, les ions Fe^{3+} occupent à la fois les sites tétraédriques et octaédriques, tandis que les ions Co^{2+} occupent les sites octaédriques. Le dopage avec des ions Gd^{3+} ayant un grand rayon ionique sur les sites octaédriques peut conduire à un changement dans la distribution cationique, comme discuté précédemment. Il est donc possible que les ions Co^{2+} présents sur le site octaédrique soient partiellement transférés sur le site tétraédrique et qu'une quantité égale d'ions Fe^{3+} puisse migrer du site tétraédrique au site octaédrique, le même processus se produisant pour les ions Zn^{2+} . La fraction des cations Co^{2+} sur les sites octaédriques diminue, ce qui affecte les propriétés magnétiques des ferrites substituées des terres rares (TR) en réduisant l'anisotropie des ions Co^{2+} présents dans le réseau cristallin. Dans ce cas, il est nécessaire de considérer l'interaction d'échange entre les deux sous-réseaux appelée interaction de super-échange. En effet,

l'échange entre les deux sous-réseaux se fait par l'intermédiaire des électrons des ions O^{2-} , qui sont paramagnétiques. Cette notion a été introduite par Kramers [54]. L'amplitude du couplage dépend de la distance entre les ions et de l'angle formé par le couplage M_1-O-M_2 (interaction la plus forte pour un angle de 180°) et de la distance entre les ions O^{2-} et les ions magnétiques. En général, pour les ferrites spinelles, les distances interioniques entre le cation et l'anion et entre les cations ainsi que les angles de liaison entre le cation et le cation-anion ont été calculés en utilisant les équations présentées dans le **Tableau 4.5**.

Tableau 4.5 - Expressions pour déterminer les distances cation-cation et cation-anion, et les angles de liaison.

Me – Me	Me – O	Angles de liaisons
$b = \frac{\sqrt{2}}{4} a$	$p = a \left(\frac{5}{8} - u(\bar{4}3m) \right)$	$\theta_1 = \cos^{-1} \left(\frac{p^2 + q^2 - c^2}{2pq} \right)$
$c = \frac{\sqrt{11}}{8} a$	$q = a\sqrt{3} \left(u(\bar{4}3m) - \frac{1}{4} \right)$	$\theta_2 = \cos^{-1} \left(\frac{p^2 + r^2 - e^2}{2pr} \right)$
$d = \frac{\sqrt{3}}{4} a$	$r = a\sqrt{11} \left(u(\bar{4}3m) - \frac{1}{4} \right)$	$\theta_3 = \cos^{-1} \left(\frac{2p^2 - b^2}{2p^2} \right)$
$e = \frac{3\sqrt{3}}{8} a$	$s = a\sqrt{3} \left(\frac{u(\bar{4}3m)}{3} + \frac{1}{8} \right)$	$\theta_4 = \cos^{-1} \left(\frac{p^2 + s^2 - f^2}{2ps} \right)$
$f = \frac{\sqrt{6}}{4} a$		$\theta_5 = \cos^{-1} \left(\frac{r^2 + q^2 - d^2}{2rq} \right)$

Il ressort des **tableaux 4.6** et **4.7** que la valeur de la distance interatomique cation-cation b , c , d , e , f , q , r et s augmente avec le dopage Zn^{2+} et Gd^{3+} , tandis que la distance p diminue. L'augmentation de ces distances (e , c et r) est probablement attribuée à la distribution des ions Co^{2+} et Zn^{2+} dans les sites octaédriques et tétraédriques. De plus, l'occupation de Gd^{3+} sur le site octaédrique augmente la distance interatomique (b , f et s) entre les cations sur le site octaédrique. La distance d augmente en raison de l'occupation des ions Zn^{2+} , Co^{2+} et Fe^{3+} sur le site tétraédrique. Seule la distance p entre les sites octaédrique et tétraédrique diminue, ce qui est probablement dû à l'amélioration de l'occupation des ions $TR^{3+}-O-Fe^{3+}$, $TR^{3+}-O-Co^{2+}$, $Fe^{3+}-O-Fe^{3+}$, $Fe^{3+}-O-Co^{2+}$ et $Co^{2+}-O-Co^{2+}$ Interactions entre les deux sous-réseaux octaédriques et tétraédriques. D'autre part, les angles θ_1 , θ_2 et θ_5 diminuent, tandis que θ_3 et θ_4 augmentent lors du dopage avec Zn^{2+} et Gd^{3+} . La diminution observée de θ_1 , θ_2 et θ_5 suggère l'affaiblissement des interactions A-B et A-A, tandis que l'augmentation de θ_3 et θ_4 indique le

renforcement de l'interaction B-B dans le système. Généralement, dans les ferrites spinelles, l'augmentation de A-B (angles θ_1 et θ_2) améliore l'interaction de super-échange [55, 56]. Mais dans notre cas, c'est le contraire qui a été observé, en raison de la présence de l'ion non magnétique (Zn^{2+}). De plus, la diminution de l'aimantation à saturation peut être attribuée à l'affaiblissement des interactions d'échange entre les sous-réseaux de la matrice spinelle. Gd^{3+} est un élément de terre rare ayant des électrons 4f avec un moment orbital nul, les électrons Gd^{3+} sont mis hors du champ cristallin par les électrons 5d et 6s, pour cette raison ils ne peuvent pas avoir de fortes interactions magnétiques avec les cations voisins [57]. Il en résulte une diminution des interactions d'antiferromagnétiques entre Fe^{3+} - Fe^{3+} ce qui affaiblit le caractère anisotrope. Au fur et à mesure que les ions TR sont incorporés dans le réseau de la ferrite de cobalt, le nombre de liaisons magnétiques entre les cations tétraédriques et octaédriques diminue. Les interactions TR^{3+} - Fe^{3+} (couplage 4f-3d) et TR^{3+} - TR^{3+} (couplage électronique indirect 4f-5d-4f) existent mais elles sont assez faibles [58].

Tableau 4.6 - Les distances inter-ioniques calculées entre cation-anion (Me-O) et cation-cation (Me-Me) de l'échantillon $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{1.98}\text{Gd}_{0.02}\text{O}_4$ et CoFe_2O_4

Paramètres	b(Å)	c(Å)	d(Å)	e(Å)	f(Å)	p(Å)	q(Å)	r(Å)	s(Å)
CoFe_2O_4	2.9622	3.4735	3.6279	5.4419	5.1307	1.9932	1.9895	3.8097	3.6864
$\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{1.98}\text{Gd}_{0.02}\text{O}_4$	2.9718	3.4847	3.6797	5.4595	5.1473	1.9858	2.0200	3.8681	3.7064

Tableau 4.7 - L'angle de liaison calculé de l'échantillon $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{1.98}\text{Gd}_{0.02}\text{O}_4$ et CoFe_2O_4

Paramètres	$\theta_1(^{\circ})$	$\theta_2(^{\circ})$	$\theta_3(^{\circ})$	$\theta_4(^{\circ})$	$\theta_5(^{\circ})$
CoFe_2O_4	121.4135	137.1124	95.9874	126.5946	69.4940
$\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{1.98}\text{Gd}_{0.02}\text{O}_4$	120.8956	135.2028	96.8799	126.7799	68.2330

Une autre explication de la diminution de M_s peut être associée à la diminution de la taille des particules pendant le dopage. Théoriquement, une amélioration des propriétés magnétiques peut être attendue car le moment magnétique de Gd^{3+} sur les sites octaédriques est plus grand que celui de Fe^{3+} . Elle peut également être attribuée à la faible migration des ions Co^{2+} des sites octaédriques vers les sites tétraédriques dont le moment magnétique est couplé de manière antiparallèle aux ions Gd^{3+} dans le réseau du spinelle. Ainsi, lorsqu'il est dopé avec des ions Gd^{3+} , le moment magnétique global augmente. Néanmoins, en raison de la réduction de la taille des particules de l'échantillon dopé par rapport à l'échantillon non dopé, un phénomène inverse a été constaté dans notre travail. Ce comportement est très probablement dû à des

effets de surface. Il est à noter que la taille des cristallites de CoFe_2O_4 est de 43 nm et celle de $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{1.98}\text{Gd}_{0.02}\text{O}_4$ de 32 nm. Dans la littérature, il est rapporté que lorsque la taille des cristallites diminue, l'aimantation à saturation diminue. Ceci est attribué à l'effet de surface des nanoparticules magnétiques, dû à la petite taille des cristallites. Cet effet de surface peut provoquer une couche magnétique morte due à un désordre de spin de surface ou à un spin incliné [59, 60].

Les moments magnétiques des ions sur les sites tétraédrique (A) et octaédrique (B) sont alignés de manière antiparallèle et leurs spins ont une structure colinéaire. Selon le modèle de ferrimagnétisme à deux sous-réseaux de Néel, le moment magnétique théorique $n_B(\text{cal})$ par unité de formule en μ_B , est donné comme suit :

$$n_B(\text{cal}) = M_B - M_A \quad (4.7)$$

Le moment magnétique $n_B(\text{obs})$ par unité de formule en μ_B (magnétron de Bohr) a été calculé à partir de :

$$n_B(\text{obs}) = \frac{M \times M_s}{5585} \quad (4.8)$$

Où M est le poids moléculaire de l'échantillon et M_s est la magnétisation de saturation. Selon la distribution cationique, le moment magnétique théorique $n_B(\text{cal})$ utilisant les moments magnétiques des cations Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} et Gd^{3+} sont, respectivement, $3\mu_B$, $0\mu_B$, $5\mu_B$ et $7\mu_B$. Les valeurs calculées $n_B(\text{cal})$ ainsi que les valeurs observées $n_B(\text{obs})$ sont indiquées dans le tableau 4. Il est clair qu'il existe une différence entre les deux moments $n_B(\text{cal})$ et $n_B(\text{obs})$ pour les deux échantillons. Cette différence significative entre les valeurs des moments magnétiques expérimental et théorique suggère que certaines composantes magnétiques non colinéaires coexistent avec celles qui sont ordonnées lorsque le moment théorique est supérieur au moment expérimental [39, 61, 62]. Mais dans notre travail, le moment expérimental est plus grand que le moment théorique. Il est évident que le moment magnétique net $n_B(\text{cal})$ provient de la distribution des cations dans les sous-réseaux A et B. Cependant, la situation réelle est compliquée. De plus, dans les ferrites ferrimagnétiques de spinelle, les moments magnétiques nets sont grandement affectés par l'interaction d'échange entre les cations dans les sites A et B, en particulier la forte interaction négative $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$. La faible valeur de $n_B(\text{cal})$ est donc obtenue sans tenir compte de l'interaction d'échange.

La constante d'anisotropie effective (K) des échantillons peut être calculée à l'aide de l'équation [63] :

$$H_c = \frac{K_{eff} \times 0.96}{M_s} \quad (4.9)$$

Où H_c est la coercivité et M_s est l'aimantation à saturation. Comme le montre le **tableau 4.4**, la valeur de H_c augmente avec le dopage. Cette augmentation est liée à la constante d'anisotropie élevée (K) dans la matrice de spinelle. Les valeurs déterminées de K sont 1,628 et 7,197 (erg cm⁻³) 10^5 pour CoFe_2O_4 et $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{1.98}\text{Gd}_{0.02}\text{O}_4$, respectivement. Il est clair que la valeur de K_1 est augmentée avec le dopage de Zn^{2+} et de Gd^{3+} . La forte anisotropie magnéto-cristalline des nanoparticules de $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{1.98}\text{Gd}_{0.02}\text{O}_4$ est due aux forts couplages L-S sur les sites cationiques Co^{2+} , il est connu que l'ion Co^{2+} a un effet sur l'anisotropie magnétocristalline quand il est occupé sur le site octaédrique [64], parce que les cations Co^{2+} ont des champs de ligands à haut spin et possèdent sept électrons d, dont trois sont non appariés. L'augmentation observée de la valeur H_c est due à l'augmentation de la concentration des ions contribuant à l'anisotropie magnétocristalline au niveau du site octaédrique [65]. Malgré le fait qu'un ion Gd^{3+} a un moment angulaire orbital nul, plusieurs chercheurs ont observé que les ions Gd^{3+} contribuent à l'anisotropie magnétique [43, 66, 67]. Ici, nous suggérons également que les ions Gd^{3+} contribuent à l'anisotropie du spinelle. De plus, il est bien connu que la coercivité est inversement proportionnelle à la taille des grains. Les grains plus gros assurent un moindre d'épinglage des parois du domaine en raison de la fraction volumique plus faible des joints de grains [68, 69]. L'amélioration progressive de H_c avec Gd peut être attribuée à la diminution de la taille des grains.

Le rapport de rectangularité (M_r/M_s) a également été calculé pour être de 0,182 et 0,353 pour CoFe_2O_4 et $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{1.98}\text{Gd}_{0.02}\text{O}_4$, respectivement. Si la valeur du rapport de rectangularité (M_r/M_s) est supérieure à 0.5, le matériau présente un seul domaine magnétique. D'autre part, si le rapport de rectangularité (M_r/M_s) est inférieur à 0.5, le matériau possède plusieurs domaines magnétiques [70]. La valeur obtenue est inférieure à la valeur de 0.5, ce qui indique que le matériau possède des domaines magnétiques multiples.

La magnétisation M de deux échantillons a été mesurée en faisant varier la température T de 25 à 600K, comme le montre la **figure 4.10**. Pour l'échantillon non dopé, on note que M augmente lentement avec l'augmentation de T .

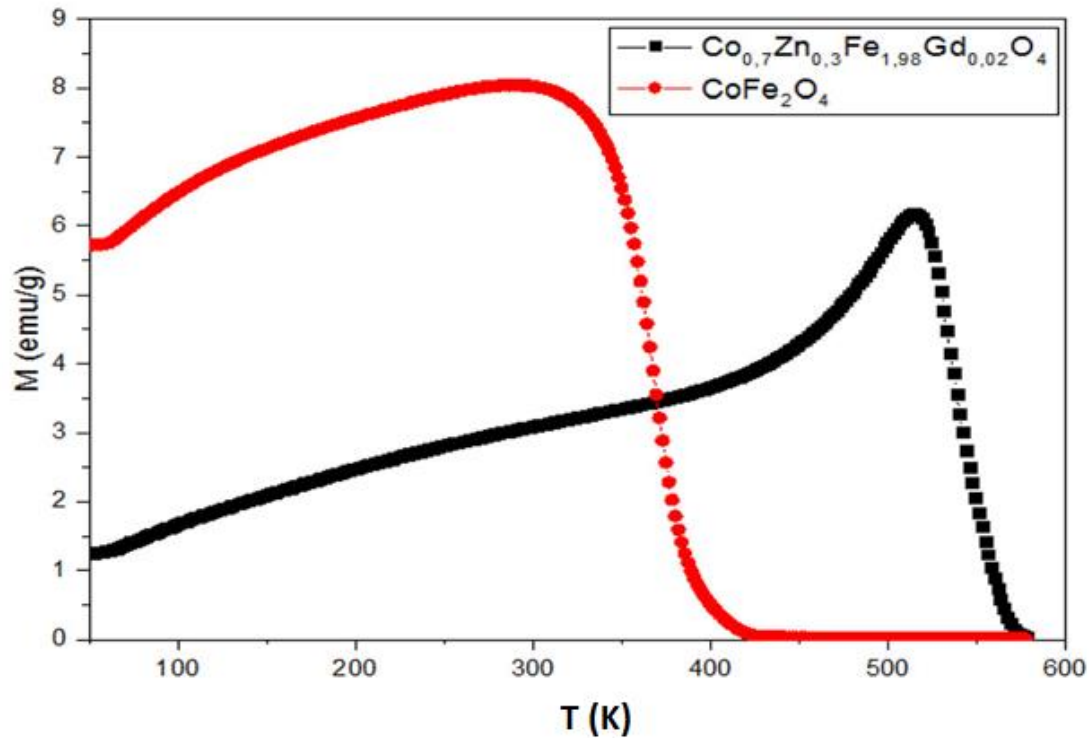


Figure 4.10 - Magnétisation en fonction de la température de $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{1.98}\text{Gd}_{0.02}\text{O}_4$ et CoFe_2O_4

Lorsque la température atteint la valeur de 581 K, la valeur de l'aimantation diminue soudainement jusqu'à zéro à une température critique. Celle-ci est connue sous le nom de température de Curie T_c et sa valeur est $T_c = 664$ K. On peut également observer que l'échantillon présente un pic très étroit juste en dessous de la température de Curie T_c . Ce phénomène est connu sous le nom d'effet Hopkinson, et le maximum immédiatement inférieur à T_c est connu sous le nom de pic Hopkinson. L'apparition d'une magnétisation maximale au voisinage de la température de Curie dans un champ magnétique fixe est une caractéristique bien connue des courbes thermomagnétiques. L'explication possible de l'effet Hopkinson est basée sur le mécanisme de courbure de la paroi du domaine et de pincement de la paroi, où l'explication se limite au mouvement de la paroi du domaine. Pendant le chauffage, la mobilité de la paroi du domaine augmente et, par conséquent, la magnétisation à un champ plus faible qui détermine la perméabilité magnétique augmente également [67, 71]. La valeur de la température de Curie pour l'échantillon dopé est $T_c = 834$ K, il est évident que la valeur de la température de Curie est améliorée de 30% par le dopage. Il convient de noter que certaines des valeurs de T_c rapportées dans la littérature comprennent : 699 K [58], 823 K [72], 637 K [73], 470 K [74] et 713 K [64]. La valeur de T_c obtenue dans ce travail est plus élevée que les valeurs rapportées par d'autres chercheurs.

4.4 Conclusion

Dans ce travail, la méthode de coprécipitation s'est avérée être économique et efficace pour la synthèse de nanoparticules de $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_4$ ($x = 0.02$). Les spectres DRX montrent une formation monophasée avec une grande pureté à 900°C et la technique d'affinement de Rietveld a confirmé la formation d'une structure spinelle cubique avec un groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}m$ en plus d'une augmentation du paramètre de maille " a ". La distribution cationique proposée montre que Gd^{3+} a une forte préférence pour le site octaédrique, tandis que Zn^{2+} , Co^{2+} et Fe^{3+} sont distribués à la fois dans les sites octaédriques et tétraédriques avec une petite quantité de Co^{2+} dans le site tétraédrique. L'analyse FTIR montre la formation des sites octaédriques et tétraédriques avec un décalage des nombres d'onde de l'échantillon dopé par rapport à l'échantillon non dopé qui peut être expliqué par la formation de nouvelles liaisons de Gd^{3+} et Zn^{2+} et aussi en termes de distribution cationique. Le MEB indique la formation de nanosphères agglomérées en raison des interactions magnétiques. L'étude des propriétés magnétiques montre une augmentation de H_c et T_c alors que M_s diminue. L'augmentation de H_c s'explique par la contribution de Gd^{3+} et Co^{2+} dans l'anisotropie magnétocristalline et l'augmentation de T_c est expliquée par la présence de Gd^{3+} avec un grand moment magnétique qui a compensé les effets des interactions d'échange. La diminution de M_s s'explique par la distribution cationique et les effets de surface.

Références bibliographiques

- [1]. R. Kumar, K.R. Aadil, S. Ranjan, V.B. Kumar, J. Drug Deliv. Sci. Technol. 57, 101617 (2020)
- [2]. M.A. Tahooun, S.M. Siddeeg, N. Salem Alsaiani, W. Mnif, F. Ben Rebah, Processes 8, 645 (2020)
- [3]. Y. Mouhib, M. Belaiche, Appl. Phys. A 127, 613 (2021)
- [4]. Z. Bitar, W. Abdeen, R. Awad, Mater. Res. Innov. 24, 104 (2020)
- [5]. R. Ramadan, M.K. Ahmed, V. Uskokovic, J. Alloys Compd. 856, 157013 (2020)
- [6]. A.B. Mugutkar, S.K. Gore, R.S. Mane, S.M. Patange, S.S. Jadhav, S.F. Shaikh, A.M. Al-Enizi, A. Nafady, B.M. Thamer, M. Ubaidullah, J. Alloys Compd. 844, 156178 (2020)
- [7]. S. Agrawal, A. Parveen, A. Azam, J. Magn. Magn. Mater. 414, 144 (2016)
- [8]. C. Singh, S. Jauhar, V. Kumar, J. Singh, S. Singhal, Mater. Chem. Phys. 156, 188 (2015)
- [9]. MS. Hossain, MdB. Alam, M. Shahjahan, MHA Begum, MdM Hossain, S. Islam, N. Khatun, M. Hossain, MS. Alam, Md Al-Mamun (2018) J. Adv. Dielectr. 08:1850030.
- [10]. R.S. Yadav, J. Havlica, M. Hnatko, P. Šajgalík, C. Alexander, M. Palou, E. Bartoničková, M. Boháč, F. Frajkorová, J. Masilko, M. Zmrzly, L. Kalina, M. Hajduchova, V. Enev, J. Magn. Magn. Mater. 378, 190 (2015)
- [11]. S. Jauhar, S. Singhal, Ceram. Int. 40, 11845 (2014)
- [12]. M. Elansary, M. Belaiche, C. Ahmani Ferdi, E. Iffer, I. Bsoul, New J. Chem. (2021). <https://doi.org/10.1039/D1NJ00938A>
- [13]. A. Hssaini, M. Belaiche, M. Elansary, J. Mater. Sci. Mater. Electron. (2021). <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05823-8>
- [14]. C. Stergiou, J. Magn. Magn. Mater. 426, 629 (2017)
- [15]. N. Lwin, M.N. Ahmad Fauzi, S. Sreekantan, R. Othman, Phys. B Condens. Matter 461, 134 (2015)
- [16]. S.R. Kulal, S.S. Khetre, P.N. Jagdale, V.M. Gurame, D.P. Waghmode, G.B. Kolekar, S.R. Sabale, S.R. Bamane, Mater. Lett. 84, 169 (2012)
- [17]. R.A. Pawar, S.M. Patange, A.R. Shitre, S.K. Gore, S.S. Jadhav, S.E. Shirsath, RSC Adv. 8, 25258 (2018)
- [18]. R.A. Pawar, S.M. Patange, S.E. Shirsath, RSC Adv. 6, 76590 (2016)
- [19]. M.A. Almessiere, J. Rare Earths 37, 1108 (2019)
- [20]. Y. Zhang, D. Wen, Mater. Chem. Phys. 131, 575 (2012)

- [21]. A.B. Mugutkar, S.K. Gore, U.B. Tumberphale, V.V. Jadhav, R.S. Mane, S.M. Patange, S.F. Shaikh, M. Ubaidullah, A.M. Al-Enizi, S.S. Jadhav, J. Magn. Magn. Mater. 502, 166490 (2020)
- [22]. J.V. Devkar, K.K. Patankar, D.M. Ghone, V.L. Mathe, Emerg. Mater. (2021). <https://doi.org/10.1007/s42247-021-00209-2>
- [23]. A.V. Raut, R.S. Barkule, D.R. Shengule, K.M. Jadhav, J. Magn. Magn. Mater. 358–359, 87 (2014)
- [24]. C.-K. Kim, J.-H. Lee, S. Katoh, R. Murakami, M. Yoshimura, Mater. Res. Bull. 36, 2241 (2001)
- [25]. H. Malik, A. Mahmood, K. Mahmood, M.Y. Lodhi, M.F. Warsi, I. Shakir, H. Wahab, M. Asghar, M.A. Khan, Ceram. Int. 40, 9439 (2014)
- [26]. S. Gyergyek, D. Makovec, A. Kodre, I. Arc'ón, M. Jagodic, M. Drofenik, J. Nanopart. Res. 12, 1263 (2010)
- [27]. F. Tran, P. Blaha, K. Schwarz, P. Nova'k, Phys. Rev. B 74, 155108 (2006)
- [28]. K. Momma, F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. 44, 1272 (2011)
- [29]. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A.D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch, J. Phys. Condens. Matter 21, 395502 (2009)
- [30]. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)
- [31]. H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188 (1976)
- [32]. J.D. Head, M.C. Zerner, Chem. Phys. Lett. 122, 264 (1985)
- [33]. P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, L.D. Marks, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Techn. Universitat Wien, Austria, Karlheinz Schwarz, Vienna, 2018)
- [34]. A.D. Becke, E.R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006)
- [35]. F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009)
- [36]. A.B. Kulkarni, S.N. Mathad, Mater. Sci. Energy Technol. 2, 455 (2019)
- [37]. D.D. Andhare, S.R. Patade, J.S. Kounsalye, K.M. Jadhav, Phys. B Condens. Matter 583, 412051 (2020)
- [38]. T. Tatarchuk, M. Bououdina, W. Macyk, O. Shyichuk, N. Paliychuk, I. Yaremiy, B. Al-Najar, M. Pacia, Nanoscale Res. Lett. 12, 141 (2017)

- [39]. Q. Lin, J. Xu, F. Yang, J. Lin, H. Yang, Y. He, *Materials* 11, 1799 (2018)
- [40]. Y. Mouhib, M. Belaiche, S. Briche, *Phys. Status Solidi A* 215, 1800469 (2018)
- [41]. C. Murugesan, G. Chandrasekaran, *RSC Adv.* 5, 73714 (2015)
- [42]. J.A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry* (McGraw-Hill, New York, 1992)
- [43]. El. Abouzir, M. Elansary, M. Belaiche, H. Jaziri, *RSC Adv.* 10, 11244 (2020)
- [44]. Z.K. Heiba, M.B. Mohamed, A.M. Wahba, *J. Mol. Struct.* 1108, 347 (2016)
- [45]. D. Varshney, K. Verma, A. Kumar, *J. Mol. Struct.* 1006, 447 (2011)
- [46]. L. Weil, F. Bertaut, L. Bochirol, *J. Phys. Radium* 11, 208 (1950)
- [47]. S.M. Patange, S.E. Shirsath, G.S. Jangam, K.S. Lohar, S.S. Jadhav, K.M. Jadhav, *J. Appl. Phys.* 109, 053909 (2011)
- [48]. C.A. Palacio Go´mez, C.A. Barrero Meneses, A. Matute, *Mater. Sci. Eng. B* 236–237, 48 (2018)
- [49]. K.L. Routray, D. Behera, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29, 14248 (2018)
- [50]. T. Sodaee, A. Ghasemi, R. Shoja Razavi, *J. Alloys Compd.* 706, 133 (2017)
- [51]. K.S. Lohar, A.M. Pachpinde, M.M. Langade, R.H. Kadam, S.E. Shirsath, *J. Alloys Compd.* 604, 204 (2014)
- [52]. A.B. Mugutkar, S.K. Gore, R.S. Mane, K.M. Batoo, S.F. Adil, S.S. Jadhav, *Ceram. Int.* 44, 21675 (2018)
- [53]. F. Go`zu`ak, Y. Ko`seog`lu, A. Baykal, H. Kavas, *J. Magn. Magn. Mater.* 321, 2170 (2009)
- [54]. H.A. Kramers, *Physica* 1, 182 (1934)
- [55]. S. Verma, P.A. Joy, S. Kurian, *J. Alloys Compd.* 509, 8999 (2011)
- [56]. M. Mozaffari, S. Manouchehri, M.H. Yousefi, J. Amighian, *J. Magn. Magn. Mater.* 322, 383 (2010)
- [57]. S.R. Naik, A.V. Salker, *J. Mater. Chem.* 22, 2740 (2012)
- [58]. Z. Karimi, Y. Mohammadifar, H. Shokrollahi, Sh.K. Asl, Gh. Yousefi, L. Karimi, *J. Magn. Magn. Mater.* 361, 150 (2014)
- [59]. M.M. El-Okr, M.A. Salem, M.S. Salim, R.M. El-Okr, M. Ashoush, H.M. Talaat, *J. Magn. Magn. Mater.* 323, 920 (2011)
- [60]. E.R. Kumar, A.S. Kamzin, T. Prakash, *J. Magn. Magn. Mater.* 378, 389 (2015)
- [61]. R. Topkaya, A. Baykal, A. Demir, *J. Nanopart. Res.* 15, 1359 (2013)
- [62]. S.I. Ahmad, S.A. Ansari, D. Ravi Kumar, *Mater. Chem. Phys.* 208, 248 (2018)
- [63]. A. Nairan, M. Khan, U. Khan, M. Iqbal, S. Riaz, S. Naseem, *Nanomaterials* 6, 73 (2016)

- [64]. S. Amiri, H. Shokrollahi, J. Magn. Magn. Mater. 345, 18 (2013)
- [65]. R. Sharma, P. Thakur, M. Kumar, N. Thakur, N.S. Negi, P. Sharma, V. Sharma, J. Alloys Compd. 684, 569 (2016)
- [66]. B.A. Calhoun, M.J. Freiser, J. Appl. Phys. 34, 1140 (1963)
- [67]. M. Elansary, M. Belaiche, C. Ahmani Ferdi, E. Iffer, I. Bsoul, RSC Adv. 10, 25239 (2020)
- [68]. M. Ishaque, M. Azhar Khan, I. Ali, H.M. Khan, M. Asif Iqbal, M.U. Islam, M.F. Warsi, J. Magn. Magn. Mater. 372, 68 (2014)
- [69]. M.A. Khan, M. Javid ur Rehman, K. Mahmood, I. Ali, M. Niaz Akhtar, G. Murtaza, I. Shakir, M. Farooq Warsi, Ceram. Int. 41, 2286 (2015)
- [70]. Q. Wu, Z. Yu, H. Hao, Y. Chu, H. Xie, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 28, 12768 (2017). <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7104-2>
- [71]. N.S. Gajbhiye, S. Prasad, G. Blaji, IEEE Trans. Magn. 35, 2155 (1999)
- [72]. V.P. Senthil, J. Gajendiran, S.G. Raj, T. Shanmugavel, G. Ramesh Kumar, C. Parthasaradhi Reddy, Chem. Phys. Lett. 695, 19 (2018)
- [73]. K.K. Bamzai, G. Kour, B. Kaur, S.D. Kulkarni, J. Magn. Magn. Mater. 327, 159 (2013)
- [74]. M. Veverka, Z. Jira'k, O. Kaman, K. Kni'z'ek, M. Marys'ko, E. Pollert, K. Za've'ta, A. Lanc'ok, M. Dlouha', S. Vratislav, Nanotechnology 22, 345701 (2011)
- [75]. H.-T. Jeng, G.Y. Guo, J. Magn. Magn. Mater. 239, 88 (2002)
- [76]. D. Fritsch, C. Ederer, Phys. Rev. B 82, 104117 (2010)
- [77]. D. Fritsch, C. Ederer, Phys. Rev. B 86, 014406 (2012)
- [78]. B.S. Holinsworth, D. Mazumdar, H. Sims, Q.-C. Sun, M.K. Yurtisigi, S.K. Sarker, A. Gupta, W.H. Butler, J.L. Musfeldt, Appl. Phys. Lett. 103, 082406 (2013)
- [79]. R. Arras, Structure Electronique Au Voisinage Des Défauts de La Magnétite et Des Interfaces Fe₃O₄/MgO(001), Ph.D., Université de Toulouse, Université Toulouse III – Paul Sabatier, 2010

Conclusion générale

Dans cette thèse, nous avons synthétisé des nanoparticules de ferrite de Co-Mg, de formule $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{(2-x)}\text{Gd}_x\text{O}_4$ ($x=0,02$) et de ferrite de Co-Zn, de formule $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{(2-x)}\text{Gd}_x\text{O}_4$ ($x = 0,02$), nous avons étudié les effets du dopage au Gadolinium Gd^{3+} sur leurs propriétés structurales, morphologiques et magnétiques. Au cours de ce travail, nous avons préparé les nanoparticules par la voie de synthèse de coprécipitation. Cette méthode a été utilisée car elle est simple et économique, permettant ainsi de produire de grandes quantités de nanoparticules avec un contrôle raisonnable de la composition chimique et de la taille des particules.

Les nanoparticules ainsi obtenues ont été caractérisées par la diffraction aux rayons X (DRX) indiquant une structure spinelle cubique monophasée de haute pureté. La taille des cristallites calculée à partir des données DRX était de l'ordre de 54 nm pour $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{(2-x)}\text{Gd}_x\text{O}_4$ ($x=0,02$) et de 32nm pour $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{(2-x)}\text{Gd}_x\text{O}_4$ ($x = 0.02$), La structure spinelle a aussi été confirmée par la spectroscopie FTIR.

Les distributions cationiques des ferrites de Co-Mg et Co-Zn dopés au Gd^{3+} ont été déterminées à l'aide d'un programme combiné avec les données DRX :

- Pour les nanoparticules de ferrite de Co-Mg, de formule $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{(2-x)}\text{Gd}_x\text{O}_4$ ($x=0,02$) La distribution cationique ainsi déterminée stipule que les ions Co^{2+} et Gd^{3+} ont de fortes préférences pour les sites B octaédriques, tandis que les ions Mg^{2+} et Fe^{3+} préfèrent occuper les sites A tétraédriques et les sites B octaédriques.
- Pour les nanoparticules de ferrite de Co-Zn, de formule $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{(2-x)}\text{Gd}_x\text{O}_4$ ($x = 0.02$), La distribution cationique montre que les ions Gd^{3+} ont une forte préférence pour le site octaédrique, tandis que les ions Zn^{2+} , Co^{2+} et Fe^{3+} sont distribués à la fois dans les sites octaédriques et tétraédriques avec une petite quantité de Co^{2+} dans les sites tétraédriques.

Nous avons étudié aussi les effets du dopage au Gadolinium Gd^{3+} sur les propriétés magnétiques des nanoparticules élaborées :

- Pour les nanoparticules de ferrite de Co-Mg, de formule $\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{(2-x)}\text{Gd}_x\text{O}_4$ ($x=0,02$), les valeurs d'aimantation à saturation M_s mesurées à 10 et 300 K indiquent que le dopage au Gd^{3+} dans le matériau ferrite de Co-Mg est responsable de l'augmentation de l'aimantation à saturation, ce qui a été attribuée au moment

magnétique de spin et anisotropie plus élevés de Gd^{3+} par rapport à Fe^{3+} ainsi qu'au fort couplage $L - S$ de Co^{2+} . La coercivité a augmenté lors du dopage au Gd^{3+} , ce qui peut s'expliquer par le fort couplage $L - S$ et par le faible champ cristallin de Co^{2+} , entraînant une anisotropie magnétocristalline plus forte liée à l'augmentation de la concentration des ions Co^{2+} à spin élevé sur les sites octaédriques. Ces changements ont aussi été corrélés avec les changements d'angle de liaison.

- Pour les nanoparticules de ferrite de Co-Zn, de formule $Co_{0.7}Zn_{0.3}Fe_{(2-x)}Gd_xO_4$ ($x = 0.02$), l'étude des propriétés magnétiques montre une augmentation du champ coercitif H_c et la température de Curie T_c alors que M_s diminue. L'augmentation de H_c s'explique par la contribution de Gd^{3+} et Co^{2+} dans l'anisotropie magnétocristalline et l'augmentation de T_c s'explique par la présence de Gd^{3+} avec une grande valeur du moment magnétique, compensant ainsi les effets des interactions d'échange. La diminution de M_s s'explique par la distribution cationique et les effets de surface.

Les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse sur l'effet du dopage du Gadolinium Gd^{3+} sur les propriétés structurales, morphologiques et magnétiques des nanoparticules ferrite Co-Mg et des nanoparticules ferrite Co-Zn, montrent que la maîtrise de l'élaboration et le contrôle des tailles des particules et leur qualité cristalline à l'échelle nanométrique, avec l'obtention des propriétés structurales, morphologiques et magnétiques très intéressantes, font de ces ferrites Co-Mg et ferrites Co-Zn dopées du Gadolinium Gd^{3+} des matériaux multifonctionnels qui se prête bien à des études poussées dans différents domaines afin d'envisager l'utilisation de ces nanoparticules et leur fonctionnalisation. Ces nanoparticules magnétiques pourraient donc être utilisées dans diverses applications biomédicales notamment en tant qu'agents de contraste en imagerie par résonance magnétique, mais aussi pour la vectorisation de principes actifs, et pour le diagnostic de maladie de cancer.

RESUME

Les nanoparticules de ferrites de Co-Mg et Co-Zn de formules respectives $\text{Co}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Fe}_{(2-x)}\text{Gd}_x\text{O}_4$ et $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_4$ ($x=0,02$) ont été préparées par la méthode de co-précipitation pour la première fois. Les effets du dopage au Gd^{3+} sur les propriétés structurales, morphologiques et magnétiques sont déterminés. Les données de diffraction des rayons X, couplées avec l'EDX, et ceux d'analyse infrarouge (FTIR) ont confirmé leur structure monophasée, hautement cristalline et cubique avec un groupe spatial $\text{Fd}\bar{3}m$, et une taille moyenne de cristallites de 54 nm et 32 nm respectivement. Les mesures magnétiques MPMS révèlent un comportement ferrimagnétique des ferrites de Co-Mg dopé au Gd^{3+} à température ambiante et à basse température, montrant une coercivité élevée, une magnétisation à saturation plus élevée de 95.68 emu/g, plus grande que celle de la ferrite de cobalt massif non dopé (80.8 emu/g). L'analyse des mesures magnétiques par le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) indique que la coercivité et la température de curie des nanoparticules de ferrite de Co-Zn augmentent tandis que l'aimantation à saturation diminue lors du dopage avec Gd^{3+} . Les propriétés magnétiques observées dans le présent travail sont significativement améliorées, meilleures que tous les résultats rapportés dans la littérature jusqu'à présent, montrant que la méthode de co-précipitation est efficace pour synthétiser des nanoparticules avec des propriétés magnétiques élevées. Les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse, montrent que l'obtention de propriétés structurales, magnétiques et morphologiques très intéressantes de ces nanoparticules, ainsi que la maîtrise de leur élaboration et le contrôle de leurs tailles de particules et leur qualité cristalline, font de ces ferrites de cobalt des candidats prometteurs pour des applications biomédicales notamment en tant qu'agents de contraste en imagerie par résonance magnétique, mais aussi pour la vectorisation de principes actifs, pour le diagnostic de maladie de cancer et pour le catabolisme de tumeurs par hyperthermie.

Mots-clefs : Biomatériaux, Nanomatériaux, Nanoparticules, Nanostructures, hyperthermie.

ABSTRACT

Co-Mg and Co-Zn ferrite nanoparticles with the respective formulas $\text{Co}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Fe}_{(2-x)}\text{Gd}_x\text{O}_4$ and $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_4$ ($x=0.02$) were prepared by the co-precipitation method for the first time. The effects of Gd^{3+} doping on their structural, morphological and magnetic properties are determined. X-ray diffraction data, coupled with EDS, and infrared analysis (FTIR) confirmed their single-phase, highly crystalline and cubic structure with a $\text{Fd}\bar{3}m$ space group, and an average crystallite size of 54 nm and 32 nm respectively. MPMS magnetic measurements reveal ferrimagnetic behavior of Gd^{3+} -doped Co-Mg ferrites at room temperature and low temperature, showing high coercivity, higher saturation magnetization of 95.68 emu/g, greater than that of undoped bulk cobalt ferrite (80.8 emu/g). The analysis of magnetic measurements by vibrating sample magnetometer (VSM) indicates that the coercivity and curie temperature of Co-Zn ferrite nanoparticles increase while the saturation magnetization decreases upon doping with Gd^{3+} . The magnetic properties observed in the present work are significantly improved, better than any results reported in the literature so far, showing that the co-precipitation method is effective in synthesizing nanoparticles with high magnetic properties. The results obtained in the framework of this thesis, show that the obtaining of very interesting structural, magnetic and morphological properties of these nanoparticles, as well as the mastery of their elaboration and the control of their particle sizes and their crystalline quality, make of these cobalt ferrites promising candidates for biomedical applications, in particular as contrast agents in magnetic resonance imaging, but also for the vectorization of active principles, for the diagnosis of cancer disease and for the catabolism of tumors by hyperthermia.

Key Words : Biomaterials, Nanomaterials, Nanoparticles, Nanostructures, Hyperthermia.