

## ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES D'OXYDE DOPE AUX NANOPARTICULES MAGNÉTIQUES DE FERRITE DE COBALT

N. LAMAÏ<sup>1\*</sup>, F. ROYER<sup>2</sup>, J. P. CHATELON<sup>2</sup>, D. JAMON<sup>2</sup>  
et S. NEVEU<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Institut National Supérieur des Sciences et Techniques d'Abéché,  
BP 130 Abéché, Tchad*

<sup>2</sup>*Université de Lyon, F-42023 Saint-Etienne, France et Université de Saint-  
Etienne, Jean Monnet, F-42000 Saint-Etienne, France LaHC UMR 5516*

<sup>3</sup>*Laboratoire PHENIX, Université Pierre et Marie Curie, UMR 8234, 4 place  
Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France*

---

\*Correspondance, e-mail : [lamaïhubert@yahoo.fr](mailto:lamaïhubert@yahoo.fr)

### RÉSUMÉ

La compréhension des propriétés magnétiques des nanoparticules est nécessaire afin d'expliquer l'intérêt que l'on porte à ce type de matériau. Dans cette étude, nous présentons les propriétés magnétiques de sol-gel de silice dopé par des nanoparticules des ferrites de cobalt de type spinelle élaborées par le Laboratoire PHENIX selon le protocole élaboré par R. Massart. Nous présentons ici, les principaux résultats de la caractérisation magnétique de deux types d'échantillons correspondant à deux compositions différentes de cobalt. Nous avons entrepris ces mesures magnétiques à l'aide d'un magnétomètre de type SQUID qui permet d'atteindre un champ maximum de 50000 Oe.

**Mots-clés :** *nanoparticules, ferrite de cobalt, sol-gel, propriétés magnétiques, SQUID.*

### ABSTRACT

**Study of magnetic properties of oxide doped with nanoparticles of the cobalt ferrites**

Understanding the magnetic properties of nanoparticles is necessary to explain the interest in this type of material. In this study, we present the magnetic properties of silica sol-gel doped with nanoparticles of the cobalt ferrites of the spinel type developed by the Laboratory PHENIX according to the protocol developed by R. Massart. We present here the main results of the magnetic

characterization of two types of samples corresponding to two different cobalt compositions. These magnetic measurements were carried out using a SQUID-type magnetometer, which allows a maximum field of 50000 Oe to be reached.

**Keywords :** *nanoparticles, cobalt ferrite, sol-gel, magnetic properties, SQUID.*

## I - INTRODUCTION

Les propriétés magnétiques des nanoparticules dépendent fortement de leur taille et de leur élaboration[1]. L'intérêt qu'apportent les nanoparticules magnétiques de taille nanométrique consiste à l'apparition d'une forte aimantation lors de l'application d'un champ magnétique externe, qui disparaît dès que le champ magnétique est coupé. L'objectif de ce travail est de comparer les propriétés magnétiques des nanoparticules dispersées dans une matrice de silice. Nous avons utilisé pour cela des nanoparticules mises au point selon la méthode de R. Massart, de différents diamètres afin d'évaluer l'importance de leur taille sur les propriétés magnétiques. Nous avons étudié les cycles d'aimantation à différentes températures, et l'aimantation en fonction de la température sous un champ statique.

## II - MÉTHODOLOGIE

### II-1. Synthèse des nanoparticules de Ferrite de cobalt

Les nanoparticules magnétiques synthétisées au laboratoire PHENIX, sont dans leur grande majorité obtenues par coprécipitation [2, 3]. Les nanoparticules de ferrite de cobalt sont issues de la coprécipitation d'hydroxyde de fer(III)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  et d'hydroxyde de cobalt(II)  $\text{Co}(\text{OH})_2$  en proportion stœchiométrique [2].

$$\frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 0,5 \quad (1)$$

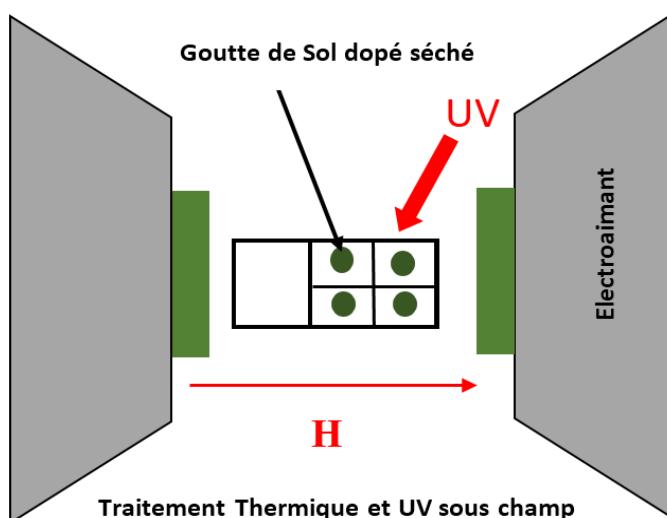


Après un chauffage à 100°C pendant deux heures, les nanoparticules obtenues sont transférées en milieu acide. Elles sont ensuite traitées par une solution de nitrate ferrique  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  à ébullition afin de les protéger par une couche d'hydroxyde de fer amorphe qui permet d'obtenir des particules de ferrite de cobalt stables en milieu acide. En effet, cette étape permet le mélange du

ferrofluide avec notre solution sol-gel ayant un pH de l'ordre de 1,2. Finalement, après différents lavages à l'acétone et à l'éther, les nanoparticules sont dispersées dans l'eau distillée pour obtenir le liquide magnétique. Pour la synthèse sol-gel, différents travaux peuvent être consulté dans ce domaine [4].

## II-2. Dispositif expérimental

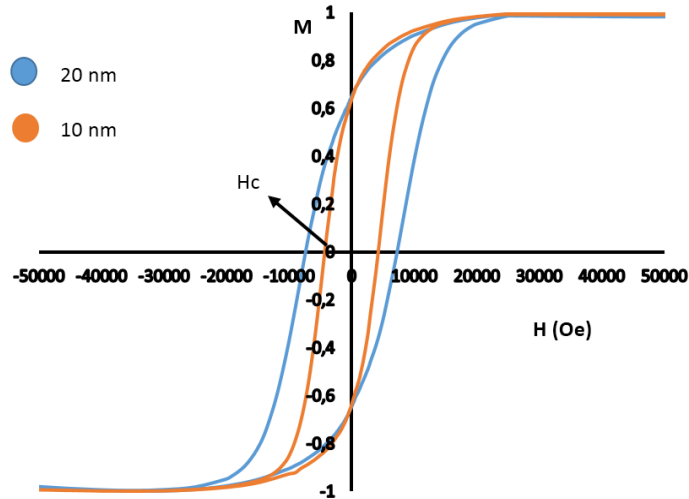
Nous avons utilisé principalement, le banc du Laboratoire du Département de Magnétisme de l'Académie des Sciences de Kosice, en Slovaquie dans l'équipe du Professeur Milan TIMKO. Avant cela, le matériau est déposé sous forme de gouttes de sol dopé sur des substrats. Puis un traitement thermique sous électroaimant et un traitement UV sous électroaimant sont réalisés. A l'aide d'un électroaimant développé au laboratoire Hubert Curien deux orientations sont possibles : parallèle au plan du substrat ou perpendiculaire. Le principe est donné **Figure 1**. Le substrat avec le matériau dopé est chauffé pendant une heure dans l'électroaimant, puis, toujours dans l'électroaimant un traitement UV forte puissance d'une vingtaine de minutes est réalisé.



**Figure 1 :** Le dispositif du traitement sous champ magnétique et UV

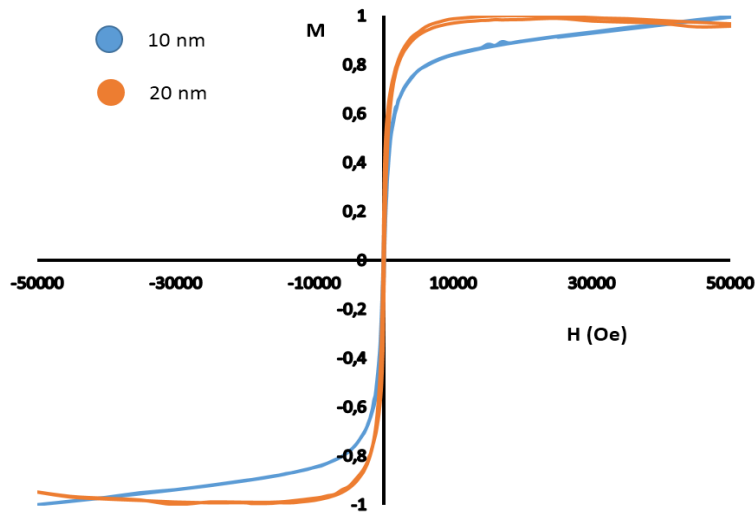
## III - RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les cycles d'aimantation sont présentés dans la **Figure 2**. L'aimantation est normalisée par rapport à l'aimantation à saturation afin de pouvoir comparer facilement les cycles obtenus à 90 K des nanoparticules de taille différente mais dont la quantité dispersée est la même. 4 mL de sol 10.3.3 [5] et 50  $\mu$ L de nanoparticules de 20 nm et 10 nm.



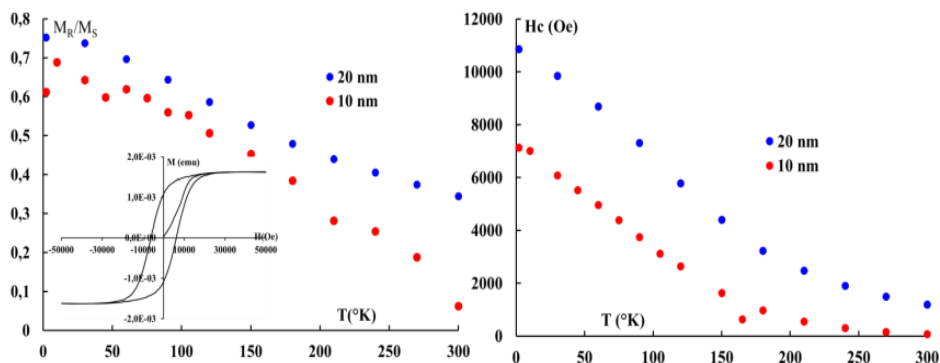
**Figure 2 :** Courbes d'aimantation des nanoparticules de 20 mn et 10 mn dispersées en fonction du champ magnétique appliqué à 90 K

Le champ coercitif ( $H_c$ ) et l'aimantation à saturation augmentent avec la taille des particules, conformément à ce qui se trouve dans la littérature [6 - 8]. Les cycles d'aimantation à 300 K sont caractéristiques des liquides magnétiques super paramagnétiques au-dessus de la température de blocage[9]. Les deux courbes ne présentent d'ouverture de cycle quelle que soit la taille des nanoparticules (champ coercitif  $H_c = 0$  Oe, l'aimantation rémanente par rapport à l'aimantation à saturation  $M_r/M_s = 0$ ).



**Figure 3 :** Courbes d'aimantation des nanoparticules de 20 mn et 10 mn dispersées en fonction du champ magnétique appliqué à 300 K

Afin de compléter les résultats obtenus, notamment du point de vue de l'influence de la température, nous avons entrepris des mesures magnétiques de l'aimantation de deux dispersions solides de nanoparticules à température ambiante de 2 K. Sur la **Figure 4** sont reportées les évolutions de la rémanence et du champ coercitif des cycles d'hystérésis obtenus en fonction de la température.



**Figure 4 :** *Gauche : Rapport de l'aimantation rémanente à l'aimantation à saturation en fonction de la température pour deux tailles différentes de nanoparticules. L'insert illustre une mesure typique d'aimantation. Droite : Champ coercitif en fonction de la température pour deux tailles différentes de nanoparticules*

Pour les deux types de taille, lorsque la température diminue, l'aimantation rémanente et le champ coercitif augmente. En effet, si on réduit l'effet de l'agitation thermique, le processus d'aimantation est principalement gouverné par l'énergie d'interaction magnétique Zeeman et l'énergie d'anisotropie [12]. Ainsi, quelle que soit la taille, la limite atteinte par l'aimantation rémanente à 2K renseigne sur le type d'anisotropie des particules et celle du champ coercitif sur la valeur du champ d'anisotropie. Pour une distribution spatiale aléatoire de nanoparticules possédant une anisotropie uniaxe, l'aimantation rémanente atteint au maximum 50 % de la saturation [10], alors qu'il est de 83 % pour des particules cubiques [11]. Dans le cas du champ coercitif, celui-ci atteint 50 % du champ d'anisotropie pour les particules uniaxes, et 32 % pour des particules cubiques. Les mesures reportées sur la figure IV montrent que la rémanence à 2 K n'est pas la même selon la taille. Pour les particules de 20 nm, elle est de l'ordre de 0,8 ce qui indique la nature cubique de ces particules. Ainsi l'obtention d'un champ coercitif de 11000 Oe permet de déduire que ces particules possèdent un champ d'anisotropie de 34000 Oe, soit 3,4T. Pour la taille de 10 nm, la rémanence à très faible température se situe entre 0,6 et 0,8 ; et le champ coercitif est bien plus faible de l'ordre de 7000 Oe. La nature uniaxe ou cubique de cette distribution de nanoparticules n'est ainsi pas claire. On peut imaginer que les deux types d'anisotropie existent au sein de la distribution.

#### IV - CONCLUSION

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

#### RÉFÉRENCES

- [1] - M. PAULY, « Structuration de nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer en films et étude de leurs propriétés magnétiques et de magnéto transport », Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, (2010)
- [2] - S. NEVEU, A. BEE, M. ROBINEAU, D. TALBOT, «Size-Selective Chemical Synthesis of Tartrate Stabilized Cobalt Ferrite Ionic Magnetic Fluid », *J. Coll. Int. Sc.*, Vol. 255, N°2 (2002) 293 - 298 p.
- [3] - F. A. TOURINHO, R. FRANCK, R. MASSART, « Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites », *J. Mat. Sci.*, Vol. 25, (1999) 3249 - 3254 p.
- [4] - A. C. PIERRE, « Introduction aux procédés sol-gel », SEPTIMA, Paris, (1992)
- [5] - N. LAMAÏ, F. ROYER, A. MATIBEYE, G. SAKA, J. P. CHATELON, D. JAMON, S. NEVEU, M. F. BLANC-MIGNON, J. J. ROUSSEAU, « Etude des propriétés magnéto-optiques des couches minces à base de ferrite de cobalt obtenues par voie sol-gel », *Afrique Science*, Vol. 11, N°1 (2015) 96 - 101 p.
- [6] - S. SUN, H. ZENG, D. B. ROBINSON, S. RAOUX, P. M. RICE, S. X. WANG, G. LI, « Monodisperse  $MFe_2O_4$  (M=Fe, Co, Mn) Nanoparticles», *J.Am.Chem.Soc.*, 126 (1) (2004) 273
- [7] - J. PARK, E. LEE, N. M. HWANG, M. KANG, S. C. KIM, Y. HWANG, J. G. PARK, H. J. NOH, J. Y. KIM, J. H. PARK, T. HYEON, « One-Nanometer-scale size controlled synthesis of Monodisperse magnetic Iron oxide nanoparticles», *Angew.Chem.Int.Ed*, 44 (19) (2005) 2872 - 2877
- [8] - T. N. SHENDRUK, R. D. DESANTELS, B. W. SOUTHERN, J. V. LIEROP, « The effect of surface spin disorder on the magnetism of  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  nanoparticle dispersions», *Nanotechnol*, (45) (2007) 455704

- [9] - L. NEEL, « Influence des fluctuations thermiques sur l'aimantation des grains ferromagnétiques très fins », *C.R. Acad. Sci*, 228, (1949) 664 - 668
- [10] - A. VIRDEN, S. WELLS, K. O'GRADY, « Physical and magnetic properties of highly anisotropic cobalt ferrite particles », *J. Magn. Magn. Mater*, Vol. 316, (2007) 768 - 771 p.
- [11] - M. WALKER, P. I. MAYO, K. O'GRADY, S. W. CHARLES, R. W. CHANTRELL, « The Magnetic properties of Single-Domain particles with cubic anisotropy.1. Hysteresis loops », *J. Phys. Cond. Matter*, Vol. 5, (1993) 2779 - 2792 p.
- [12] - N. LAMAÏ, « Etude du comportement magnétique et spectral de l'effet Faraday dans des oxydes métalliques dopés par des nanoparticules magnétiques de ferrite de cobalt », Thèse de doctorat (non publié), Université de Lyon-Université Jean Monnet, Saint-Etienne, (2016)