

# Remerciements

Le présent travail a été réalisé au sein du Laboratoire Physique des Matériaux de la Faculté des Sciences et Techniques de Béni Mellal, Université Sultane Moulay Slimane sous la direction du professeur Mohammed Sajieddine. Je tiens tout d'abord à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour son soutien, son vif intérêt pour le bon déroulement de cette thèse et pour son aide dans la préparation et la rédaction de ce travail. Malgré ses nombreuses responsabilités, il suit de près ses étudiants, je lui dis du fond de mon cœur, Merci beaucoup.

Je remercie aussi mon codirecteur de thèse, le professeur Abdelatif Essoumhi, de la faculté polydisciplinaire de Béni-Mellal, pour ses qualités humaines et ses précieux conseils et encouragements.

Je saisis cette occasion pour remercier Monsieur Jean Marc Grenèche, Directeur de recherche à l'Université du Maine en France, de m'avoir accueilli dans son laboratoire à l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans, pour une durée d'un mois, et ce afin de réaliser des mesures de spectrométrie Mössbauer aux basses températures et aussi sous champ un magnétique appliqué. Je lui exprime donc ma profonde reconnaissance pour sa disponibilité et pour sa grande culture scientifique en Mössbauer, dont il a bien voulu me faire profiter pendant mon stage.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur le professeur M'Hamed Taibi, directeur du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Inorganiques et Organiques de l'université Mohamed V de Rabat de m'avoir accueilli, pendant deux semaines, et d'avoir mis à ma disposition les différentes techniques pour réaliser aussi bien les mesures diélectriques que celles par spectroscopie par transformée de Fourier.

Les mesures magnétocaloriques de nos échantillons ont été réalisées à l'Institut Louis Néel de Grenoble en France, je tiens à remercier Monsieur le professeur El Kebir Hlil pour sa collaboration fructueuse et pour ce qui est des mesures magnétiques pour la magnétocalorie et aussi sa contribution pour les interprétations des résultats.

Mes sincères remerciements s'adresse aussi à :

- Madame Liliana Ferreira, Professeure à l'Université de Lisbonne, Portugal, pour sa collaboration pour la réalisation des mesures hyperthermiques.

## Remerciements

---

- Monsieur Ahmed Liba, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Béni Mellal pour la réalisation des mesures UV-visible.
- Monsieur M.A. Valente, Professeur à l'Université d'Aveiro et Madame Benilde Costa Professeur à l'Université de Coimbra, Portugal, pour leurs collaborations pour la réalisation des mesures magnétiques.

Aussi, je saisis cette occasion pour remercier tous les professeurs du Laboratoire de Physique des Matériaux est en particulier le professeur El Hocine Agouriane pour ses qualités humaines et son aide pour les ajustements Full Prof.

Mes vifs remerciements s'adressent à Monsieur le Professeur Mohammed Sahlaoui, de l'université Sultan Moulay Slimane, d'avoir bien voulu présider ce jury et d'examiner mon travail. Un grand merci aux membres du jury qui ont bien voulu consacrer une partie de leur temps pour juger mon travail. Je cite en particulier les professeurs Nejma Fazouan, de l'université Hassan II de Casablanca, Hassan Grimech et Abderrazak Lfakir, de l'université Sultan Moulay Slimane, qui ont accepté la lourde tâche qu'est celle d'évaluer mon travail en tant que rapporteurs ainsi que le professeur Abdelati Razouk, de l'université Sultan Moulay Slimane, qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury en tant qu'examinateur.

Mes sincères remerciements s'adressent également à tous mes collègues thésards pour leurs appuis amicaux, l'ambiance qui régnait au sein du laboratoire et pour les discussions fructueuses que nous avons eues ensemble.

Je tiens à remercier, de tout mon cœur et du plus profond de mon âme, mes parents qui m'ont toujours encouragé pour la poursuite de mes études et m'ont toujours soutenu. Mon père, je suis très fière d'être votre fille, quoi que je dise je ne peux pas vous remercier de votre compréhension, de votre grande confiance en moi, de votre soutien infini, de votre tendre amour, de votre encouragement d'aller plus loin dans mes études et d'être mon père. Ma maman, la plus belle maman du monde, je vous remercie pour votre bienveillance, votre affection, votre patience, votre persistance pour notre réussite et pour votre confiance. Sincèrement il me semble impossible, en quelques lignes, de vous remercier comme il conviendrait. Je vous promets de réaliser tous ce que vous souhaitez.

C'est avec une certaine émotion et beaucoup de sincérité que je voudrais remercier mon mari de me rendre si heureuse, pour son aide, son soutien, son écoute, son encouragement et

## Remerciements

---

surtout son amour qui m'a été essentiel durant ces années. Merci de m'aimer et merci d'être toi, d'être cet homme que j'aime tant.

Je profite de cette occasion pour remercier ma petite Lina et de lui dire pardon. Pardon, par ce que les circonstances de mes études m'ont fait t'éloigner de ton père pendant un certain temps et parce que je te laissais pleurer le matin pour aller à l'université. Tout ça, je l'ai fait pour nous ma fille et pour qu'un jour tu seras fière de moi. Je t'aime mon ange, tu es une fille spéciale.

Je voudrais également remercier chaleureusement toute la famille Rabi en particulier mes frères et mes sœurs de leur amour, de leur appui, de leur encouragement et d'être toujours près de moi dans les moments difficiles.

Mes plus profonds remerciements vont aussi à toute la famille Ait Ouakka notamment mes beaux parents, mes belles sœurs et mes beaux frères de leur bienveillance et de leur aide.

# Résumé

Le travail présenté dans cette thèse consiste à synthétiser et caractériser des ferrites spinelles, soit  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  où  $x$  varie de 0 à 1, et ce dans l'objectif de monter leur pouvoir magnétocalorique pour des applications dans la réfrigération magnétique et en hyperthermique pour le traitement des tumeurs cancéreuses. Ce travail porte sur trois volets. Le premier est consacré à l'étude de l'influence de la température de calcination sur les propriétés structurales et magnétiques de l'échantillon  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . En s'appuyant sur les mesures ATD/ATG, les échantillons ainsi synthétisés par co-précipitation ont été calcinés à différentes températures, soient 600, 800, 900 et 1000°C. De cette étude, nous avons conclu que la température de calcination convenable permettant d'avoir une structure spinelle pure et des propriétés magnétiques intéressantes est 1000°C.

Le deuxième volet de ce travail concerne l'étude des propriétés structurales, optiques, diélectriques et magnétique des ferrites spinelles nickel zinc en fonction de la composition  $x$  du zinc. Les échantillons  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  synthétisées par la même technique et calcinés à 1000°C, sont ensuite caractérisés par différentes techniques complémentaires. L'analyse structurale par diffraction des rayons X a montré la présence d'une phase spinelle pure de Ni-Zn avec un groupe d'espace Fd-3m. De leurs côtés, les analyses IR ont révélé la présence de deux bandes d'absorption liées à la vibration des liaisons métal-oxygène dans les sites tétraédriques et octaédriques de la structure spinelle. Les observations par microscopie électronique en transmission ont montré que les nanoparticules formées ont une forme plus ou moins sphérique avec des tailles comprises entre 71 et 177nm. L'analyse par UV-visible a démontré la nature semi-conductrice de notre matériau. Les propriétés diélectriques ont été étudiées en fonction de la fréquence (1kHz - 1MHz) et de la température (298 - 700K) par des mesures de spectroscopie d'impédance. Ces propriétés ont prouvé la contribution de la polarisation inter-faciale de Maxwell-Wagner et la présence d'un changement structural aux alentours de 350K. Par ailleurs, les mesures par spectrométrie Mössbauer à 300K ont permis de conclure que le champ hyperfin moyen diminue avec l'augmentation de la composition  $x$  du zinc. Les spectres Mössbauer enregistrés sous champ magnétique appliqué ont rendu possible l'évaluation correcte de la proportion de chaque site (site tétraédriques et octaédrique) et de confirmer le caractère ferrimagnétique non colinéaire de nos échantillons. Des mesures magnétiques au VSM, nous avons mis en évidence une augmentation de



## Résumé

---

l'aimantation à saturation en fonction de la teneur en zinc, et ce jusqu'à une composition  $x$  de 0,5, et diminue par la suite, contrairement au champ coercitif qui évolue en sens inverse de  $x$ . Le dernier volet de ce travail concerne l'étude des propriétés magnéto-caloriques et hyperthermiques des dites ferrites. En se basant sur l'évolution de l'aimantation en fonction de la température, nous avons montré que la température de Curie,  $T_C$ , diminue avec l'augmentation de la composition de zinc. Aussi, ces ferrites ont montré des valeurs intéressantes de  $RCP$  sur un large domaine de température, ce qui les rendent des matériaux candidats pour la réfrigération magnétique en particulier l'échantillon de composition 0,7 avec une  $T_C$  proche de l'ambiante, soit 350K. Aussi, de l'évolution en fonction du temps de la température des nanoparticules sous un champ magnétique, nous avons pu conclure que l'échantillon relatif à  $x=0,5$  peut être considéré comme candidat pour des applications en hyperthermie et ce en se basant sur les valeurs du  $SAR$  et de l' $ILP$ .

**Mots clés :** ferrites spinelles, co-précipitation, raffinement Rietveld, nature semi-conductrice, polarisation de Maxwell-Wagner, ordre ferrimagnétique non colinéaire, spectrométrie Mössbauer sans et sous champ magnétique, réfrigération magnétique, hyperthermie.

## Abstract

The work presented in this thesis consists in synthesizing and characterizing spinel ferrites, namely  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  where  $x$  varies from 0 to 1, for applications in magnetocaloric and hyperthermia. This work has three components. The first part is dedicated to study the influence of the annealing temperature on the structural and magnetic properties of the composition  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Based on DTA-GTA measurements, the samples thus synthesized by co-precipitation were annealed at 600, 800, 900 and 1000 ° C. From this study we concluded that the suitable annealing temperature which allows having a pure spinel structure and interesting magnetic properties is 1000 ° C.

The second part of this work is focused on the study of the structural, optical, dielectric and magnetic properties of nickel zinc spinel ferrites as a function of the zinc concentration ( $x$ ). The  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  samples synthesized by co-precipitation and annealed at the appropriate temperature, ie 1000 ° C, are then characterized by different techniques. Structural analysis by X-ray diffraction indicated a pure spinel phase of Ni-Zn with a space group Fd-3m. This spinel phase is also confirmed by IR analysis which showed the presence of two absorption bands related to the tetrahedral and octahedral metal-oxygen vibration. The TEM observations revealed that the particles have a more or less spherical shape with a size between 71 and 177nm. UV-visible analysis demonstrated the semiconducting nature of our material. The dielectric properties were studied as a function of frequency (1 kHz - 1 MHz) and temperature (298 K - 700 K) by impedance spectroscopy measurements. These properties proved the contribution of Maxwell-Wagner's interfacial polarization and the presences of a structural change around 350K. The Mössbauer spectra recorded at room temperature highlighted the decrease of the average hyperfine field with the increase of  $x$ . The Mössbauer spectra under magnetic field were carried out to evaluate the proportion of each site and to confirm the non-collinear ferrimagnetic character of the samples. VSM measurements showed that saturation magnetization increases with the increase of zinc concentration, up to  $x=0.5$ , then decreases, whereas the coercivity ( $H_c$ ) decreases.

The third part of this work devotes to the magnetocaloric and hyperthermia properties of these ferrites. Magnetocaloric properties showed the decrease of the Curie temperature with the increase of zinc concentration. Also, these ferrites marked an interesting RCP values which make them possible materials for magnetic refrigeration, in particular the sample  $x = 0.7$  because of its near-ambient Curie temperature, ie 350K. The hyperthermia properties allowed

## Abstract

---

us to deduce that the sample  $x = 0.5$  can be promising candidate in hyperthermia for tumors treatment and this based on the values of SAR and ILP.

**Keywords:** spinel ferrites, co-precipitation, Rietveld refinement, magnetic refrigeration, hyperthermia, semiconducting nature, gap energy, Maxwell-Wagner polarization, collinear order, Mössbauer spectrometry without/under a magnetic field.

# Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
<i>Chapitre I : Rappel sur les nanomatériaux, les ferrites spinelles et état de l'art des ferrites Ni-Zn</i> ....	<b>5</b>
<b>I. Introduction</b> .....	<b>6</b>
<b>II. Les nanomatériaux</b> .....	<b>6</b>
<i>II.1. Introduction</i> .....	<b>6</b>
<i>II.2 Procédés de fabrication des nanomatériaux</i> .....	<b>6</b>
<b>III. Ferrites spinelles</b> .....	<b>8</b>
<i>III.1 Introduction</i> .....	<b>8</b>
<i>III.2 Composition chimique et structure cristallographique des ferrites spinelles</i> .....	<b>8</b>
<i>III.3 Méthodes de synthèse des ferrites spinelles</i> .....	<b>10</b>
<i>III.4 Propriétés magnétiques des ferrites spinelles</i> .....	<b>12</b>
<i>III.5 Propriétés diélectriques des ferrites spinelles</i> .....	<b>19</b>
<b>IV. Etat d'art des ferrites spinelles nickel zinc <math>Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4</math> (<math>0 \leq x \leq 1</math>)</b> .....	<b>23</b>
<i>IV.1 Introduction</i> .....	<b>23</b>
<i>IV.2 Résultats les plus marquants obtenus avec les ferrites nickel zinc</i> .....	<b>24</b>
<i>IV.3 Applications des ferrites spinelles nickel zinc en magnéto-calorie et en hyperthermie</i> .....	<b>31</b>
<b>V. Conclusion</b> .....	<b>41</b>
<i>Chapitre II : Synthèse et techniques de caractérisation</i> .....	<b>46</b>
<b>I. Introduction</b> .....	<b>47</b>
<b>II. Technique de synthèse</b> .....	<b>47</b>
<b>III. Techniques de caractérisation</b> .....	<b>48</b>
<i>III.1 Analyse thermique</i> .....	<b>48</b>
<i>III.2 Diffraction des rayons X</i> .....	<b>49</b>
<i>III.3 Microscope électronique en transmission</i> .....	<b>51</b>
<i>III.4 Mesures Infrarouge</i> .....	<b>52</b>
<i>III.5 Mesures UV visible</i> .....	<b>53</b>
<i>III.6 Mesures diélectriques</i> .....	<b>54</b>
<i>III.7 Mesures par spectrométrie Mössbauer</i> .....	<b>55</b>
<i>III.8 Mesures Magnétiques</i> .....	<b>62</b>

# Table des matières

<b>IV. Conclusion.....</b>	<b>63</b>
<i>Chapitre III : Effet du traitement thermique sur les propriétés structurales et magnétiques de l'échantillon <math>Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4</math>.....</i>	<b>65</b>
<b>I. Introduction.....</b>	<b>66</b>
<b>II. Analyse thermogravimétrique ATD/ATG.....</b>	<b>66</b>
<b>III. Analyse par diffraction des rayons X.....</b>	<b>67</b>
<b>IV. Analyse structurale par microscope électronique en transmission.....</b>	<b>70</b>
<b>V. Etude par spectrométrie Mössbauer .....</b>	<b>72</b>
<i>V.1. Mesures à 300K.....</i>	<i>72</i>
<i>V.2. Mesure à basse température.....</i>	<i>76</i>
<i>V.3. Mesure par spectrométrie Mössbauer sous champ.....</i>	<i>78</i>
<b>VI. Meures magnétiques.....</b>	<b>83</b>
<b>VII. Conclusion : .....</b>	<b>87</b>
<i>Chapitre IV : Propriétés structurales, optiques, diélectriques et magnétiques des spinelles de.....</i>	
<i><math>Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4</math> (<math>0 \leq x \leq 1</math>) .....</i>	<b>90</b>
<b>I. Introduction .....</b>	<b>91</b>
<b>II. Analyse par diffraction des rayons X .....</b>	<b>91</b>
<b>III. Observation par microscopie électronique en transmission.....</b>	<b>97</b>
<b>IV. Analyse par spectroscopie infrarouge .....</b>	<b>100</b>
<b>V. Analyse par spectroscopie UV-Visible.....</b>	<b>101</b>
<b>VI. Résultats obtenus à partir des mesures diélectriques .....</b>	<b>102</b>
<i>VI.1 Variation de la constante diélectrique et les pertes diélectriques en fonction de la fréquence. ..</i>	<i>103</i>
<i>VI.2 Variation de la constante diélectrique et des pertes diélectriques en fonction de la température. ....</i>	<i>105</i>
<i>VI.3 Evolution de la conductivité en fonction de la température .....</i>	<i>106</i>
<i>VI.4 Diagrammes de Nyquist (Cole-Cole) .....</i>	<i>107</i>
<b>VII. Analyse par spectrométrie Mössbauer .....</b>	<b>110</b>
<i>VII.1 Spectres Mössbauer enregistrés à 300K .....</i>	<i>110</i>
<i>VII.2 Spectres Mössbauer enregistrés à 77K .....</i>	<i>113</i>
<i>VII.3 Spectres Mössbauer réalisés sous un champ magnétique extérieur .....</i>	<i>115</i>
<b>VIII. Mesures magnétiques par VSM .....</b>	<b>117</b>

# Table des matières

---

<b>IX. Conclusion.....</b>	<b>119</b>
<i>Chapitre V : Applications des ferrites spinelles de .....</i>	<i>.....</i>
<i>Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en magnéto-calorie et en hyperthermie .....</i>	<i>124</i>
<b>I. Introduction .....</b>	<b>125</b>
<b>II. Application en magnéto-calorie .....</b>	<b>125</b>
<i>II.1 Introduction .....</i>	<i>125</i>
<i>III.2 Courbes de l'aimantation en fonction de la température .....</i>	<i>125</i>
<i>II.3 Aimantation en fonction du champ magnétique .....</i>	<i>129</i>
<i>II.4 Conclusion .....</i>	<i>137</i>
<b>III. Application en hyperthermie .....</b>	<b>137</b>
<i>III.1 Introduction .....</i>	<i>137</i>
<i>III.2 Paramètres expérimentaux d'hyperthermie .....</i>	<i>137</i>
<i>III.3 Matériel et mesures calorimétriques .....</i>	<i>138</i>
<i>III.4 Résultats des mesures calorimétriques .....</i>	<i>139</i>
<b>IV. Conclusion du chapitre .....</b>	<b>142</b>
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>145</b>

## Liste des figures

<b>Figure I. 1 :</b> Schéma de principe montrant l'élaboration des nanomatériaux manufacturés selon les deux approches.....	7
<b>Figure I. 2 :</b> Structure spinelle avec ses deux types de sites interstitiels.....	8
<b>Figure I. 3:</b> (a) Schéma illustrant la notion de superéchange [15] (b) Angles entre les différentes paires d'ions dans la structure spinelle. Les atomes A sont en sites A (tétraédriques), les atomes B en sites B (octaédriques).....	15
<b>Figure I. 4:</b> Orientations des aimantations dans le modèle de Yafet-Kittel. ....	16
<b>Figure I. 5 :</b> Cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique. ....	17
<b>Figure I. 6 :</b> Matériau magnétique dur (a) et matériau magnétique doux (b). ....	17
<b>Figure I. 7:</b> Évolution du champ coercitif (HC) avec le diamètre (d) d'une particule. $d_B$ est le diamètre de blocage au-dessous duquel les particules sont dans l'état superparamagnétique, et $d_C$ le diamètre de transition mono/polydomain.....	18
<b>Figure I. 8:</b> Evolution des différents types de polarisation en fonction de la fréquence. ....	21
<b>Figure I. 9:</b> Diagramme de Nyquist. ....	23
<b>Figure I. 10:</b> Images MET de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ [25]. ....	25
<b>Figure I. 11:</b> Diffractogrammes X de $NiFe_2O_4$ synthétisé par co-précipitation à pH 10.....	26
<b>Figure I. 12:</b> Spectre Mössbauer à 300K de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ : (a) échantillon brut, calciné à.....	27
<b>Figure I. 13 :</b> Variation de l'aimantation à saturation et du champ coercitif pour $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ [32].	28
<b>Figure I. 14:</b> Variation du paramètre de maille de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ [35]. ....	29
<b>Figure I. 15:</b> Spectre Mössbauer à 300K de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ [40]. ....	30
<b>Figure I. 16:</b> Variation des pertes diélectriques de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ [41]. ....	30
<b>Figure I. 17:</b> Variation de l'énergie de gap de $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ .....	31
<b>Figure I. 18:</b> Visualisation du principe de l'effet magnéto-calorique. ....	32
<b>Figure I. 19:</b> Principe de la réfrigération magnétique à base du cycle AMRR. ....	33
<b>Figure I. 20:</b> Représentation schématique des nano-objets : formées d'un cœur magnétique (gris), protégées par une coquille biocompatible (bleu) sur laquelle sont greffés des peptides permettant le ciblage des tumeurs, ces particules sont destinées à être injectées directement par voie intraveineuse [55]. ....	36
<b>Figure I. 21:</b> Variation de la température libérée par les nanoparticules de $NiFe_2O_4$ .....	39
<b>Figure I. 22:</b> Evolution de la température en fonction du temps pour différente taille de $NiFe_2O_4$ [65]. ....	40
<b>Figure I. 23:</b> Variation du taux SAR en fonction de la taille pour un champ de 126 et 2200e [65]. ...	40
<b>Figure I. 24:</b> Variation de la température en fonction du temps pour $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ [62]. ....	41
<b>Figure II. 1:</b> Etapes suivies et matériels utilisés pour la synthèse des échantillons.....	48
<b>Figure II. 2:</b> Appareil ATD /ATG SETARAM Lab Sys Evo. ....	49

## Liste des figures

---

<b>Figure II. 3:</b> Banc de diffraction (Burker D8 Advance).....	50
<b>Figure II. 4:</b> Schéma de principe d'un microscope électronique en transmission.....	51
<b>Figure II. 5 :</b> Microscope électronique en transmission installé aux UATRS. ....	52
<b>Figure II. 6:</b> Principe de fonctionnement du spectromètre UV-visible. ....	54
<b>Figure II. 7:</b> Schéma illustrant un condensateur plan. ....	54
<b>Figure II. 8:</b> Appareillage des mesures diélectriques. ....	55
<b>Figure II. 12 :</b> Principe de la résonance entre un émetteur et un absorbeur [10]. ....	56
<b>Figure II. 13 :</b> Niveaux d'énergie nucléaire du noyau $^{57}\text{Fe}$ et spectres Mössbauer.....	58
<b>Figure II. 14:</b> Cartographie de $\delta$ .....	58
<b>Figure II. 15:</b> Schéma de principe du spectromètre Mössbauer.....	59
<b>Figure II. 16:</b> Schéma de peuplement de l'état excité $I=3/2$ du $^{57}\text{Fe}$ à partir de $^{57}\text{Co}$ instable.....	60
<b>Figure II. 17:</b> Spectre Mössbauer mesuré à la température .....	61
<b>Figure II. 18:</b> Dispositif expérimental de la spectroscopie Mössbauer. ....	61
<b>Figure II. 19 :</b> Schéma du principe du magnétomètre de Foner.....	62
<b>Figure III. 1:</b> Courbe ATD/ATG relatif à l'échantillon $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . ....	67
<b>Figure III. 2:</b> Spectres DRX relatifs à $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Echantillon non traité (Brut) et calciné à différentes températures (600, 800, 900 et 1000°C).....	68
<b>Figure III. 3:</b> Evolution de la taille des cristallites de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ en fonction de la température de calcination.....	69
<b>Figure III. 4:</b> Images MET de l'échantillon $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calciné à 600 (a), 800(b), 900 (c) et 1000°C (d).....	70
<b>Figure III. 5:</b> Analyse EDX réalisée sur l'échantillon $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calciné à 1000°C.....	71
<b>Figure III. 6 :</b> Spectres Spectres Mössbauer enregistrés à 300K de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ à différentes températures de calcination .....	72
<b>Figure III. 7 :</b> Spectre Mössbauer, enregistré à 300K, relatif à l'échantillon brut mesuré avec une faible vitesse.....	74
<b>Figure III. 8 :</b> Evolution du champ hyperfin moyen $\langle H_{\text{hyp}} \rangle$ en fonction de la température de calcination.....	75
<b>Figure III. 9:</b> Spectre Mössbauer enregistré à 77K pour l'échantillon $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calciné à 1000°C.....	77
<b>Figure III. 10:</b> Représentation des différents vecteurs champs (a) et schéma explicatif montrant la position de l'échantillon, les rayons gamma, les champs extérieur et effectif (b).....	79
<b>Figure III. 11:</b> Spectre Mössbauer relatif à l'échantillon $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , mesuré à 11K, sous un champ magnétique de 8T.....	80
<b>Figure III. 12:</b> Evolution thermique du champ hyperfin moyen $\langle H_{\text{hyp}} \rangle$ pour $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calciné à 1000°C.....	82



## Liste des figures

<b>Figure III. 13:</b> modèle Core-Shell.....	83
<b>Figure III. 14:</b> Cycles hystérésis à 300K (a) et à 5K (b) de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ .....	85
<b>Figure III. 15 :</b> Évolution du champ coercitif en fonction de la température de calcination.....	86
<b>Figure III. 16:</b> Évolution de l'aimantation à saturation en fonction de la température de calcination.....	86
<b>Figure III. 17:</b> Evolution de $D \times M_s$ en fonction de D la taille des particules.....	87
<b>Figure IV. 1:</b> Spectres DRX des $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ , enregistrés à 300K, pour différentes compositions de Zn. ....	92
<b>Figure IV. 2 :</b> Evolution du paramètre de maille, a, en fonction de la composition x du zinc. ....	94
<b>Figure IV. 3:</b> Raffinement Rietveld du spectre de diffraction X relatif à l'échantillon $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ . Spectre expérimentale en rouge, calculé en noir et la fonction différence en vert.....	95
<b>Figure IV. 4:</b> Evolution du paramètre d'inversion, $\delta$ , en fonction de la composition, x, du zinc. ....	96
<b>Figure IV. 5 :</b> Images MET réalisées sur des échantillons $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ et pour différentes composition x du zinc. ....	97
<b>Figure IV. 6:</b> Histogrammes de distribution des tailles des nanoparticules pour les différents échantillons $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ....	98
<b>Figure IV. 7:</b> Spectre EDX réalisé sur l'échantillon $Ni_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$ . ....	99
<b>Figure IV. 8:</b> Spectres IR des échantillons $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ( $0 \leq x \leq 1$ ). ....	100
<b>Figure IV. 9:</b> Spectres d'absorption UV-visible des échantillons de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ . ....	101
<b>Figure IV. 10:</b> Dépendance en fréquence de la constante diélectrique ( $\epsilon'$ ) et des pertes diélectrique ( $\tan\delta$ ) des échantillons de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ à diverses températures. ....	104
<b>Figure IV. 11 :</b> Dépendance en température de la constante diélectrique ( $\epsilon'$ ) et des pertes diélectrique ( $\tan\delta$ ) à différentes fréquences des échantillons de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ . ....	106
<b>Figure IV. 12 :</b> Evolution du $\log(\sigma)$ en fonction de $1000/T$ à la fréquence de 100kHz des échantillons de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ .....	107
<b>Figure IV. 13:</b> Diagramme de Nyquist pour les échantillons de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ . ....	108
<b>Figure IV. 14:</b> Spectres Mössbauer, enregistrés à 300K, des échantillons de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ .....	110
<b>Figure IV. 15:</b> Evolution d' Evolution du champ hyperfin moyen, $\langle H_{hyp} \rangle$ , pour les échantillons de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ en fonction de x.....	113
<b>Figure IV. 16:</b> Spectres Mössbauer, enregistrés à 77K, des échantillons de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ et distribution du champ relative à la composition $x=0,7$ . ....	114
<b>Figure IV. 17:</b> Spectres Mössbauer mesurés, à 11K, un sous champ magnétique de 8T des échantillons de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ .....	116
<b>Figure IV. 18:</b> Cycles d'hystérésis des échantillons $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ mesurés à 300 (a) et à 1,8K (b). ....	117

## Liste des figures

---

<b>Figure IV. 19 :</b> Variation, à T=300K, de l'aimantation à saturation, MS, et du champ coercitif, HC, en fonction de la composition $x$ du zinc.....	118
<b>Figure V. 1:</b> Dépendance thermique de l'aimantation M de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ sous un champ magnétique de 50 mT. ....	126
<b>Figure V. 2:</b> Tracés de $dM/dT$ relatif aux échantillons $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ . ....	127
<b>Figure V. 3:</b> Evolution de TC en fonction de $x$ . ....	127
<b>Figure V. 4:</b> Variation de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température pour les échantillons $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ . ....	128
<b>Figure V. 5 :</b> Isothermes de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué pour $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ( $0,4 \leq x \leq 0,7$ )... ..	130
<b>Figure V. 6:</b> Tracés d'Arrott relatives aux échantillons $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ . ....	132
<b>Figure V. 7 :</b> Courbes $-\Delta S_m(T)$ des échantillons $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ pour différents champs magnétiques. ....	133
<b>Figure V. 8 :</b> Courbes $-\Delta S_m(T)$ à $\Delta(H)= 1T$ pour les différentes compositions des échantillons $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ .....	134
<b>Figure V. 9:</b> Evolution de RCP en fonction de H des échantillons $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ( $0,4 \leq x \leq 0,7$ ) .....	135
<b>Figure V. 10:</b> Montage expérimental typique pour les mesures d'hyperthermie (le haut du schéma) et montage adopté pour effectuer nos mesures d'hyperthermie (le schéma du bas). ....	139
<b>Figure V. 11:</b> Courbes Variations des températures en fonction du temps pour les échantillons $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ et ce pour les différentes compositions $x$ .....	140

## Liste des tableaux

<b>Tableau I. 1:</b> Exemples de ferrites spinelles normale, inverse et mixte.....	9
<b>Tableau I. 2 :</b> Avantages et inconvénients des méthodes utilisées pour la synthèse des ferrites spinelles.....	11
<b>Tableau I. 3:</b> Températures de Curie de quelques ferrites spinelles.....	15
<b>Tableau I. 5:</b> Différents types de polarisations.....	20
<b>Tableau I. 6 :</b> Caractéristiques de quelques matériaux à EMC géant autour de TC [52]. ....	34
<b>Tableau III. 1 :</b> Taille des grains estimées par MET de l'échantillon $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ calciné à différentes températures.....	71
<b>Tableau III. 2 :</b> Pourcentages atomiques des éléments de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ calciné à 1000°C.....	72
<b>Tableau III. 3:</b> Paramètres hyperfins déduits des ajustements des spectres relatifs aux échantillons $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ non traité et calciné à 600, 800, 900 et 1000°C. ....	74
<b>Tableau III. 4 :</b> Paramètres hyperfins déduits du calcul du spectre de la Figure III.9. ....	77
<b>Tableau III. 5:</b> Paramètres hyperfins déduits de l'ajustement du spectre Mössbauer de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ calciné à 1000°C et mesuré, à 11K, sous un champ de 8T. ....	80
<b>Tableau IV. 1:</b> Valeurs déduites des spectres DRX et de leurs affinements. $a$ étant le paramètre de maille, $D$ la taille des cristallites, $d_x$ la densité, $R_{wp}$ le facteur de profil pondéré, $R_{exp}$ le facteur d'erreur statistique, $\chi^2$ le résidu et $\delta$ le paramètre d'inversion. ....	95
<b>Tableau IV. 2:</b> Pourcentages atomiques obtenus par EDX et ceux théoriques pour l'échantillon $Ni_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$ .....	99
<b>Tableau IV. 3 :</b> Energie de gap, $E_g$ , des échantillons de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ .....	102
<b>Tableau IV. 4:</b> Les paramètres $R$ , $Q$ et $n$ des circuits équivalents à 298K et à 473K des différents échantillons de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ .....	109
<b>Tableau IV. 5:</b> Valeurs des paramètres hyperfins, à 300K, déduites des ajustements des spectres Mössbauer de la figure IV.14. $H_{hyp}$ étant le champ hyperfin, $\langle H_{hyp} \rangle$ le champ hyperfin moyen, $A$ le pourcentage d'aire, $\Delta E_Q$ la séparation quadripolaire et $IS$ le déplacement isomérique. ....	111
<b>Tableau IV. 6:</b> Paramètres hyperfins déduits de l'ajustement des spectres Mössbauer de la figure IV.16.....	114
<b>Tableau IV. 7:</b> Paramètres hyperfins déduits de l'ajustement des spectres Mössbauer sous champ des échantillons de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ .....	116
<b>Tableau V. 1:</b> Température paramagnétique, $\theta$ , et température de Curie, $T_C$ , des échantillons .....	129
<b>Tableau V. 2:</b> Données magnétocaloriques des échantillons $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ et celles d'autres matériaux de la littérature. ....	136
<b>Tableau V. 3:</b> Valeurs de $C$ , SAR et ILP de différentes compositions de $x$ .....	141

## Liste des tableaux

---

<i>Tableau V. 4 : Valeurs de SAR et ILP de nos échantillons ainsi que celles calculées pour d'autres ferrites spinelles de la littérature.....</i>	<i>141</i>
--	------------

## Introduction générale

Ce travail concerne la synthèse et la caractérisation des ferrites spinelles Ni-Zn.

Ces ferrites sont des oxydes magnétiques possédant la structure spinelle cubique et ayant une formule générale qui s'écrit  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$  [1] ; où Me représente un ou des cations appartenant souvent à des métaux de transition. Dans cette structure, les ions  $\text{O}^{2-}$  forment un réseau cubique à faces centrées conduisant à la formation de deux types de sites interstitiels, tétraédriques et octaédriques symbolisés respectivement par les lettres A et B entourés par 4 et 6 oxygènes. Pour ces ferrites, la nature des cations et leurs distributions entre les deux sites A et B donnent naissance à plusieurs propriétés magnétiques intrinsèques permettant des applications, très intéressantes, dans divers domaines. De ces applications, nous citons la réfrigération magnétique et l'hyperthermie qui font l'objet de ce travail de thèse.

La demande accrue du froid a fait à ce que la réfrigération magnétique a suscité un grand intérêt ces dernières décennies comme une solution alternative aux systèmes de réfrigération conventionnels. Ces derniers présentent l'inconvénient de fonctionner avec des fluides frigorigènes qui ont souvent un impact direct sur la couche d'ozone contribuant ainsi à l'effet de serre. Ainsi, la réfrigération magnétique reste une technique verte présentant une grande efficacité énergétique. Ce type de réfrigération est basé sur l'effet magnétocalorique, une propriété physique que présentent certains matériaux magnétiques aux alentours de leurs températures de Curie et qui consiste en l'absorption ou libération de l'énergie thermique pendant les cycles de magnétisation et de démagnétisation. Ces matériaux dits réfrigérants magnétiques, peuvent être exploités dans des cycles de réfrigération pour des applications quotidiennes en répondant aux critères suivants : avoir un effet magnétocalorique important et une température de Curie proche de l'ambiante. Ces deux critères constituent un défi pour la communauté scientifique pour la découverte de nouveaux matériaux comme réfrigérants magnétiques.

Depuis la découverte d'un effet magnétocalorique géant, par *Pecharsky* et *Gschneidner* en 1997 [2], dans  $\text{Gd}_5\text{Si}_{1.5}\text{Ge}_{2.5}$ , les études sur les matériaux présentant un effet magnétocalorique se multiplient. En effet, plusieurs matériaux ont été découverts et les ferrites spinelles ont fait partie.

*Chaudhary et al.* [3] ont montré que les ferrites spinelles  $\text{Mn}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$  préparés par la méthode hydrothermale présentent un changement d'entropie magnétique,  $-\Delta S_M^{\text{max}}$  de  $0,88 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ , autour de leur température de Curie,  $T_C=300\text{K}$  et ce sous un champ magnétique

appliqué  $\Delta H=5T$ . De leurs côté, *Hariharan et al.* [4] ont étudié des ferrites de cobalt synthétisés par co-précipitation et se sont intéressés à l'effet magnéto-calorique dans ces matériaux. Ils ont évalué, à la température ambiante,  $-\Delta S_M^{max}$  à  $0,13J.kg^{-1}K^{-1}$  sous un champ  $\Delta H$  de 3T. Par ailleurs, *Chau et al.* [5] dans leurs études sur des ferrites Ni-Zn, ont conclu que la ferrites  $Ni_{0,3}Zn_{0,7}Fe_2O_4$  préparée par réaction solide, présente un  $-\Delta S_M^{max}$  de  $0,98 Jkg^{-1}K^{-1}$  autour de  $T_C$  égale à 300K et sous un champ magnétique appliqué de 1,35T. Le même système a été aussi investigué par *Anwar et al.* [6] et il en ressort que pour des teneurs en zinc comprises entre 0 et 0,7 que ces nanoparticules  $-\Delta S_M^{max}$  a été évaluée à  $1,15Jkg^{-1}K^{-1}$  pour un champ  $\Delta H$  de 2,5T et présentent une puissance relative de refroidissement importante, égale à  $161Jkg^{-1}$ .

Les ferrites Ni-Zn sont aussi sollicités pour des applications dans l'hyperthermie. Cette technique est une méthode thérapeutique pour le traitement des tumeurs cancéreuses. Le terme «hyperthermie» est dérivé de deux mots grecs, «hyper» et «Therme», signifiant respectivement «montée» et «chaleur» [7]. Comme les cellules cancéreuses sont sensibles aux températures élevées ; elles peuvent être détruites à des températures allant de 41 à 47 ° C et ce pendant un temps de traitement allant de 20 à 60 minutes [8,9]. Rappelons que le principe de l'hyperthermie par des nanoparticules magnétiques consiste à injecter ces dernières dans des cellules tumorales qui sous l'action d'un champ électromagnétique, ces nanoparticules s'échauffent ce qui entraîne la destruction des dites cellules.

Cette thérapie par hyperthermie utilisant des nanoparticules magnétiques a été découverte pour la première fois par *Gilchrist et al.*, en 1957, en utilisant des nanoparticules  $\gamma-Fe_2O_3$  [10]. Après cette découverte, de nombreuses études ont été réalisées pour développer de nouveaux matériaux plus efficaces, biocompatibles et chimiquement stables.

Parmi les ferrites spinelles utilisées dans cette thérapie, celles à base de nickel et de zinc ( $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ) ont suscité une attention considérable en raison de leur faible cout de production, stabilité chimique et physique ainsi que leurs propriétés magnétiques intéressantes. Ces caractéristiques, nous ont encouragés pour étudier dans une première étape leurs caractérisations structurales et magnétiques. Nous nous sommes intéressés dans une seconde étape à leurs applications aussi bien en tant que nanomatériaux pour des applications dans la réfrigération magnétique que dans l'hyperthermie.

Ce travail de thèse sera donc structuré en cinq chapitres :

Le premier chapitre est réservé à une étude bibliographique sur les ferrites spinelles d'une façon générale et aux ferrites spinelles  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  en particulier. Nous rappelons aussi les différents paramètres qui peuvent impacter les propriétés aussi bien structurales que magnétiques. Aussi, un rappel sur les principes de fonctionnement de la réfrigération magnétique et l'hyperthermie sont détaillés.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons la technique de synthèse des échantillons ainsi que les différentes techniques complémentaires de caractérisation des échantillons à savoir la diffraction des rayons X, Microscope électronique en Transmission, la spectrométrie infrarouge, la spectrométrie UV-visible, les mesures diélectriques, la spectrométrie Mössbauer sur  $^{57}\text{Fe}$  en mode transmission et les mesures magnétiques par magnétomètre à échantillon vibrant.

Le troisième chapitre concerne l'étude des propriétés structurale et magnétique du composé  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  en fonction de la température de calcination.

Le quatrième chapitre traite l'influence de la composition du zinc sur les propriétés structurales, optiques, diélectriques et magnétique des échantillons  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) calcinés à  $1000^\circ\text{C}$ .

Dans le dernier chapitre, nous sommes intéressés aux pouvoir magnéto-caloriques et hyperthermiques des échantillons. Les études que nous avons réalisées, nous ont permis de faire une sélection d'échantillons candidats pour l'une ou l'autre des deux applications.

### Références

- [1] P. Gao, X. Hua, V. Degirmenci , D. Rooney, M. Khraisheh, R. Pollard, R. M. Bowman, E.V. Rebrov, *J. Magn. Magn. Mater.*, 348 (2013), P. 44.
- [2] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneider, *Phys Rev Lett.*, 78 (23) (1997), P. 4494.
- [3] V. Chaudhary, R. V. Ramanujan (2014), *Mater. Res. Soc. Proc.*, 1708 (2014), P. 527.
- [4] S. Hariharan, J. Gass, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 10 (2005), P.398.
- [5] N. Chau, N.K. Thuan, D.L. Minh, N.H. Luong, *VNU J. Math. Phys.*, 24 (2008), P. 155.
- [6] M.S. Anwar, F. Ahmed, B. H. Koo, *Acta Mater.*, 71 (2014), P. 100.
- [7] Y. Javed, K. Ali, Y. Jamil, *Complexe Magnetic Nanostructure*, (2017), P. 393.
- [8] H. Chiriac, T. Petreus, E. Carasevici, L. Labusca, D.-D. Herea, C. Danceanu, N. Lupu, *J. Magn. Magn. Mater.*, 380 (2015), P. 13.
- [9] P. Moroz, S. Jones, B. Gray, *Int. J. Pharm.*, 18 (2002), P. 267.
- [10] K. Gilchrist, R. Medal, W. D. Shorey, R. C. Hanselman, J. C. Parrott, C. B. Talor, *Ann. Surg.*, 146 (1957), P. 596.



*Chapitre I : Rappel sur les nanomatériaux, les ferrites  
spinelles et état de l'art des ferrites Ni-Zn*

## I. Introduction

Ce chapitre bibliographique présente, dans une première partie, un bref rappel sur les nanomatériaux ainsi que des généralités sur les ferrites spinelles y compris la structure cristalline, la méthode de synthèse, et aussi une revue sur leurs propriétés magnétiques et électriques. La seconde partie est consacrée à l'état de l'art des ferrites spinelles nickel zinc. Enfin, la dernière partie présente les concepts de la magnétocalorie et l'hyperthermie ainsi que des études réalisées sur les pouvoirs magnétocalorique et hyperthermique des ferrites Ni-Zn.

## II. Les nanomatériaux

### II.1. Introduction

L'unité de référence pour les nanomatériaux est le nanomètre ( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$ ). Le préfixe «nano» vient du grec *nannos* qui signifie «nain». Les nanoparticules font partie des nanomatériaux, elles peuvent être des nanoparticules naturelles ou manufacturées.

Même si les nanomatériaux ont été utilisés depuis longtemps, leur définition n'a été précisée, qu'en 2008. Ils sont définis comme étant des nano-objets dont au moins une de leurs trois dimensions physiques est comprise entre 1 et 100 nm. A cette échelle, de tels nanomatériaux présentent des propriétés physico-chimiques spécifiques. Ainsi, un nano-objet ayant trois dimensions dans le domaine nanométrique sera alors appelé nanoparticule, alors qu'avec deux dimensions, c'est un nano-fil et enfin avec une dimension c'est un nano-feuillet. Pours, ils se présentent sous forme d'agrégats et/ou d'agglomérats de granulométrie moyenne dépassant le micron. Ils peuvent être utilisés en tant que tels (purs) ou intégrés à des matrices solides, liquides ou pulvérulentes. Lorsque les nano-objets sont inclus ou intégrés à la structure d'un matériau, les termes nanomatériaux ou nano-composites sont utilisés.

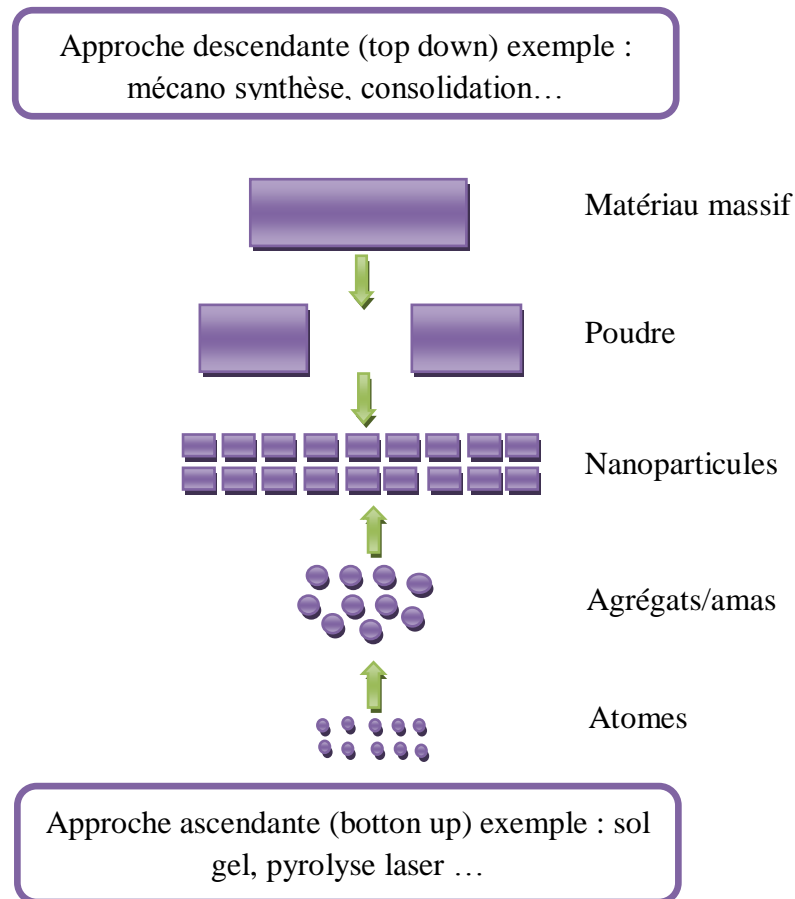
### II.2 Procédés de fabrication des nanomatériaux

Les nanomatériaux manufacturés peuvent être préparés par deux approches différentes. On distingue l'approche ascendante (en anglais bottom-up) de l'approche descendant (top-down).

- L'approche «*ascendante*» consiste à construire les nanomatériaux atome par atome ou agrégat par agrégat, et de les assembler d'une façon précise, et contrôlée, ce qui permet donc l'élaboration de matériaux fonctionnels avec une structure bien maîtrisée. Pour ce type d'approche, deux procédés d'élaboration sont utilisés : chimiques comme la méthode de co-précipitation, méthode sol-gel, ..., et physiques, telle la technique de dépôt par évaporation/condensation, la technique d'ablation laser, ....

- L'approche « descendante » consiste à miniaturiser un système en optimisant les techniques industrielles utilisées. Dans ce sens, les structures (matériaux) sont ainsi graduellement sous-dimensionnés ou fractionnés jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques. Les méthodes mécaniques la mécano-synthèse, la déformation par torsion, ... sont l'une des principales techniques actuellement utilisées dans cette approche.

Les dites approches permettent l'obtention des tailles nanométriques, mais la différence entre les deux résulte dans le fait que l'approche ascendante a comme principaux avantages le contrôle de la structure et l'état des nanomatériaux, alors que l'approche descendante permet l'obtention d'une quantité importante de nanomatériaux sans contrôle de leur état. La **Figure I.1** représente le schéma de principe pour ces deux approches.



**Figure I. 1 : Schéma de principe montrant l'élaboration des nanomatériaux manufacturés selon les deux approches.**

### III. Ferrites spinelles

#### III.1 Introduction

Les ferrites sont des céramiques à base d'oxydes très utilisés dans différents domaines tels que les télécommunications, l'environnement, la médecine et autres [1-4].

Les éléments chimiques composant ces matériaux sont diverses, et permettant l'obtention de matériaux avec des propriétés magnétique allant d'un magnétisme doux jusqu'aux aimants permanents tout en passant par les mémoires magnétiques.

Se basant sur la structure cristalline, les ferrites peuvent être classées en trois sous-familles : les spinelles (cas de  $MgAl_2O_4$ ), les grenats (comme  $Mn_3Al_3Si_3O_{12}$ ) et les ferrites hexagonaux (cas de  $BaFe_{12}O_{19}$ ).

#### III.2 Composition chimique et structure cristallographique des ferrites spinelles

Les ferrites spinelles possèdent la même structure cristallographique que le spinelle minérale  $MgAl_2O_4$ . Leur formule générale est  $MFe_2O_4$  où M représente un ou plusieurs ions divalents, on parlera alors respectivement de ferrites simples et mixtes. Ces ions (M) appartiennent en général à la série des ions des métaux de transition comme  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , ... . Pour une structure spinelles de type  $MFe_2O_4$ , les ions  $O^{2-}$ , ayant le rayon ionique le plus important ( $1,4\text{Å}$ ), forment un réseau cubique à faces centrées. Dans ce type d'empilement, deux types de sites interstitiels se forment, le site tétraédriques (site **A**) et le site octaédriques (site **B**), ils sont entourés respectivement par 4 et 6 oxygènes (**Figure I. 2**). Les ions métalliques viennent se placer dans les deux types de sites interstitiels disponibles. Chaque maille élémentaire possède 64 sites tétraédriques «**A**» et 32 octaédriques «**B**» dont seulement 8 et 16 respectivement sont occupés. La maille élémentaire contient huit motifs de  $MFe_2O_4$  [5].

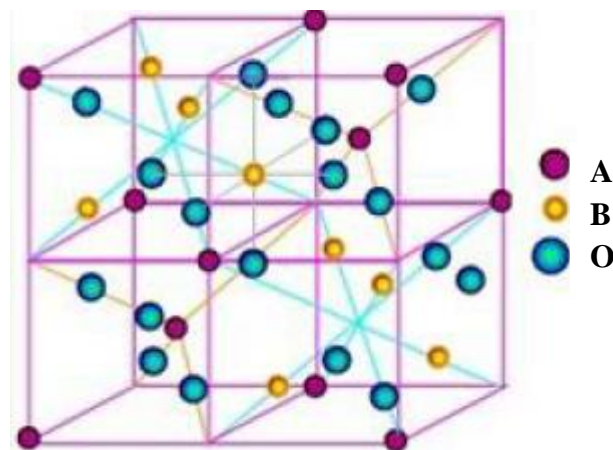


Figure I. 2 : Structure spinelle avec ses deux types de sites interstitiels.

# Chapitre I : Rappel sur les nanomatériaux, les ferrites spinelles et état de l'art des ferrites Ni-Zn

Selon la répartition des ions entre les sites tétraédriques et octaédriques on distingue plusieurs types de spinelles :

### III.2.1 Ferrite spinelle normale

Dans les ferrites normales, les ions divalents se placent tous en sites tétraédriques et les ions trivalents en sites octaédriques. C'est le cas par exemple du ferrite de zinc, que l'on note  $(\text{Zn}^{2+})[\text{Fe}^{3+}]_2\text{O}_4$ . Les ions en sites tétraédriques et octaédriques sont respectivement entre parenthèses et entre des crochets.

### III.2.2 Ferrite spinelle inverse

Pour les ferrites spinelles inverses, les ions divalents sont placés dans les sites octaédriques tandis que les ions trivalents se répartissent par moitié entre les sites A et B. C'est le cas par exemple du ferrite spinelle de nickel  $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}^{3+} \text{Ni}^{2+}]\text{O}_4$ .

### III.2.3 Ferrite spinelle mixte

Les ferrites de structure normale et les ferrites de structure inverse représentent deux extrêmes entre lesquels toute une gamme de répartitions est possible, nommée souvent ferrite mixte. Afin de se rendre compte de cette distribution cationique, la formule du ferrite peut donc s'écrire d'une manière générale sous la forme suivante :  $(\text{M}^{2+}_{\delta}\text{Fe}^{3+}_{1-\delta})[\text{M}^{2+}_{1-\delta}\text{Fe}^{3+}_{1+\delta}]\text{O}_4$  où  $\delta$  représente le degré d'inversion cationique :

- ✓  $\delta = 1$ , dans le cas d'une ferrite inverse ;
- ✓  $\delta = 0$ , dans le cas d'une ferrite normale.

Le **Tableau I.1** regroupe des exemples de ferrites spinelles normales, inverses et mixtes.

Tableau I. 1: Exemples de ferrites spinelles normale, inverse et mixte.

Ferrite	Distribution des ions	Paramètre d'inversion $\delta$
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	$(\text{Zn}^{2+})[\text{Fe}^{3+}]$	0,0 [6]
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	$(\text{Fe}^{3+})[\text{Ni}^{2+}\text{Fe}^{3+}]$	1,0 [6]
$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	$(\text{Mn}^{2+}_{0.8}\text{Fe}^{3+}_{0.2})[\text{Mn}^{2+}_{0.2}\text{Fe}^{3+}_{1.8}]$	0,2 [7]
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	$(\text{Fe}^{3+})[\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}]$	1,0 [8]

Les propriétés des ferrites spinelles dépendent de la méthode et des conditions de synthèse, des types des ions métalliques constitutifs et de leurs répartitions dans les sites interstitiels.

Cette répartition résulte de la structure électronique de l'ion, de son diamètre et de son énergie électrostatique.

### **III.3 Méthodes de synthèse des ferrites spinelles**

La méthode et les conditions de synthèse ont un effet très important sur la taille, la morphologie ainsi que la stœchiométrie des ferrites spinelles et par conséquent sur leurs propriétés chimiques et physiques. Nous décrivons brièvement dans ce qui suit quelques méthodes de synthèse des ferrites spinelles les plus utilisées dans notre laboratoire ainsi que leurs avantages et inconvénients.

#### **III.3.1 Méthode sol gel**

Le procédé sol-gel, contraction des termes «solution-gélification», repose sur les réactions d'hydrolyse et de condensation d'alcoxydes métalliques  $M(OR)_n$  ( $M=Si, Ti, Zr, V, \dots$ ) en solution (sol), permettant d'aboutir à un réseau de viscosité infinie (gel) [9]. Il est ainsi possible de synthétiser une grande variété de matériaux de type polymère minéral sous différentes formes (monolithes, films minces, fibres, poudres). Habituellement, la synthèse de tels matériaux se fait par un apport énergétique conséquent. Or, le procédé sol-gel permet de le réaliser à température modérée, voire à la température ambiante, d'où la qualification de «chimie douce».

#### **III.3.2 Méthode de co-précipitation**

C'est l'une des plus anciennes méthodes de synthèse, elle peut conduire à l'obtention de plus grandes quantités de poudre avec des tailles de grains nanométriques [10]. Elle passe par deux étapes. La première consiste à réaliser la précipitation de la poudre: c'est la partie chimie douce proprement dite. Elle permet soit l'obtention directe de l'oxyde mixte attendu, soit l'obtention des précurseurs composés des oxydes ou des hydroxydes des métaux entrant dans la composition de l'oxyde mixte attendu. La deuxième étape est constituée d'un ou plusieurs traitements thermiques, étape nécessaire pour éliminer les résidus de synthèse adsorbés à la surface des grains et afin d'obtenir le composé voulu.

#### **III.3.3 La mécano-synthèse**

Elle se définit comme étant un procédé de synthèse de matériaux par broyage à sec ou en présence d'un agent de contrôle dans un broyeur à haute énergie [11].

### III.3.4 Méthode d'auto-combustion

La méthode d'auto combustion est une voie de synthèse chimique qui ne nécessite pas de calcination. Dans cette méthode, les précurseurs sont décomposés thermiquement dans une flamme résultant de la réaction de combustion d'un combustible et d'un carburant. Dans la plupart des cas, l'oxygène ou l'air sont utilisés comme combustible et le méthane (CH<sub>4</sub>) est choisi comme carburant [12] qui peut être substitué par d'autres carburants tels que l'acétylène ou l'éthylène.

### III.3.5 Méthode céramique

La méthode céramique ou la réaction à l'état solide est la voie la plus simple, elle est très utilisée pour la préparation des solides. Elle consiste à chauffer des solides non volatils qui réagissent entre eux pour former le produit désiré. Cette méthode est utilisée largement à l'échelle industrielle et en laboratoire et peut être utilisée pour la synthèse des matériaux comme les oxydes des métaux mixtes. Le procédé consiste à prendre des quantités stœchiométriques d'oxydes mixtes et de les broyer afin d'augmenter le contact interfacial et ensuite les chauffer au four pour assurer la diffusion homogène interatomique [13].

Le **Tableau I. 2** résume les avantages et les inconvénients de l'ensemble des méthodes de synthèse citées précédemment.

**Tableau I. 2 : Avantages et inconvénients des méthodes utilisées pour la synthèse des ferrites spinelles.**

Méthodes	Avantages	Inconvénients
<b>Sol gel</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Une meilleure homogénéité chimique du système.</li> <li>• Contrôle de la structure et de la composition à l'échelle moléculaire.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La durée d'obtention des gels peut varier des heures à des jours voire des mois.</li> <li>• Coût des précurseurs relativement élevé.</li> </ul>
<b>Co-précipitation</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Contrôle de la taille des grains et de la morphologie.</li> <li>• Exemptes d'impuretés.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Une perte de stœchiométrie au cours des étapes de filtration due à la différence de solubilité entre les précipités.</li> </ul>
<b>Mécano</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Facile à manipuler et</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Difficulté de contrôler la taille et la</li> </ul>

## Chapitre I : Rappel sur les nanomatériaux, les ferrites spinelles et état de l'art des ferrites Ni-Zn

<b>synthèse</b>	applicable pour les matériaux de tous les degrés de dureté.	morphologie des particules. <ul style="list-style-type: none"><li>• Une technique lente et son rendement reste faible.</li></ul>
<b>Méthode céramique</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Facile à mettre en œuvre.</li><li>• Production d'une grande quantité du produit fini.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Hautes températures.</li><li>• Réaction lente.</li><li>• Possibilité d'avoir un produit fini hétérogène.</li></ul>
<b>Auto-combustion</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Temps d'élaboration très court.</li><li>• Grande pureté.</li><li>• Basse consommation d'énergie et des équipements réduits.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Le risque de la combustion.</li><li>• Choix limite des agents structurants.</li></ul>

En se basant sur les avantages et les inconvénients de chacune de ces méthodes, nous avons choisi de synthétiser nos échantillons par la méthode de co-précipitation par ce qu'elle est simple, facile à mettre en œuvre et permet de contrôler la taille et la morphologie des nanoparticules produites.

### III.4 Propriétés magnétiques des ferrites spinelles

Lors de cette dernière décennie, les ferrites spinelles ont suscité un intérêt scientifique marquant. Leurs propriétés magnétiques leur confèrent un énorme potentiel d'applications dans plusieurs domaines, comme dans la réalisation des aimants permanents ou des noyaux inducteurs.

Nous allons rappeler dans les paragraphes qui suivent quelques notions sur le magnétisme jugées nécessaires à la compréhension des propriétés magnétiques des ferrites spinelles.

#### III.4.1 Comportement des matériaux dans un champ magnétique

Lorsqu'on applique un champ magnétique  $H$  à un matériau, celui-ci agit sur les moments magnétiques des atomes dont l'origine principale dans un atome libre est le spin de l'électron. Selon le type d'atome et le type des interactions existantes entre leurs moments, on assiste à des comportements magnétiques différents des matériaux. Ainsi, le paramètre qui permet de



classifier les matériaux suivant leur comportement magnétique est la susceptibilité magnétique  $\chi_m$  comme ils sont définis ci-dessous:

#### III.4.1.1 Matériaux diamagnétiques

Dans les matériaux diamagnétiques, tous les atomes possèdent une couche électronique complète, et ne possèdent donc pas de moment magnétique permanent. Sous l'effet d'un champ magnétique externe ces matériaux présentent une aimantation induite opposée à la direction du champ magnétique. Ils sont caractérisés par une aimantation nulle en absence du champ et des valeurs de susceptibilité magnétique négatives,  $\chi_m < 0$ , de l'ordre de  $-10^{-5}$ .

#### III.4.1.2 Matériaux paramagnétiques

Par définition, tous les matériaux qui ne sont pas diamagnétiques sont paramagnétiques, c'est à dire  $\chi_m > 0$ . Dans un matériau paramagnétique, les atomes ont un moment magnétique non-nul. Sous l'action d'un champ magnétique extérieur, la valeur moyenne de l'orientation des moments est modifiée et une aimantation induite parallèle au champ apparait. Toutefois, cette aimantation possède une valeur très faible car sous l'effet de l'agitation thermique, les moments magnétiques sont orientés de manière aléatoire. La susceptibilité magnétique est inversement proportionnelle à la température et suit la loi de Curie :

$$\chi_m = \frac{C}{T} \quad (I.1)$$

Où  $C$  est la constante de Curie.

La valeur de la susceptibilité magnétique pour les matériaux paramagnétiques est comprise entre  $10^{-3}$  et  $10^{-5}$  à température ambiante.

#### III.4.1.3 Matériaux ferromagnétiques

Un matériau ferromagnétique possède, même en l'absence de champ magnétique, un moment magnétique spontané. Sous l'effet du champ magnétique, ces matériaux s'aimantent fortement et peuvent garder une certaine aimantation même lorsque le champ appliqué est annulé. L'existence de cette aimantation peut s'expliquer par la mise en ordre des moments magnétiques permanents des atomes voisins qui interagissent entre eux. Au-delà d'une certaine température appelée température de Curie  $T_C$ , le matériau devient paramagnétique (l'agitation thermique brise l'ordre magnétique). En dessous de cette température, il existe donc une aimantation spontanée qui prend une valeur maximale lorsque tous les moments

magnétiques s'orientent dans la même direction. La susceptibilité  $\chi_m$  pour un matériau ferromagnétique s'écrit, selon la loi de Curie-Weiss, a pour expression:

$$\chi_m = \frac{c}{T-T_c} \quad (I.2)$$

Soumis à l'action d'un champ externe, ce matériau atteint une susceptibilité de l'ordre de  $10^6$ .

#### III.4.1.4 Matériaux ferrimagnétiques

Si les moments magnétiques d'une substance sont antiparallèles dans les domaines magnétiques et de tailles différentes, le moment magnétique total est différent de zéro. La substance est alors appelée ferrimagnétique. Il peut y avoir :

1. Un nombre égal de sous-réseaux cristallins de directions opposées mais l'alignement magnétique d'un sous-ensemble peut être plus fort que l'autre, comme dans le cas de la magnétite.
2. Le nombre de sous-réseaux cristallins d'une direction est plus important que le nombre dans l'autre direction, c'est le cas de la pyrrhotite.

Le ferrimagnétisme disparaît si on dépasse une certaine température, appelée température de Curie.

#### III.4.1.5 Matériaux antiferromagnétiques

Lorsqu'un matériau ferrimagnétique possède deux sous-réseaux antiparallèles et dont la somme aussi bien des moments parallèles qu'en antiparallèles est nulle, on parle dans ce cas d'antiferromagnétisme. Si un composé est proche de l'équilibre, la susceptibilité résultante est très faible, elle est de l'ordre des substances paramagnétiques. L'hématite et la goethite possèdent cette propriété. L'antiferromagnétisme disparaît si on dépasse une certaine température appelée température de Néel.

#### III.4.2 Température de Curie.

La température de Curie est la température pour laquelle les ferrites passent d'un état ferrimagnétique à un état paramagnétique accompagnée par une chute de l'aimantation à saturation. Les températures de Curie des principales ferrites spinelles sont répertoriées dans le **Tableau I.3**.

Notons que pour les ferrites mixtes de zinc, elle décroît avec l'augmentation du taux de zinc.

Tableau I. 3: Températures de Curie de quelques ferrites spinelles.

Ferrites spinelle	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Température de Curie (°C)	300	520	585	455	585

### III.4.3 Différents types de couplages magnétiques dans une structure spinelle

La structure magnétique des ferrites spinelles est formée par les atomes métalliques distribués dans les deux types de sites interstitiels. L'interaction entre ces deux sous-réseaux est de type super-échange. En effet, dans la structure spinelle, les ions métalliques sont séparés par des ions oxygène paramagnétiques, ils ne peuvent pas donc avoir d'interactions d'échange directes. La notion de super-échange est introduite par *Kramers* [14] afin d'expliquer le couplage entre les deux sous-réseaux, qui a alors lieu grâce aux électrons des ions O<sup>2-</sup>.

La configuration électronique de l'atome d'oxygène est (1s)<sup>2</sup>(2s)<sup>2</sup>(2p)<sup>4</sup>. *Kramers* propose qu'un électron de la couche 3d d'un des métaux de transition passe sur la couche p incomplète de l'oxygène. Le même phénomène se produit avec le second ion métallique afin de compléter la couche 2p de l'oxygène, entraînant ainsi un couplage entre les deux ions magnétiques (**Figure I.3a**). L'amplitude de ce couplage dépend forcément de la distance entre ces ions ainsi que l'angle M<sub>1</sub>-oxygène-M<sub>2</sub>. L'interaction la plus forte ayant lieu est pour un angle de 180°. La **Figure I.3b** expose les différentes configurations présentes dans la structure spinelle. L'interaction prépondérante est celle de type A-O-B.

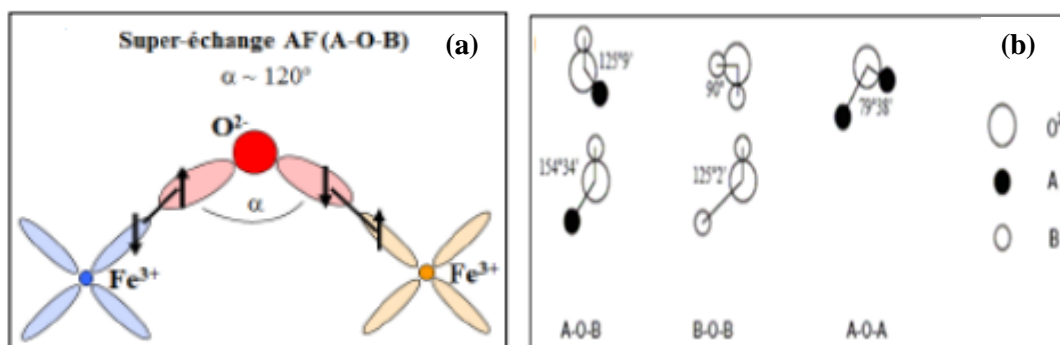


Figure I. 3: (a) Schéma illustrant la notion de superéchange [15] (b) Angles entre les différentes paires d'ions dans la structure spinelle. Les atomes A sont en sites A (tétraédriques), les atomes B en sites B (octaédriques).

### III.4.4 Ferrimagnétisme dans la structure spinelle.

Selon la théorie de *Néel*, les propriétés magnétiques des ferrites spinelles peuvent être décrites à partir des interactions de super-échange entre les deux sous-réseaux. A des basses

températures, les moments magnétiques s'orientent parallèlement dans chaque sous-réseau et antiparallèlement entre les deux sous-réseaux.

*Yafet* et *Kittel* ont amélioré ce modèle en supposant qu'un réseau peut-être décomposé en deux sous-réseaux, où le moment magnétique de chacun n'est pas colinéaire avec le moment global du réseau (**Figure I.4**) [16].

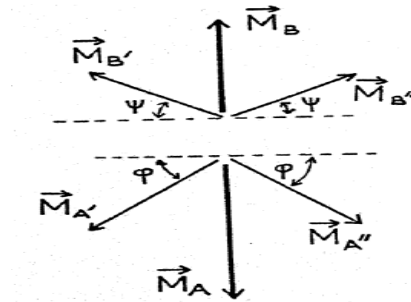


Figure I. 4: Orientations des aimantations dans le modèle de Yafet-Kittel.

### III.4.5 Phénomène d'hystérésis

Le cycle d'hystérésis représente la réponse d'un matériau à un champ appliqué (**Figure I. 5**). Il permet de savoir ses caractéristiques magnétiques. Dans le cas d'un système multi-domaine, le cycle d'hystérésis peut s'expliquer sur la base de déplacements et d'ancrages des parois de Bloch. Lors de l'application d'un champ magnétique croissant sur un échantillon multi-domaine, l'évolution de l'aimantation s'effectue en trois grandes étapes. Aux champs faibles, l'aimantation évolue lentement en conséquence de la déformation des parois de Bloch; ce mécanisme entraîne une augmentation réversible de l'aimantation. Si le champ est supprimé, l'aimantation devient nulle. A un champ supérieur à une valeur critique, l'aimantation croît très rapidement de façon irréversible. Cette augmentation est le résultat du déplacement des parois qui vont s'ancrer sur des défauts. A un champ fort, la variation d'aimantation change de courbure et tend asymptotiquement vers une limite notée  $M_s$  et désignée comme aimantation à saturation. Le processus de rotation des spins initialement perpendiculaire au champ magnétique appliqué devient majoritaire.

Pour expliquer le cycle d'hystérésis des matériaux ferromagnétiques, on utilise en général deux grandeurs physiques : l'aimantation rémanente  $M_r$  et le champ coercitif  $H_c$ .

L'aimantation rémanente  $M_r$  est l'aimantation résiduelle en champ nul après saturation. Dans cette configuration, les parois sont bloquées et une partie des spins reste orientée dans la direction du champ appliqué initialement. Le champ coercitif  $H_c$  correspond au champ inverse qu'il faut appliquer pour obtenir une aimantation nulle après que le matériau est saturé.

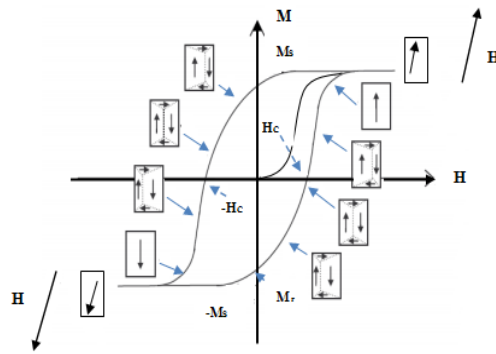


Figure I.5 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique.

Les ferrites « doux » possèdent des champs coercitifs faibles (quelques dizaines d'A/m), par contre les ferrites « durs », possèdent des champs coercitifs élevés, pouvant atteindre plusieurs centaines de kA/m (**Figure I.6**).

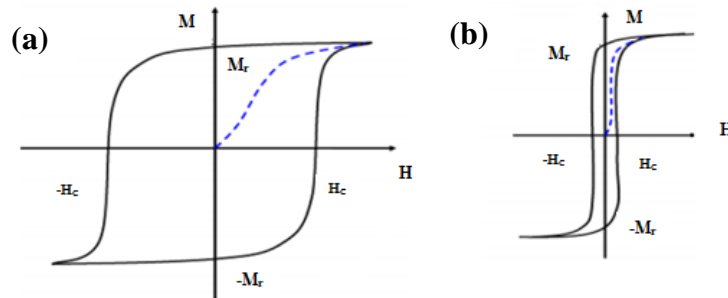


Figure I.6 : Matériau magnétique dur (a) et matériau magnétique doux (b).

### III.4.6 Évolution du champ coercitif avec la taille des particules

Le champ coercitif  $H_C$  augmente avec la taille jusqu'à un maximum à une taille qui correspond au diamètre critique  $d_c$  qui représente la limite entre le régime monodomaine et le régime multidomaines (**Figure I.7**), puis il diminue quand la taille des particules augmente. Cette diminution peut être expliquée qualitativement par la présence des défauts comme des dislocations et par la rugosité à la surface des grandes particules, qui tendent à diminuer le champ nécessaire à la création des parois des domaines.

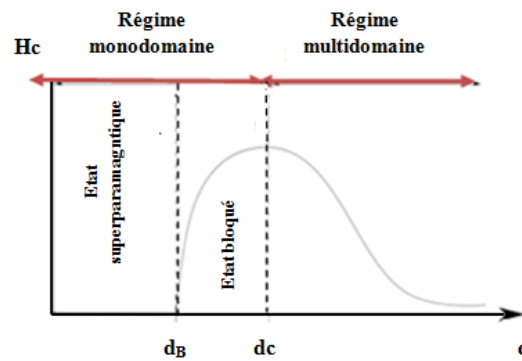


Figure I. 7: Évolution du champ coercitif ( $H_c$ ) avec le diamètre ( $d$ ) d'une particule.  $d_B$  est le diamètre de blocage au-dessous duquel les particules sont dans l'état superparamagnétique, et  $d_C$  le diamètre de transition mono/polydomain.

### III.4.7 Superparamagnétisme

Considérons une particule magnétique monodomaine d'anisotropie uniaxiale, c'est-à-dire qui ne possède qu'un seul axe de facile aimantation. En champ nul, les deux directions de l'aimantation le long de l'axe facile sont d'énergie égale. Une barrière d'énergie  $E_B = KV$ , où  $K$  est la constante d'anisotropie effective et  $V$  le volume de la particule, sépare ces deux états (**Figure I.8**). À basse température, l'énergie thermique ne permet pas le franchissement de cette barrière, l'aimantation de chaque particule reste donc bloquée selon l'une des deux directions.

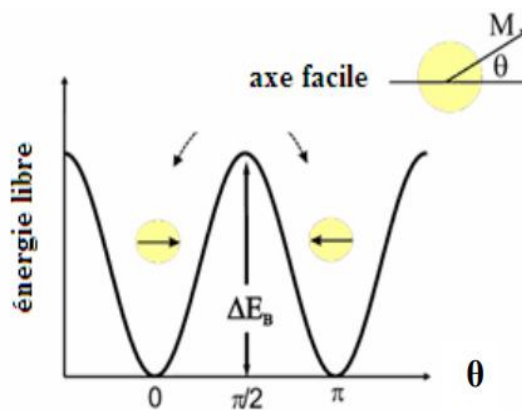


Figure I. 8: Représentation schématique des deux orientations possibles de l'aimantation selon l'axe facile et de la barrière d'énergie qui sépare ces deux états.

Le temps caractéristique de franchissement de cette barrière d'énergie  $E_B$  est donné par la loi d'Arrhenius :

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp(-E_B/k_B T) \quad (I.3)$$

où  $\tau_0$  est le temps intrinsèque de retournement de l'aimantation ( $\tau_0 \approx 10^{-9}$  s). Pour des particules de petite taille, l'énergie  $E_B = K \cdot V$  prend des valeurs faibles, qui peuvent devenir comparables à l'énergie thermique.

Au-dessus d'une température  $T_B$  dite température de blocage, l'énergie thermique  $k_B T$  devient supérieure à l'énergie d'anisotropie  $KV$ . Dans ce cas, il y a fluctuation de l'aimantation entre les deux directions de l'axe de facile aimantation, mais les moments magnétiques atomiques restent couplés entre eux au sein de la particule. La particule présente alors un comportement superparamagnétique.

La valeur de  $T_B$  dépend du temps d'acquisition  $\tau_m$  de la mesure selon la formule :

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln(\tau_m/\tau_0)} \quad (\text{I.4})$$

Dans le cas de nanoparticules de volume connu, on peut déduire la constante d'anisotropie magnétique à partir de la valeur de la température de blocage. Dans le cas d'une mesure magnétique réalisée avec un magnétomètre à SQUID, le temps de mesure est typiquement égal à 100 secondes, le rapport  $\ln(\tau_m/\tau_0)$  vaut alors 25.

### III.5 Propriétés diélectriques des ferrites spinelles

Dans cette partie, nous allons seulement entamer les notions diélectriques jugées nécessaires à la compréhension des propriétés diélectrique étudiées dans le chapitre 4.

#### III.5.1 Définition d'un matériau diélectrique

Un matériau est classé diélectrique lorsqu'il ne contient pas de charges libres dans sa structure et ne permet pas la circulation d'un courant électrique significatif. Cependant, les diélectriques réels peuvent comporter des molécules polaires (existence d'un moment dipolaire permanent) et des molécules plus ou moins facilement polarisables. Ils peuvent aussi contenir des charges libres qui proviennent des impuretés et susceptibles de se déplacer sous l'action d'un champ électrique externe.

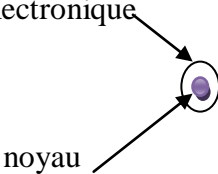

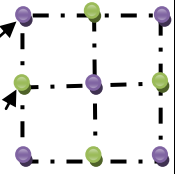
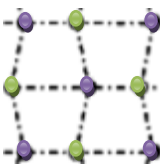



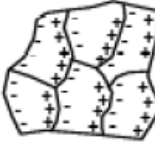
#### III.5.2 Polarisation des diélectriques

L'application d'un champ électrique sur un matériau diélectrique conduit à la déformation de ces molécules ou atomes de telle manière que les barycentres des charges positives et négatives qui les composent ne coïncident plus. Un tel atome ou une telle molécule possède ce que l'on nomme un "moment dipolaire électrique". L'effet de mouvement des porteurs de charge est appelé polarisation induite ou spontanée, grandeur qui caractérise à la fois la distance entre les barycentres et la valeur absolue des charges déplacées. Cette polarisation crée elle-même un champ électrique qui se superpose, à l'intérieur du matériau, à un éventuel champ initialement appliqué.

### III.5.3 Différents types de polarisation

Dans un matériau diélectrique on distingue plusieurs types de polarisation qui peuvent coexister ou apparaître séparément. La polarisation totale est la somme des différents types de polarisation. Dans le **Tableau I.5**, nous donnons les différentes contributions provoquant la polarisation dans un diélectrique [17].

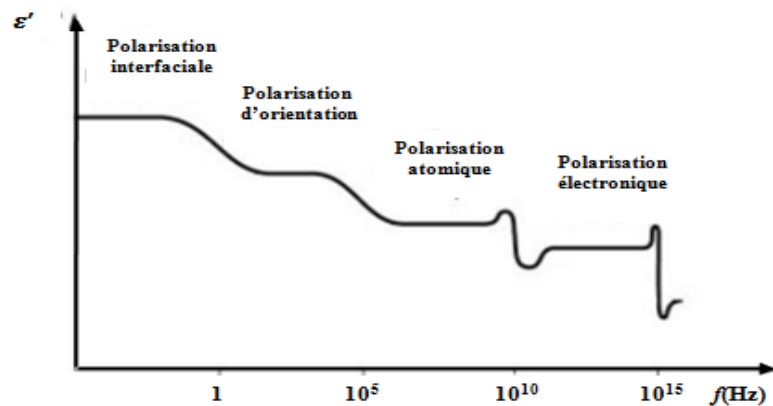
**Tableau I. 45:** Différents types de polarisations.

Type de polarisabilité	Durée d'établissement	En l'absence de champ électrique	Sous un champ électrique	Description
<b>Electronique</b>	$10^{-14}$ à $10^{-16}$ s	Nuage électronique  noyau		Déplacement du centre d'inertie du nuage électronique par rapport au centre d'inertie du noyau des atomes
<b>Ionique ou atomique</b>	$10^{-10}$ à $10^{-13}$ s	anion cation 		Déplacement relatif d'ions de charges opposées les uns par rapport aux autres créant des dipôles
<b>Dipolaire</b>	$10^{-9}$ à $10^{-13}$ s	Molécules polaires 		Déplacement de dipôles permanents (molécules par exemple) qui s'orientent pour être parallèle au champ (rare dans le cas de matériaux cristallins)
<b>Charge d'espace ou interfaciale</b>	$10^{-5}$ à $10^{+3}$ s	Grain 		Déplacement de porteurs libres qui se concentrent aux défauts. Lacunes, impureté, joint de grain,



				surface...créant une polarisation aux interfaces.
--	--	--	--	---

La polarisation à un effet direct sur la valeur de la constante diélectrique et des pertes diélectriques. La **Figure I.8**, illustre l'évolution des différents types de polarisation en fonction de la fréquence [18].



**Figure I. 8: Evolution des différents types de polarisation en fonction de la fréquence.**

Aux plus basses fréquences, les quatre polarisations sont observées et contribuent à une valeur élevée de la constante diélectrique  $\epsilon'$ . Lorsque la fréquence augmente, les mécanismes de polarisation les plus lents disparaissent les uns après les autres et par conséquent la valeur de  $\epsilon'$  décroît pour atteindre sa valeur statique aux fréquences très élevés.

### III.5.4 Paramètres diélectriques

Un diélectrique est caractérisé par sa permittivité complexe ( $\epsilon^*$ ) représentant la réponse du matériau diélectrique à une excitation par un champ électrique [19]. Elle s'exprime par la relation suivante :

$$\vec{D} = \epsilon * \vec{E} \tag{I.5}$$

Avec,  $\vec{D}$  est le vecteur d'induction électrique.

La constante diélectrique s'écrit:

$$\epsilon * = \epsilon' - j\epsilon'' \tag{I.6}$$

Avec,  $\epsilon'$  est la partie réelle de la permittivité ou la constante diélectrique et  $\epsilon''$  est la partie imaginaire de la permittivité ou le facteur de perte.

## Chapitre I : Rappel sur les nanomatériaux, les ferrites spinelles et état de l'art des ferrites Ni-Zn

---

La permittivité absolue  $\varepsilon^*$  est dite permittivité relative  $\varepsilon_{r^*}$  lorsqu'elle est normalisée par rapport à la permittivité du vide  $\varepsilon_0$  ( $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$  F/m) :

$$\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0 \quad (I.7)$$

et

$$\varepsilon_{r^*} = \varepsilon_r' - \varepsilon_r'' \quad (I.8)$$

Dans la littérature, les propriétés diélectriques des matériaux sont souvent représentées par la constante diélectrique  $\varepsilon_r'$ , et tangente de l'angle de pertes  $\tan \delta$  qui est égale au quotient :

$$\varepsilon_r'' / \varepsilon_r' = \varepsilon'' / \varepsilon' \quad (I.9)$$

La constante diélectrique  $\varepsilon_r'$  est associée à la capacité du matériau de stocker de l'énergie électrique dans le matériau, alors que le facteur de perte  $\varepsilon_r''$  est associé à la dissipation de l'énergie ou absorption d'énergie dans le matériau. En pratique, on utilise  $\varepsilon_r''$  ou  $\tan(\delta)$ .

### III.5.4 La conduction au sein des ferrites spinelles

La conduction électronique au sein des ferrites spinelles n'est possible qu'entre cations d'un même élément possédant des états d'ionisation différents d'une unité et occupant des sites cristallographiques équivalents [20]. Ainsi, du point de vue distance entre les sites, les transferts électroniques se font principalement entre les cations situés dans les sites octaédriques. La distance séparant deux sites octaédriques est plus faible que celle séparant deux sites tétraédriques ou deux sites de nature différente ( $d_{B-B} = 0,353 \text{ \AA}$ ,  $d_{A-A} = 0,432 \text{ \AA}$  et  $d_{B-A} = 0,414 \text{ \AA}$ ).

L'évolution en température de la conductivité est donnée par la loi d'Arrhénius selon l'équation suivante [21]:

$$\sigma = \sigma_0(T) \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (I.10)$$

Avec,  $E_a$  est l'énergie d'activation,  $k$  est la constante de Boltzmann et  $\sigma_0$  est le facteur pré exponentiel.

La dépendance en température du facteur pré exponentiel dépend des modèles de conduction. Lorsque le facteur pré-exponentiel ne dépend pas de la température ou que sa variation est négligeable sur le domaine de température considéré, le tracé  $\ln \sigma = f(1000/T)$  est une droite dont la pente donne  $E_a$ .

### III.5.5 Spectroscopie d'impédance

C'est la mesure de l'impédance électrique  $Z$  en fonction de la fréquence du signal d'entrée sur une large gamme de fréquence. Les données rassemblées peuvent être visualisées sur le diagramme de *Nyquist* en représentant la composante imaginaire de l'impédance  $Z''$  en fonction de sa composante réelle  $Z'$  (**Figure I.9**) [22]. Ce diagramme, a pour objectif d'étudier les propriétés électriques des matériaux car l'impédance des grains peut être séparée des autres sources d'impédance, telles que l'impédance des électrodes et des joints de grains.

Dans la pratique et selon les conditions de mesure et d'élaboration des échantillons, un ou plusieurs demi-cercles sont observables.

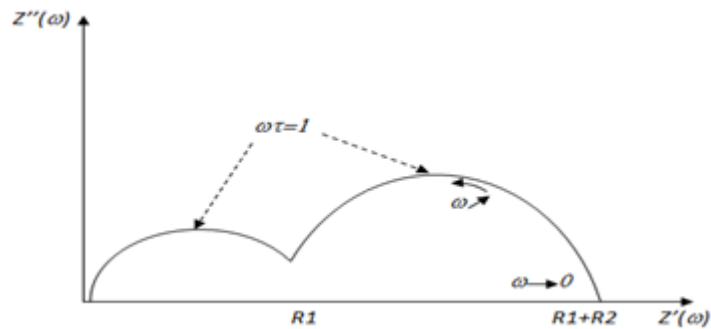


Figure I. 9: Diagramme de *Nyquist*.

## IV. Etat d'art des ferrites spinelles nickel zinc $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ( $0 \leq x \leq 1$ )

### IV.1 Introduction

Les ferrites spinelles mixtes nickel zinc font l'objet de nombreux travaux de recherche ces dernières décennies en raison de leurs propriétés magnétiques et électriques importantes. Ils ont une grande perméabilité qui varie entre 10 et 1000 selon le rapport de Ni/Zn et qui reste constant même à hautes fréquences. Ce sont de bons isolants à haute fréquence du fait de leur résistivité électrique importante, ce qui leur rend les plus utilisés comme inductance ou transformateurs intégrés. Ils ont une fréquence de résonance plus élevée, ce qui leur offre une large gamme de fréquence de travail. Ils sont caractérisés par une faible perte diélectrique, une saturation magnétique modérée, une température de Curie élevée, une grande stabilité chimique et physique ainsi que la simplicité de synthèse.

Les propriétés de ces ferrites peuvent se modifier facilement en variant la composition, les conditions et les méthodes de synthèse. Ils ouvrent un champ vaste d'applications dans des

domaines variés tels que l'électronique (exemple : les transformateurs), la chimie (exemples : catalyseurs et capteurs), le biomédicale (exemples : traitement du cancer par hyperthermie, agent de contraste IRM, administration des médicaments, ...).

## IV.2 Résultats les plus marquants obtenus avec les ferrites nickel zinc

Beaucoup de travaux sont accordés à l'étude de l'influence des méthodes et conditions de synthèse, de la composition chimique et de la température de calcination sur les propriétés des ferrites spinelles nickel zinc. Dans cette partie bibliographique, nous allons rassembler les résultats les plus intéressants relatifs à l'influence de ces facteurs sur les propriétés structurales, optiques, diélectriques et magnétiques de ces ferrites.

### IV.2.1 Influence des méthodes et conditions de synthèse

*Manju Kurian et al.* [23] ont synthétisé la composition  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  par deux méthodes, co-précipitation et Sol gel auto combustion. L'analyse des diffractogrammes X réalisés sur ces échantillons calcinés à 550°C montre que tous les échantillons, sauf celui synthétisé par co-précipitation et avec comme base de précipitation  $NH_3$ , présentent une phase spinelle pure de ferrites nickel zinc. Calcinés à 800°C, ils font apparaître une phase secondaire de  $Fe_2O_3$ . Le paramètre de maille et la taille des grains mesurés pour une synthèse utilisant une base  $NH_3$  sont respectivement 8.34Å et 23nm, valeurs plus importantes que celles mesurées pour une synthèse utilisant une base NaOH (8.32Å vs 21nm). Les échantillons synthétisés avec la méthode Sol gel auto combustion utilisant comme solvant l'éthylène glycol permettent d'avoir le paramètre de maille le plus important et la taille la plus petite (8.35Å vs 17nm). Il est à noter que l'utilisation de l'acide citrique comme solvant permet d'obtenir une taille de grains plus grande (40nm).

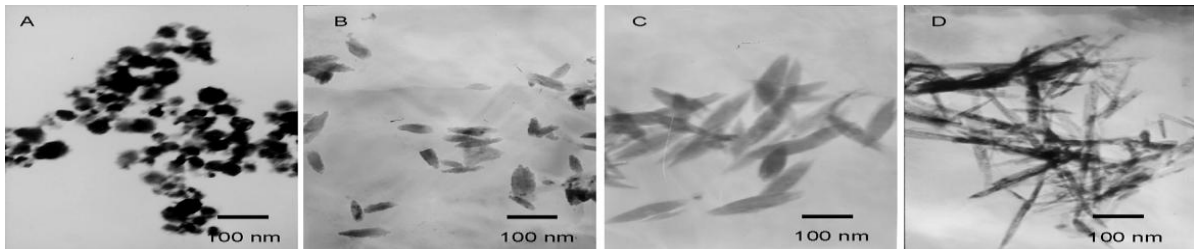
Dans des travaux antérieurs réalisés, [24], les auteurs ont synthétisé le spinelle  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}FeO_4$  par la méthode de co-précipitation et de mécano-synthèse. Il en ressort que la taille des grains mesurée est plus importante pour une synthèse en co-précipitation (24,60nm) comparée à celle relative déduite des mesures de l'échantillon synthétisé par mécano-synthèse (5,83nm). De son côté, le paramètre de maille évolue en sens inverse, soit respectivement 8,387Å contre 8,403Å.

De leurs côté, *Li et al.* [25] ont examiné l'influence des conditions de synthèse sur les propriétés structurales et magnétiques de  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  synthétisé par co-précipitation. L'étude a porté sur quatre échantillons :

- L'échantillon A, préparé en utilisant  $FeCl_3$ ,  $Ni(NO_3)_2$ ,  $Zn(NO_3)_2$ , polyglycol et NaOH.

- Les échantillons B, C, et D, synthétisés par  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , polyglycol et respectivement comme bases de précipitation  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NaOH}$ .

L'analyse des images MET (**Figure I.10**) de ces échantillons montre que ceux préparés par  $\text{FeCl}_2$  ont développés une structure unidimensionnelle, alors que ceux préparés par  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (B et C) croissent avec une morphologie sous forme de rangs serrés avec un diamètre et un allongement plus importants pour l'échantillon B. Pour celui préparé par  $\text{NaOH}$  (D), il présente une morphologie sous forme de rodes. En revanche, dans l'échantillon A, les nanoparticules présentent une morphologie sphérique. Les mesures magnétiques réalisées sur ces échantillons ont permis de conclure que l'aimantation à saturation, le champ coercitif et l'aimantation rémanente augmentent avec l'augmentation de l'anisotropie de l'échantillon.



**Figure I. 10: Images MET de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  [25].**

*Rashad et al.* [26] ont examiné l'influence du pH de précipitation, du temps et de la température de calcination sur les propriétés structurales et magnétiques de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  préparé par co-précipitation. Ainsi, pour un pH de 10 et en calcinant l'échantillon à  $1000^\circ\text{C}$ , l'analyse des spectres de diffraction des rayons X (**Figure I.11**) dénote que l'échantillon non calciné est amorphe avec la présence de deux pics larges attribués à l'hydroxyde de nickel ( $4\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{NiOOH}$ ). Néanmoins, les échantillons traités thermiquement, sous air, pendant 30, 60, 120 et 240 min font apparaitre une phase pure de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , avec une cristallinité qui s'améliore avec la durée de calcination. Il va de même pour la taille des grains qui évolue de 30 à 100 nm lorsque la durée de calcination passe de 30 à 240 min. Les cycles d'hystérésis relatifs à ces échantillons démontrent une augmentation de l'aimantation à saturation avec la durée de calcination.

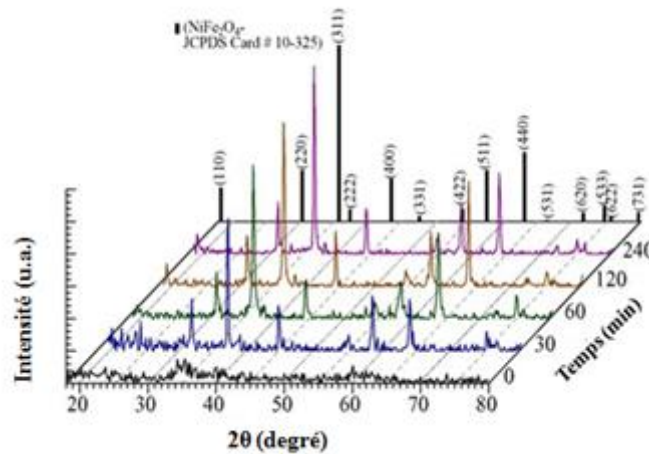


Figure I. 11: Difractogrammes X de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthétisé par co-précipitation à pH 10, température de calcination de 1000°C et pendant différents temps [26].

Dans une deuxième étape, les auteurs ont fait varier la température de calcination de 500 à 1200°C tous en maintenant et le pH et le temps de calcination fixent, respectivement à 10 et 120min. Il en ressort que les échantillons, calcinés à 500 et 700°C, présentent un comportement amorphe. Cependant, l'échantillon calciné à 1200°C présente une phase pure de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. L'augmentation de la température de calcination atteste une augmentation de la taille des grains de 8 à 224nm. Aussi, les propriétés magnétiques de ces échantillons s'améliorent avec le traitement thermique. La variation du pH entre 7 et 12 tout en fixant la température et le temps de calcination (1200°C, 120min) montre la formation d'une phase pure de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et que la taille des nanoparticules est homogène et uniforme lorsque l'échantillon est préparé avec un pH de 10.

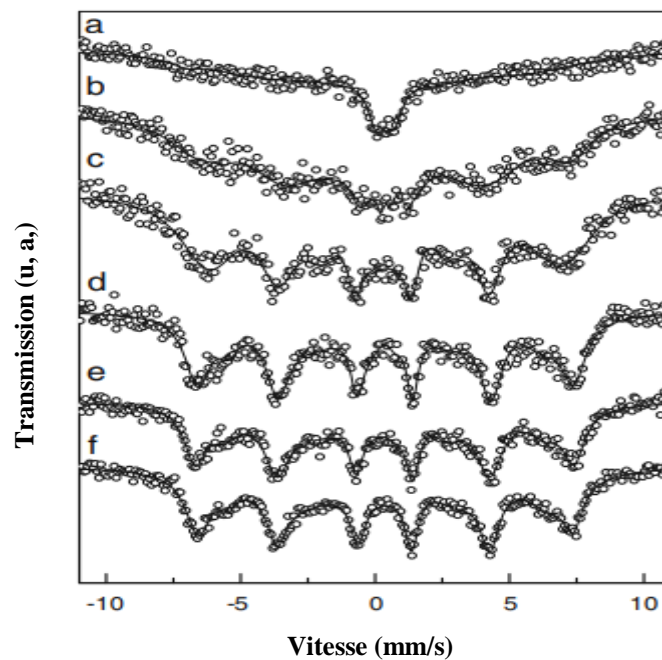
#### IV.2.2 Effet de la température de calcination

L'objectif du traitement thermique des ferrites spinelles (sous forme de poudres) après synthèse est d'améliorer la structure cristalline des échantillons puisque les échantillons bruts sont amorphes. Ce paragraphe rassemble des travaux bibliographiques s'intéressant à l'influence de la température de calcination sur les propriétés physiques des ferrites spinelles nickel zinc.

*Sreeja et al.* [27] ont examiné l'influence de la température de calcination sur les propriétés structurales et magnétiques de Ni<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthétisé par auto-combustion. L'analyse par DRX met en évidence la formation d'une phase cristalline à partir de la température de calcination de 400°C ainsi que la croissance de la taille des nanoparticules avec le traitement

thermique dû à l'agglomération des nanoparticules par diffusion à l'état solide où le système réduit son énergie libre par réduction de la surface des nanoparticules [28-31].

Côté magnétisme, des études par spectrométrie Mössbauer à la température ambiante de spinelles Ni-Zn [27] montrent que le spectre relatif à l'échantillon brut se présente sous forme d'un doublet superparamagnétique, tandis que ceux calcinés à 400 et 600°C sont la superposition de doublet superparamagnétique et d'une composante ferromagnétique. Avec le traitement thermique, le doublet disparaît et la composante magnétique devient plus dominante (**Figure I.12**). Un tel comportement a été aussi observé par d'autres auteurs [29,30].



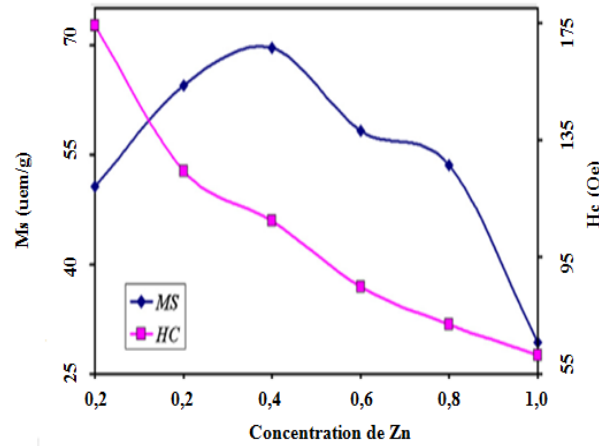
**Figure I. 12:** Spectre Mössbauer à 300K de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  : (a) échantillon brut, calciné à (b) 673 K, (c) 873 K, (d) 1,073 K, (e) 1,273 K et (f) l'échantillon massif [27].

De leurs côtés, les mesures magnétiques réalisées sur de tels échantillons montrent que l'aimantation à saturation s'améliore avec le traitement thermique [27] en raison de l'augmentation de la taille des grains. Il en ressort de ces travaux que le traitement thermique a un effet important sur la taille des grains, l'aimantation à saturation et la température de Curie.

#### **IV.2.3 Influence de la composition $x$ du zinc sur les propriétés de $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$**

Afin d'améliorer les propriétés physiques de ferrites  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , plusieurs chercheurs ont étudié l'influence de la substitution du nickel, un élément magnétique, par un élément diamagnétique comme le zinc. Dans cette partie, nous mettons l'accent sur l'effet du taux de substitution du

zinc sur les propriétés des ferrites de  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ . *Gabal et al.* [32] ont conclu des travaux réalisés sur les ferrites  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) que l'aimantation à saturation augmente avec la teneur en zinc,  $x$ , et présente un maximum pour  $x=0,4$ . Cependant, le champ coercitif diminue au fur et à mesure lorsque  $x$  augmente (**Figure I.13**), résultat tout à fait en accord avec les travaux réalisés par *Shinde et al.* [33] et *Atif et al.* [34].



**Figure I. 13 :** Variation de l'aimantation à saturation et du champ coercitif pour  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  [32].

Pour les ferrites spinelles nickel zinc, les ions  $\text{Zn}^{2+}$  ont une préférence pour les sites tétraédriques, les ions  $\text{Ni}^{2+}$  pour les sites octaédriques et les ions  $\text{Fe}^{3+}$  sont distribués entre les sites tétraédriques et octaédriques. L'augmentation du taux de substitution des ions  $\text{Zn}^{2+}$  pousse les ions  $\text{Fe}^{3+}$  d'immigrer du site A vers le site B, ce qui augmente le moment magnétique situé en site B et diminue celui de A et par conséquent l'aimantation à saturation augmente. Lorsque le paramètre de substitution  $x$  dépasse un certain seuil, l'aimantation à saturation commence à diminuer en raison de l'immigration des ions  $\text{Zn}^{2+}$  du site A vers le site B, ce qui conduit à une diminution du moment de B et par conséquent de l'aimantation à saturation.

Une notable augmentation en fonction de  $x$  est remarquée au niveau du paramètre de maille. Il évolue de  $8,3395\text{\AA}$  pour  $x=0$  jusqu'à  $8,4067\text{\AA}$  pour  $x=1$  [35] (**Figure I.14**). Cette augmentation est attribuée à la substitution du grand rayon du cation de Zn ( $0,83\text{\AA}$ ) par le petit rayon du cation de Ni ( $0,78\text{\AA}$ ). Le même résultat a été observé par d'autres auteurs [36, 37].



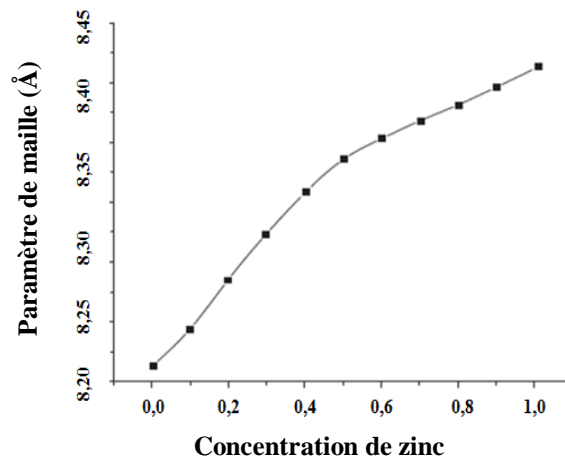


Figure I. 14: Variation du paramètre de maille de  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  [35].

*Unchista Wongpratrat et al.* [38] ont constaté que pour les nanoparticules de  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0,0, 0,25, 0,50, 0,75$  et  $1,0$ ) préparées par la méthode hydrothermale, la taille des grains augmente avec la composition  $x$  du zinc, puis elle diminue, résultat en contradiction avec celui observé par d'autres auteurs [39] où ils montrent que la taille des grains augmente avec la composition  $x$ .

*M.A. Gabal et al.* [40] dans un autre travail de recherche sur les ferrites spinelles de  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  synthétisés cette fois par la méthode hydrothermale, ont montré par des analyses par spectrométrie Mössbauer (**Figure I.15**) que les échantillons de compositions  $x = 0,0, 0,2, 0,4, 0,5$  présentent un comportement ferromagnétique tandis que ceux de compositions  $x = 0,6, 0,8, \text{ et } 1,0$  présentent un comportement paramagnétique. Le même résultat a été obtenu par *Manova et al.* [24] sur des spinelles synthétisés par la méthode de co-précipitation. Lorsque la taille des particules est petite, le comportement magnétique observé dans les spectres Mössbauer n'est plus ferromagnétique ou paramagnétique mais plutôt superparamagnétique sous forme de doublets, c'est le cas observé pour les échantillons de  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  synthétisés par mécano-synthèse et sol gel [23].

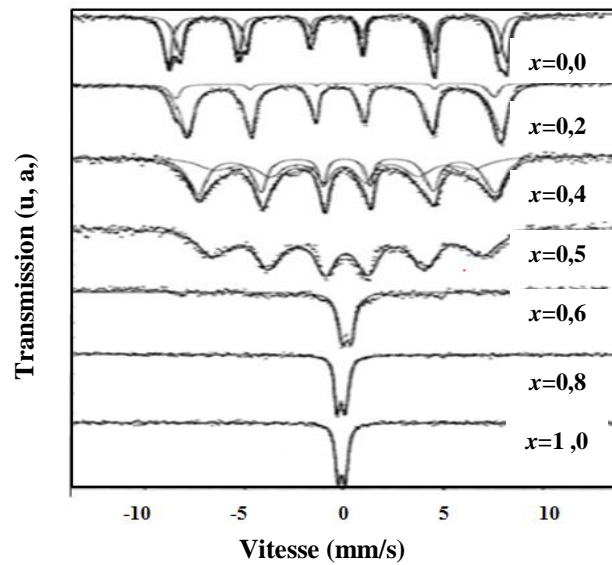


Figure I. 15: Spectre Mössbauer à 300K de  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  [40].

*Shirsath et al.* [41] ont démontré que les pertes diélectriques des ferrites  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  préparés par réaction solide augmentent en fonction de la composition  $x$  du zinc et diminuent avec l'augmentation de la fréquence en raison de la diminution de la polarisation avec l'augmentation de la fréquence (**Figure I.16**). Aussi, une diminution de la température de Curie ( $T_c$ ) en fonction de  $x$  est constatée. Elle varie de 830K à 464K pour  $x$  allant de 0,0 à 0,8. Un tel comportement a été obtenu par *Verma et al.* [42],  $T_c$  diminue de 476K à 241K pour  $x$  variant de 0,2 à 0,6. Cette diminution de la température de Curie est attribuée à la substitution des ions  $Ni^{2+}(2\mu_B)$  par les ions  $Zn^{2+}(0\mu_B)$ , ce qui entraîne une diminution des interactions A-B, et donc de  $T_c$ .

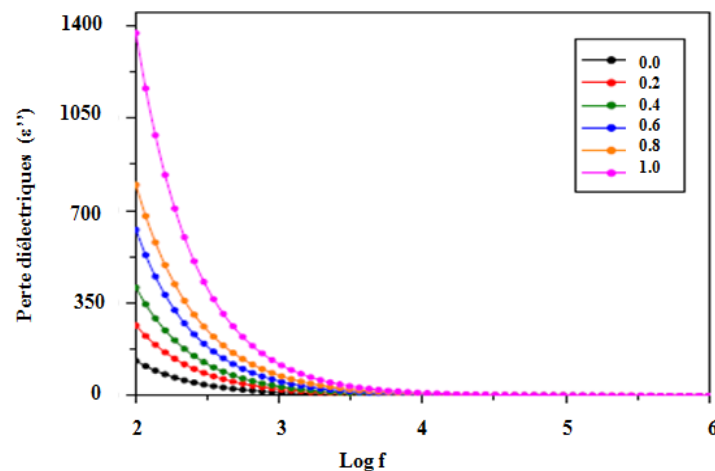


Figure I. 16: Variation des pertes diélectriques de  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  [41].

L'analyse par spectroscopie UV-visible des échantillons de  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0,0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0$ ) synthétisés par co-précipitation montre que l'énergie de gap ( $E_g$ ) augmente avec la teneur de Ni jusqu'à une valeur maximale de 2,65eV pour  $x=0,4$ , puis elle diminue (**Figure I. 17**) [43]. Ce comportement d'énergie de gap  $E_g$  reflète des changements structuraux survenus suite à l'augmentation du taux de dopage.

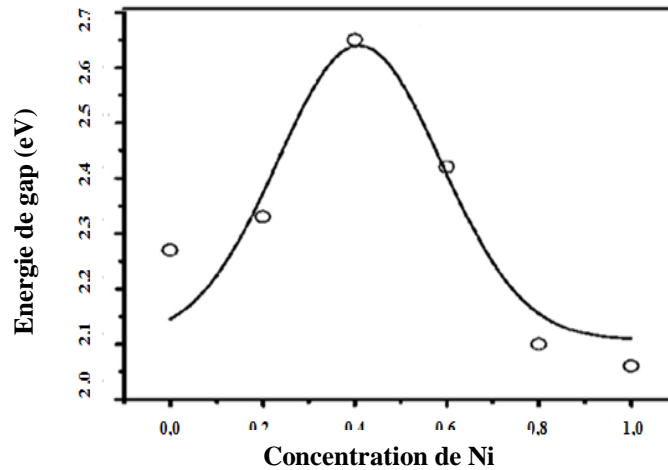


Figure I. 17: Variation de l'énergie de gap de  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  en fonction de la concentration de Ni.

### IV.3 Applications des ferrites spinelles nickel zinc en magnéto-calorie et en hyperthermie

#### IV.3.1 Introduction

Ce paragraphe des généralités sur la réfrigération magnétique et le traitement de tumeurs par hyperthermie seront rappelées. Puis, nous allons rappeler quelques résultats de recherches bibliographiques sur l'efficacité des ferrites spinelles nickel zinc dans le domaine de la réfrigération magnétique et l'hyperthermie.

#### IV.3.2 Réfrigération magnétique

##### IV.3.2.1 Introduction et historique

De nos jours, le réchauffement de la planète et les changements climatiques sont assez alarmants et poussent les chercheurs pour le développement de systèmes écologiques, respectueux de l'environnement et alternatifs de la réfrigération classique qui utilise des réfrigérants appauvrissant la couche d'ozone [29, 30]. La réfrigération magnétique est une technologie verte qui permet de remplacer la réfrigération classique à compression de gaz grâce à son rendement élevé, son volume faible, son efficacité énergétique élevée et ne

présentant pas de fluides frigorigènes dangereux pour l'environnement. Son principe de fonctionnement est basé sur l'effet magnéto-calorique découvert en 1881 par Warburg [31].

#### IV.3.2.2 Effet magnéto-calorique

L'effet magnéto-calorique (EMC) est une propriété physique des matériaux magnétiques qui consiste à réchauffer ou à refroidir un matériau magnétique autour de sa température de Curie sous l'action d'un champ magnétique externe. En effet, les moments magnétiques des atomes constituant le matériau s'alignent avec les lignes de champ, ce qui réduit l'entropie magnétique à cause de la diminution du désordre entre l'orientation des moments magnétiques. En conditions adiabatique et réversible, l'entropie totale  $S_t = S_m + S_r$  étant constante. La réduction de l'entropie magnétique  $S_m$  est compensée par l'augmentation de l'entropie de réseau  $S_r$  (i.e. l'augmentation du désordre dans l'arrangement atomique), ce qui conduit à l'augmentation de la température du matériau magnéto-calorique (MMC) [51].

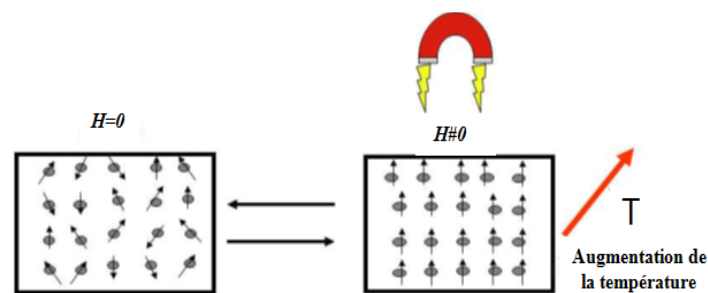


Figure I. 18: Visualisation du principe de l'effet magnéto-calorique.

#### IV.3.2.3 Principe de la réfrigération magnétique

L'exploitation directe de l'effet magnéto-calorique dans la réfrigération magnétique ne permet pas d'avoir un écart marquant de température, du fait que sa variation au cœur du MMC est faible (environ 2°C à 1T pour le Gadolinium). Des cycles magnéto-thermiques spécifiques appelés cycle à régénération AMRR (réfrigération magnétique active à régénération) permettant d'amplifier cette variation et d'atteindre un écart important comme celui obtenu avec une machine frigorifique usuelle (plusieurs dizaines de °C). La majorité des réfrigérateurs magnétiques actuels utilisent ce type de cycle.

La réalisation d'un cycle AMRR repose sur trois composantes principales (Figure I.19):

- Une source de champ magnétique (des électro-aimants ou bien des aimants permanents) ;
- Un matériau magnéto-calorique (réfrigérant solide) ;
- Un fluide caloporteur pour le transfert thermique.

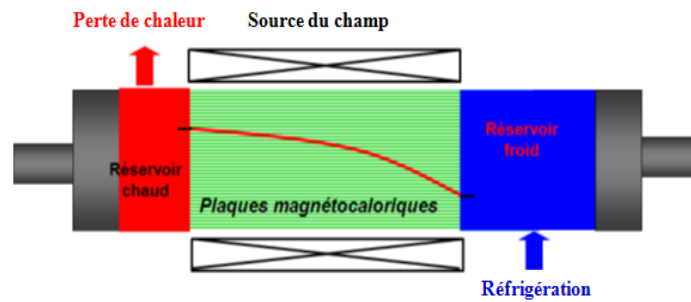


Figure I. 19: Principe de la réfrigération magnétique à base du cycle AMRR.

Le cycle AMRR est formé par deux processus adiabatiques et deux isothermes.

- La première étape consiste en l'application d'un champ magnétique sur un matériau MMC et cela dans des conditions adiabatiques, ce qui provoque une augmentation uniforme de sa température  $\Delta T$  ;
- Dans la seconde étape, le fluide caloporteur circule du réservoir froid vers le réservoir chaud pour évacuer la chaleur générée par le matériau magnétocalorique ;
- La troisième étape correspond à la désaimantation adiabatique du MMC ce qui conduit à une désorganisation des moments magnétiques, générant une diminution uniforme de sa température ;
- Pendant la quatrième étape, le fluide caloporteur s'écoule du réservoir chaud pour évacuer l'énergie froide vers le réservoir froid.

Les températures de la source chaude et de la source froide évoluent progressivement jusqu'à ce que chacune atteigne une température d'équilibre après un certain nombre de cycles. Ceci permet donc de créer un gradient de température dans le matériau magnétocalorique (partie en rouge (**Figure I.19**)).

#### IV.3.2.4 Matériaux magnétocaloriques

Les matériaux magnétocaloriques sont la composante principale qui conditionne la qualité de la réfrigération magnétique (RM). Un MMC performant doit avoir un important effet magnétocalorique, comparable à celui du gadolinium, au voisinage de la température ambiante et sur un large domaine de température. Même si une large gamme de matériaux avec un EMC géant existe déjà, la recherche et le développement de nouveaux matériaux magnétocaloriques se poursuit afin de les améliorer ou d'en créer d'autres. Une liste de quelques matériaux magnétocaloriques à effet magnétocalorique important autour de la température ambiante est présentée dans le **Tableau I.6**.

Tableau I. 56 : Caractéristiques de quelques matériaux à EMC géant autour de TC [52].

Matériaux magnétiques	T <sub>C</sub> (K)	ΔH(T)	ΔS <sub>m</sub> (J Kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	EMC(K)
Gd	294	2	4,3	4,8
		0,8	-	1,5
		0,5	-	0,9
Gd <sub>0,83</sub> Dy <sub>0,13</sub>	278	2	4	-
MnAs <sub>1-x</sub> Sb <sub>x</sub>				
<i>x</i> =0	318	2	31	4,8
<i>x</i> =0,1	283	2	24	5,7
<i>x</i> =0,25	230	2	18	-
MnFeP <sub>1-x</sub> As <sub>x</sub>				
<i>x</i> =0,55	300	2	14,5	6
<i>x</i> =0,50	282	2	16,5	-
Ni <sub>5,6</sub> Mn <sub>23,1</sub> Ga <sub>24,3</sub>	300	5	18	-
Gd <sub>5</sub> (Ge <sub>0,5</sub> Si <sub>0,5</sub> ) <sub>4</sub>	276	2	14	7,4
Fe <sub>49</sub> Rh <sub>51</sub>	313	2	12	8,4
Fe <sub>1,75</sub> Rh <sub>0,25</sub>	310	2	1,4	1
La(Fe <sub>0,89</sub> Si <sub>0,11</sub> ) <sub>13</sub> H <sub>1,3</sub>	291	2	24	6,9

### IV.3.3 Traitement des tumeurs par hyperthermie

#### IV.3.3.1 Introduction

L'hyperthermie est un traitement du cancer à une température dans la gamme de 41-47°C [53] avec un temps de traitement supérieur à 30min. Elle a bénéficié d'une attention considérable ces dernières années car elle réduit d'une manière significative les effets secondaires des opérations chirurgicales et peut être utilisée efficacement pour détruire localement ou profondément les tumeurs cancéreuses. En conséquence, diverses modalités d'hyperthermie ont été intensément développées au cours des dernières décennies pour fournir aux cliniques de cancérologie un traitement efficace du cancer. Toutefois, malgré les énormes efforts, toutes les modalités d'hyperthermie introduites, sont révélées inefficaces à cause de la perte de chaleur liée au grand espace entre les cellules ciblées et les agents hyperthermiques. Cette perte de chaleur est liée à la difficulté de transporter l'agent hyperthermique vers les cellules saines. Les agents sont considérés les principaux responsables sur l'inefficacité de

l'hyperthermie. Pour résoudre ce sérieux problème, les nanoparticules magnétiques (NPMs) sont considérées des prometteurs agents hyperthermiques, qui peuvent être injectés dans le corps humain par le sang navire et qui génèrent une température suffisamment élevée au-dessus de 41°C. Les raisons principales du choix des nanoparticules comme agent hyperthermique sont :

- 1) L'injection directe par vaisseau sanguin en raison du contrôle facile de la taille des particules ;
- 2) Le contrôle à distance du transport à travers les vaisseaux sanguins vers la cellule tumorale ciblée par un gradient du champ magnétique externe appliqué ;
- 3) La possibilité de différencier entre les cellules tumorales et les cellules saines en utilisant des réactions biologiques antigènes-anticorps ;
- 4) Les réponses à un champ magnétique variant dans le temps entraînant un échauffement des nanoparticules.

#### **IV.3.3.2 Principe du traitement des tumeurs par hyperthermie**

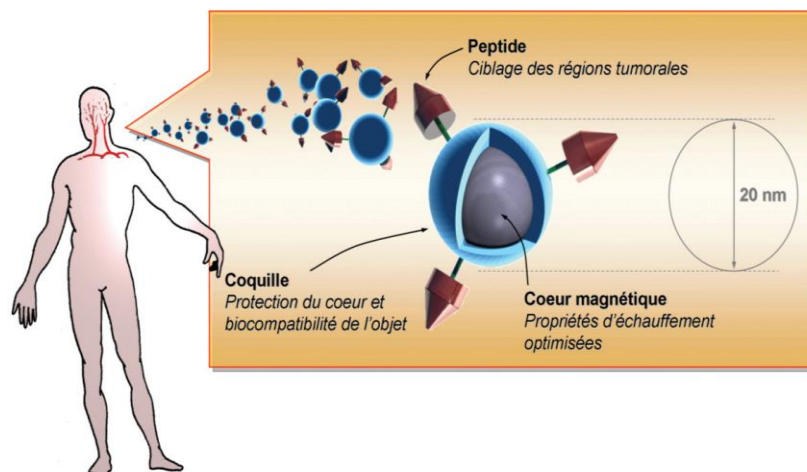
Le principe de l'hyperthermie consiste à traiter une tumeur par échauffement. Les cellules cancéreuses sont très sensibles à la température. Un échauffement à une température au-delà de 41°C conduit à la mort de ces cellules. Dans le traitement hyperthermique, les nanoparticules magnétiques sont injectées dans le corps humain et après dispersion à l'intérieur de la tumeur, un champ magnétique alternatif externe est appliqué et les nanoparticules transforment le rayonnement électromagnétique en chaleur. La chaleur générée augmente la température dans la zone de la tumeur, ce qui conduit à l'endommagement ou même à la mort des cellules cancéreuses. De cette façon, le patient reçoit un traitement localisé et très efficace sans subir des traitements de chimiothérapie ou la radiothérapie.

#### **IV.3.3.3 Les nanoparticules utilisées en hyperthermie.**

Les particules employées en hyperthermie sont des nanoparticules magnétiques capables de créer de la chaleur une fois placées dans un champ magnétique alternatif externe. Ces nanoparticules magnétiques sont le plus souvent des oxydes de fer en raison de leurs biocompatibilités, biodégradabilités et leurs faibles toxicités, couplées à une vectorisation efficace, leur assurant le pouvoir de traverser les différentes barrières biologiques et ainsi d'atteindre les zones tumorales.

Les critères d'optimisation des NPM en hypothermie sont :

- **Pouvoir de chauffer** : les particules doivent avoir un pouvoir de chauffer allant jusqu'à 45°C. Le pouvoir de chauffer est quantifiée par le taux d'absorption spécifique (*SAR*, Specific Absorption Rate). Plus ce taux est important, plus la quantité de particules à utiliser est limitée [54].
- **La vectorisation** : pour traiter des tumeurs difficilement accessibles ou très diffuses, il est important de remplacer l'injection intra tumorale par une injection intraveineuse. Cependant la vectorisation est un moyen efficace pour cibler spécifiquement les nanoparticules vers les cellules tumorales.
- **Le champ magnétique** : pour des contraintes physiologiques, la gamme de fréquence et d'amplitude est limitée à respectivement 50-300 kHz et 15-30 mT.
- **La non-toxicité** : il faut exclure les matériaux potentiellement cancérigènes comme le cobalt.
- **La biocompatibilité/biodisponibilité** : les particules ne doivent pas être capturées par les organes filtrants (foie, reins).
- **Les sélectivités** : seules les cellules cancéreuses doivent être visées ; des anticorps ou des peptides spécifiques pourraient être greffés en surface des particules pour reconnaître ces cellules (**Figure I.20**) [55].



**Figure I. 20: Représentation schématique des nano-objets : formées d'un cœur magnétique (gris), protégées par une coquille biocompatible (bleu) sur laquelle sont greffés des peptides permettant le ciblage des tumeurs, ces particules sont destinées à être injectées directement par voie intraveineuse [55].**



#### IV.3.3.4 Génération de chaleur par les NPM sous l'application d'un champ magnétique alternatif.

L'application d'un champ magnétique alternatif à des nanoparticules magnétiques a pour effet, la génération de la chaleur qui est principalement causée par les trois mécanismes suivants : perte par hystérésis, relaxation brownienne et de *Néel*.

Pour les particules multi-domaines, en l'absence d'un champ magnétique externe, les moments magnétiques sont alignés le long des axes cristallographiques magnétiques appelés « axes faciles ». En présence du champ magnétique, les moments magnétiques s'alignent dans le sens du champ magnétique externe appliqué. L'énergie nécessaire pour faire pivoter les domaines magnétiques dans le sens du champ magnétique est appelée anisotropie de l'énergie  $E = K.V$ , où  $K$  est la constante d'anisotropie effective et  $V$  le volume du noyau magnétique.

Pour ces matériaux multi-domaines, les courbes d'aimantation lors de l'augmentation et la diminution du champ magnétique externe appliqué ne se coïncident pas, ce qui démontre «un comportement d'hystérésis » et donc des pertes par hystérésis, qui se manifeste par une dissipation de la chaleur vers le milieu extérieur. L'aire définie par le cycle d'hystérésis correspond à la quantité de chaleur,  $A$ , dégagée par les nanoparticules pendant le cycle d'hystérésis et dont l'expression est :

$$A = \int_{-H_{max}}^{+H_{max}} \mu_0 M(H) dH \quad (I.13)$$

Avec,  $M(H)$  l'aimantation des nanoparticules et  $\mu_0 dH$  est l'amplitude du champ magnétique appliqué.

Le taux d'absorption spécifique (SAR), pour les nanoparticules, exprimé en W/g est une grandeur significative communément utilisée pour décrire le pouvoir hyperthermique des nanoparticules magnétiques. Le SAR s'exprime par :

$$SAR = A.f \quad (I.14)$$

Avec,  $A$  est la quantité de chaleur dégagée par les nanoparticules et  $f$  la fréquence du champ appliqué.

Plus l'aire à l'intérieure du cycle d'hystérésis est importante, plus la chaleur libérée vers le milieu extérieur est intéressante, donc un pouvoir hyperthermique notable.

Lorsqu'un matériau magnétique soumis à un champ magnétique extérieur alternatif présente un cycle d'hystérésis étroit, les moments magnétiques des particules changent d'orientation

continuellement, ce qui empêche les pertes par hystérésis de se produire. Néanmoins, avec un champ magnétique de haute amplitude, les moments magnétiques peuvent s'aligner le long de la direction du champ en surmontant la barrière d'énergie thermique. Cependant, une fois que le champ magnétique externe est enlevé, les moments magnétiques prennent un certain temps à perdre cet alignement. Ceci est connu comme le mécanisme de relaxation de *Néel* qui peut également provoquer une libération d'énergie sous forme de chaleur.

Pour les matériaux multi-domaines ainsi que les mono-domaines, la relaxation brownienne est un mécanisme relié à la rotation physique des nanoparticules magnétiques dans un milieu liquide ce qui provoque leurs collisions avec d'autres particules ainsi que le frottement avec le milieu environnant [56-58]. Cette rotation est empêchée par la viscosité du milieu. Pour les fluides de faible viscosité, le mécanisme de *Brown* est un mécanisme prédominant pour la génération de chaleur.

#### IV.3.4 Applications des ferrites spinelles nickel zinc en magnétocalorie.

Pendant longtemps, le gadolinium est le matériau le plus utilisé dans la réfrigération magnétique en raison de son important EMC, proche de l'ambiante. Toutefois, ce matériau présente plusieurs inconvénients tels que la toxicité, le coût élevé et la corrosion, ce qui limite son utilisation. Les récents efforts sont concentrés sur la recherche de nouveaux matériaux moins chers avec un grand EMC. Parmi ces matériaux magnétocaloriques, les ferrites spinelles nickel zinc ont reçu une attention particulière ces dernières décennies en raison de leurs stabilités chimiques, leurs propriétés magnétiques intéressantes et la facilité d'élaboration.

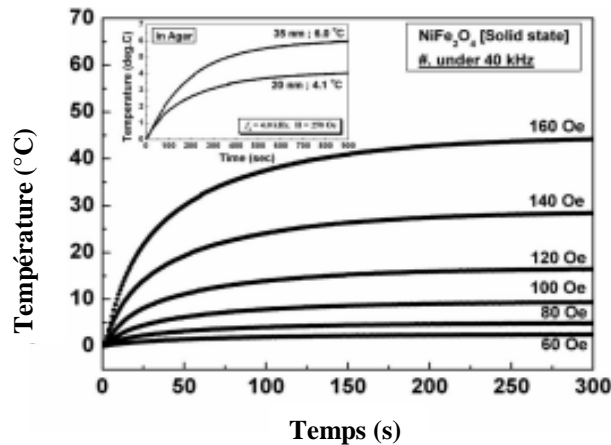
*El Maalam et al.* [59] ont examiné les propriétés magnétocaloriques de  $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$  ( $x = 0,3$  et  $0,4$ ) synthétisés par réaction solide et ils ont trouvé que ce matériau présente respectivement, à un champ de 5T, une variation d'entropie  $\Delta S$  d'ordre 1,41 et 1,45 J/KgK respectivement pour  $x=0,3$  et  $x=0,4$ , et une puissance de refroidissement relative (RCP) supérieure à 500 J/Kg. Aussi, *Anwar et al.* [45] ont trouvé pour le même système,  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $x = 0,0, 0,3, 0,5, 0,7$  et  $1,0$ ) préparé par la même technique, un RCP entre 60 et 161J/Kg, pour  $x$  varie de 0,0 à 0,5 et ce pour un champ magnétique de 2,5T. Une autre étude magnétocalorique effectuée par *Chau et al.* [60] a démontré que lorsque  $x$  varie de 0,6, à 0,75, la température de Curie passe de 407K à 260K, avec une valeur maximale de  $\Delta S$  de 0,98 J/KgK, pour  $x=0,7$ . Ces études bibliographiques

montrent un pouvoir magnéto-calorique intéressant des ferrites spinelles nickel zinc sur un large domaine de température.

#### IV.3.5 Applications des ferrites spinelles nickel zinc en hyperthermie

Après l'utilisation des nanoparticules de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en hyperthermie pour le traitement des cancers en 1957, de nombreuses études ont été réalisées pour découvrir de nouveaux matériaux plus efficaces, biocompatibles et stables chimiquement. Parmi ces matériaux, nous citons, les ferrites de manganèse, de cobalt [61], de nickel zinc [62] ainsi que certaines pérovskites comme  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$  (B= Mo, Ti) [63].

Les recherches sur les ferrites spinelles nickel zinc en hyperthermie sont limitées. *Bae et al.* [64] ont étudié la biocompatibilité des nanoparticules de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  synthétisées par sol gel et ont démontré que ces NPMs sont biocompatibles avec un pouvoir de chauffer très prometteur et des propriétés magnétiques et structurales appropriées pour des applications en hyperthermie. Sur la **Figure I.21**, les auteurs ont rapporté la variation de la température reliée à la chaleur libérée par les nanoparticules de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  de diamètre 35nm en fonction du champ magnétique appliqué. Le champ magnétique qui génère une température convenable pour un traitement hyperthermique est 160Oe.



**Figure I. 21:** Variation de la température libérée par les nanoparticules de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  en fonction des champs magnétiques appliqués à une fréquence fixe de 40kHz [64].

La taille des particules a un grand effet sur leur pouvoir de chauffer. *Caetano et al.* [65] ont mis l'accent sur l'augmentation de la température des nanoparticules de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  synthétisées par co-précipitation avec la taille des particules (**Figure I.22**). Les particules de petite taille (13nm) génèrent une température insuffisante pour un traitement hyperthermique, celles de grande taille (64nm) libèrent une température importante qui peut détruire les cellules saines,

tandis que la taille qui peut produire une température convenable pour un traitement hyperthermique est de l'ordre de 20 nm.

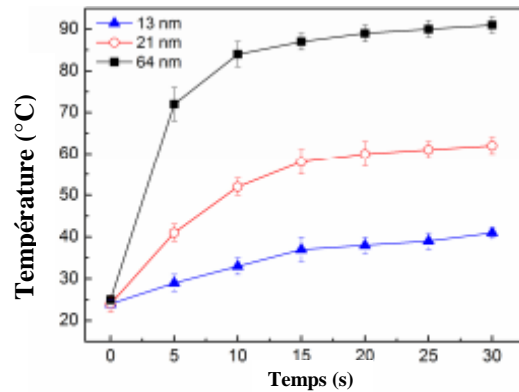


Figure I. 22: Evolution de la température en fonction du temps pour différentes tailles de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [65].

Toujours dans la référence [65], le pouvoir chauffer des NPM de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  est comparé avec celui des NPM de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  pour un champ magnétique de 126Oe et 220Oe (Figure I.23). Les NPM de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ont un taux SAR important (80W/g pour une taille de 60nm) comparé à celui de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (20W/g pour une taille de 115nm).

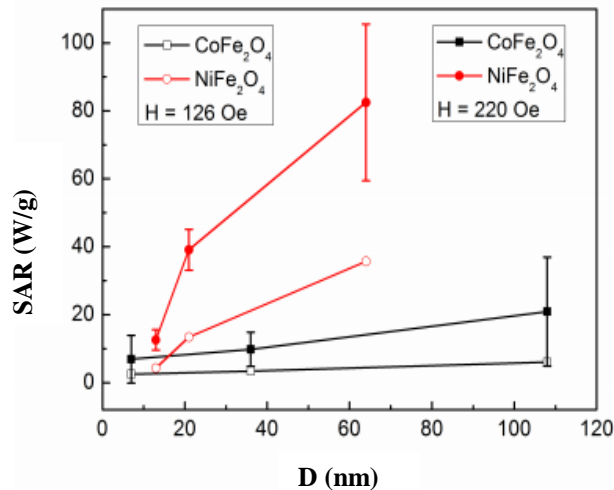


Figure I. 23: Variation du taux SAR en fonction de la taille pour un champ de 126 et 220Oe [65].

Guayour *et al.* [62] ont constaté que le taux SAR des nanoparticules de ferrites spinelles nickel zinc ( $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  où  $x=0,25, 0,5$  et  $0,75$ ) présente une relation avec l'aimantation à saturation, ainsi plus cette dernière est importante plus le taux SAR est intéressant. La valeur maximale de température générée est pour la composition  $x=0,5$  (Figure I.24).

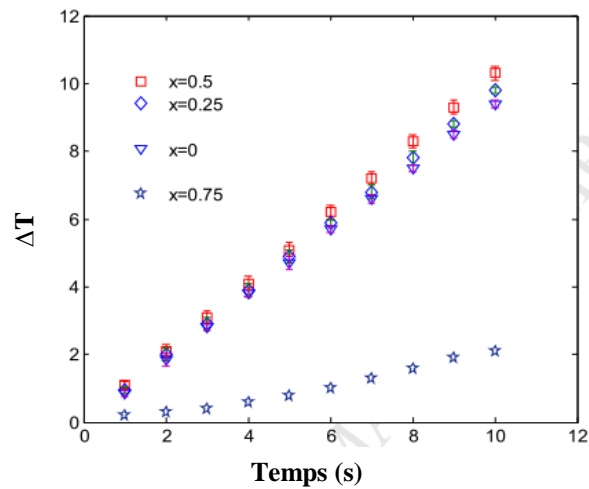


Figure I. 24: Variation de la température en fonction du temps pour  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  [62].

## V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rapporté les propriétés structurales, diélectriques et magnétiques des ferrites spinelles, et l'état d'art des ferrites spinelles nickel zinc. De cette étude bibliographique, nous avons constaté que les propriétés structurales et physiques des ferrites spinelles nickel zinc sont fortement liées aux conditions de synthèse et au taux de substitution du zinc. Il en ressort que pour une synthèse par la méthode de co-précipitation, les précurseurs utilisés, le pH de précipitation, le lavage et la température de calcination sont des facteurs déterminant de la pureté de la phase spinelle et de la morphologie des particules formées, et donc des propriétés physiques. Les précurseurs permettant d'aboutir à une structure spinelle pure de nickel zinc et une morphologie sphérique des particules sont  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  et avec comme base de précipitation  $\text{NaOH}$ .

Cette variété dans les paramètres de co-précipitation ainsi que dans le taux de substitution du zinc permet, aux ferrites spinelles nickel zinc synthétisés par co-précipitation, d'avoir diverses propriétés ouvrant le champ à des applications nouvelles comme dans la réfrigération magnétique et le traitement des tumeurs par hyperthermie qui seront nos objectifs d'études.

## Références

- [1] R.M. Mohamed, M.M. Rashad, F.A. Haraz, W. Sigmund, *J. Magn. Magn. Mater.*, 322 (2010) 2058.
- [2] M. Jeun, J.W. Jeoung, S. Moon, Y.J. Kim, S. Lee, S.H. Paek, K.W. Chung, K.H. Park, S. Bae, *Biomaterials*, 32 (2011) 387.
- [3] E. Veena Gopalan, I.A. Al-Omari, K.A. Malini, P.A. Joy, D. Sakthi Kumar, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 1092.
- [4] A.E. Virden, K. O'Grady, *J. Magn. Magn. Mater.* 290 (2005) 868.
- [5] K.E. Sickafus, J.M. Wills, N.W. Grimes, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82(12) (1999) 3279.
- [6] N.N. Jiang, Y. Yang, Y.X. Zhang, J.P. Zhou, P. Liu, C.Y. Deng, *J. Magn. Magn. Mater.* 401 (2016) 370.
- [7] J. Li, H. Yuan, G. Li, Y. Liu, J. Leng, *J. Magn. Magn. Mater.* 322 (2010) 3396.
- [8] P. Chandramohan, M.P. Srinivasan, S. Velmurugan, S.V. Narasimhan, *J. Solid State Chem.*, 184 (2011) 89.
- [9] C.J. Brinker, *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press, Inc. (ed). San Diego, (1990).
- [10] O.M. Hemedat, N.Y. Mostafa, O.H. AbdElkader, D.M. Hemedat, A.Tawfik, M. Mostafa, *J. Magn. Magn. Mater.*, 394 (2015) 96.
- [11] R. Sani, A. Beitollahi, Y.V. Maksimov, I.P. Suzdalev, *J. Mater. Sci.*, 42 (2007) 2126.
- [12] K. Wegner, W.J. Stark, S.E. Pratsinis, *Mater. Lett.*, 55 (2002) 318.
- [13] G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp. *Preparation of Solid Catalysts*, Wiley-VCH Verlag GmbH, (1999).
- [14] H.A. Kramers, *Physica*, 1(1934) 182.
- [15] R. Lebourgeois, *Tech. Ing.*, no. N3260, 2005.
- [16] S. Geller, H.J. William, G.P. Espinoza, R.C. Sherwood, *Bell. Syst. Tech. J.*, 63 (1964) 565.
- [17] L. Bouledjib, Thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine, (2012), Algérie.
- [18] R. Dib, Thèse de doctorat, Université Jean Monnet - Saint-Etienne, (2014), France.
- [19] S. Orłowska, Thèse de doctorat, L'école doctorale électronique, électrotechnique, automatique de Lyon, (2003), France.

## Chapitre I : Rappel sur les nanomatériaux, les ferrites spinelles et état de l'art des ferrites Ni-Zn

---

- [20] E.J.W.Verwey, P.W.Haayman, F.C.Romeyn, G.W.Van Oosterhout, Philips Res. Rep, 5 (1950) 173.
- [21] S. Capdeville, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier - Toulouse, (2005), France.
- [22] M. Kechadi, Thèse de doctorat, Université de Marie Curie, (2014), Paris.
- [23] M. Kurian, D. Nair, J. Saudi Chem. Soc., 20 (2013) 517.
- [24] E. Manova, D. Paneva, B. Kunev, E. Rivière, E. Estournès, C. Mitov, J. Phys. Conf. Ser., 217 (2010) 1742.
- [25] Li. Qiaoling, C. ChuanBo, J. HongXia, W. YongFei, J. Alloys Compd., 495 (2010) 63.
- [26] M.M. Rashad, O.A. Fouad, Mater. Chem. Phys., 94 (2005) 365.
- [27] V. Sreeja, S. Vijayanand, S. Deka, P.A. Joy, Hyperfine Interact., 183 (2008) 99.
- [28] D.G. Chen, X. G.Tang, J.B. Wu, W.Zhang, Q. X. Liu, Y.P. Jiang, J. Magn. Magn. Mater., 323 (2011) 1717.
- [29] R. Gilchrist, R. Medal, W.D. Shorey, R.C. Hanselman, J.C. Parrott, C.B. Taylor, 1957 Ann. Surg. 146 596.
- [30] M.S. Anwar, F. Ahmed, B.H. Koo, Acta Mater., 71 (2014) 100.
- [31] S. Ayyappan, J. Phys. Chem. C, 112 (2008) 18376
- [32] M.A. Gabal, S. Kosa, T.S. Al Mutairi, J. Mol. Struct., 1063 (2014) 269.
- [33] T.J. Shinde, A.B. Gadkari, P.N. Vasambekar, J. Magn. Magn. Mater., 333 (2013) 152.
- [34] M. Atif, M. Nadeem, R. Grssinger, R. Sato Turtelli, J. Alloys Compd., 509 (2011) 5720.
- [35] A.S. Džunuzović, N.I. Ilić, M.M. Vijatović Petrović, J.D. Bobić, B. Stojadinović, Z. Dohčević-Mitrović, B. D.Stojanović, J. Magn. Magn. Mater., 374 (2015) 245.
- [36] K.V.V.S.K. Venkatachalapathy, S. Sendhilnathan, Mat. Res. vol.13 no.3 São Carlos July/Sept, (2010).
- [37] A. Verma, T.C. Goel, R.G. Mendiratta, P. Kishan, J. Magn. Magn. Mater., 208 (2000) 13.
- [38] U. Wongpratad, S. Meansiri, E. Swatsitang, Microelectron. Eng., 126 (2014) 19.
- [39] Ch. Srinivas, B.V. Tirupanyam, A. Satish, V. Seshubai, D.L. Sastry, O.F. Caltun, J. Magn. Magn. Mater., 382(2015) 15.
- [40] M.A. Gabal, Y.M. Al Angari, Mater. Chem. Phys., 115 (2009) 578.

## Chapitre I : Rappel sur les nanomatériaux, les ferrites spinelles et état de l'art des ferrites Ni-Zn

---

- [41] S. E. Shirsath, S. M. Patange, R. H. Kadam, M. L. Mane, K. M. Jadhav, *J. Mol. Struct.*, 1024 (2012) 77.
- [42] A. Verma, T.C. Goel, R.G. Mendiratta, P. Kishan, *J. Magn. Magn. Mater.*, 208 (2000) 13.
- [43] S. Chakrabarty, M. Pal, A. Dutta, *Mater. Chem. Phys.*, xxx (2015) 1.
- [44] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin, *Int. J. Refrig.*, 37 (2014) 223.
- [45] E. Brück, O. Tegus, D.T.C. Thanh, K.H.J, *J. Magn. Magn. Mater.*, 310 (2007) 2793.
- [46] E. Warburg, *Ann. Phys. (Leipzig)*, 13 (1881) 141.
- [47] W. F. Giaque, D. P. MacDougall, *Physics. Review.*, 43 (1933) 768.
- [48] G.V. Brown, *J. Appl. Phys.*, 47(8) (1976) 3673.
- [49] V.K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, *Phys. Rev. Lett.*, 78 (1997) 4494.
- [50] C. Zimm, A. Jastrab, A. Sternberg, V.K. Pecharsky, K. Gschneidner Jr, M. Osborne, I. Anderson, *Adv.Cryog, Eng.*, 43 (1998) 1759.
- [51] M.H. Phan, S.C. Yu, *J. Magn. Magn. Mater.*, 308 (2007).
- [52] H.R.L. Boucekara, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, 2008, France.
- [53] J. Makni, K. Riahi, F. Ayadi, V. Nachbaur, W. Cheikhrouhou-Koubaa, M. Koubaa, M. Asif Hamayun, E.K. Hlil, A. Cheikhrouhou, *J. Alloys Compd.*, 746 (2018) 626.
- [54] R. Hergt, S. Dutz, *J. Magn. Magn. Mater.*, 311 (2007) 187.
- [55] A.K. Gupta, M. Gupta, *Biomater*, 26 (2005) 3995.
- [56] I. Sharifi, H. Shokrollahi, S. Amiri, *J. Magn. Magn. Mater.*, 324 (2012) 903.
- [57] A.E. Deatsch, B.A. Evans, *J. Magn. Magn. Mater.*, 354 (2014) 163.
- [58] V.N. Nikiforov, *Russ. Phys. J.*, 50 (2007) 913.
- [59] K. El Maalam, L. Fkhar, M. Hamedoun, A. Mahmoud, F. Boschini, E.K. Hlil, A. Benyoussef, O. Mounkachi, *J. Supercond Nov. Magn.*, 30 (7) (2017) 1943.
- [60] N. Chau, N.K. Thuan, D.L. Minh, N.H. Luong, *J. Sci. Math. Phys.*, 24 (2008) 155.
- [61] Ç.E. Demirci, P.K. Manna, Y. Wroczynskyj, S. Aktürk, J. van Lierop, *J. Magn. Magn. Mater.*, (2018).
- [62] H. Ghayour, M. Abdellahi, N. Ozada, S. Jabbrzare, A. Khandan, *J. Phys. Chem. Solids*, 111 (2017) 464.



## Chapitre I : Rappel sur les nanomatériaux, les ferrites spinelles et état de l'art des ferrites Ni-Zn

---

[63] J. Makni , K. Riahi , F. Ayadi , V. Nachbaur ,W. Cheikhrouhou-Koubaa , M. Koubaa , M.A. Hamayun ,E.K. Hlil , A. Cheikhrouhou , J. Alloys Compd., 746 (2018) 626.

[64] S. Bae, S. W. Lee, Appl. Phys. Lett., 89 (2006) 252503.

[65] P.M.A. Caetano, A.S. Albuquerque, L.E. Fernandez-Outon, W.A.A. Macedo, J.D. Ardisson, J. Alloys Compd., 758 (2018) 247.

*Chapitre II : Synthèse et techniques de caractérisation*

### I. Introduction

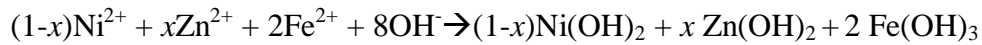
Dans ce chapitre, nous allons décrire la méthode expérimentale utilisée pour la préparation de nos échantillons soit la méthode de co-précipitation. Les échantillons ainsi préparés sont ensuite caractérisés par différentes techniques expérimentales complémentaires à savoir :

- L'analyse thermique (ATD/ATG) pour déterminer la température convenable de calcination des échantillons ;
- La diffraction des rayons X (DRX) pour conclure sur la structure cristalline et déterminer les paramètres structuraux ;
- La microscopie électronique en transmission pour conclure sur la morphologie et vérifier les éléments chimiques présents ;
- La spectroscopie infrarouge est utilisée pour identifier les groupements moléculaires et obtenir des informations microscopiques sur leurs conformations et leurs éventuelles interactions ;
- La spectroscopie UV-visible pour la détermination de l'énergie de gap des échantillons et ce afin de les classer électriquement ;
- Les mesures diélectriques pour étudier le comportement diélectrique des échantillons en fonction de la température et de la fréquence ;
- La spectrométrie Mössbauer sur  $^{57}\text{Fe}$  en mode transmission pour obtenir des informations sur la structure hyperfine de ces échantillons ;
- Les mesures magnétiques par magnétométrie à échantillon vibrant (VSM) permettent d'évaluer le magnétisme de ces échantillons et aussi d'évaluer les capacités magnéto-caloriques ainsi que leurs comportements en hyperthermie.

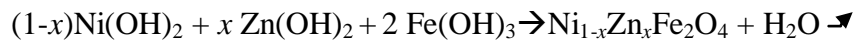
### II. Technique de synthèse

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, les techniques de synthèse des ferrites spinelles sont nombreuses et chacune d'elles présente des avantages et des inconvénients. Pour la synthèse de nos échantillons  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , nous avons choisi la méthode expérimentale de co-précipitation en raison de sa reproductibilité, son faible coût et de sa facilité à mettre en œuvre. Se basant sur la littérature [1], pour préparer 2g de nos échantillons, nous avons dissous les précurseurs suivants : chlorure de fer hexahydrate ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), nitrate de nickel hexahydrate ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et nitrate de zinc hexahydrate ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) selon leurs rapports stœchiométriques dans de l'eau distillée. La solution initiale de ces précurseurs est chauffée à  $40^\circ\text{C}$  sous agitation constante pendant 30min. Une solution de NaOH (1M) est ajoutée à la solution précédente jusqu'à l'obtention d'un pH de 12. Le mélange ainsi obtenu

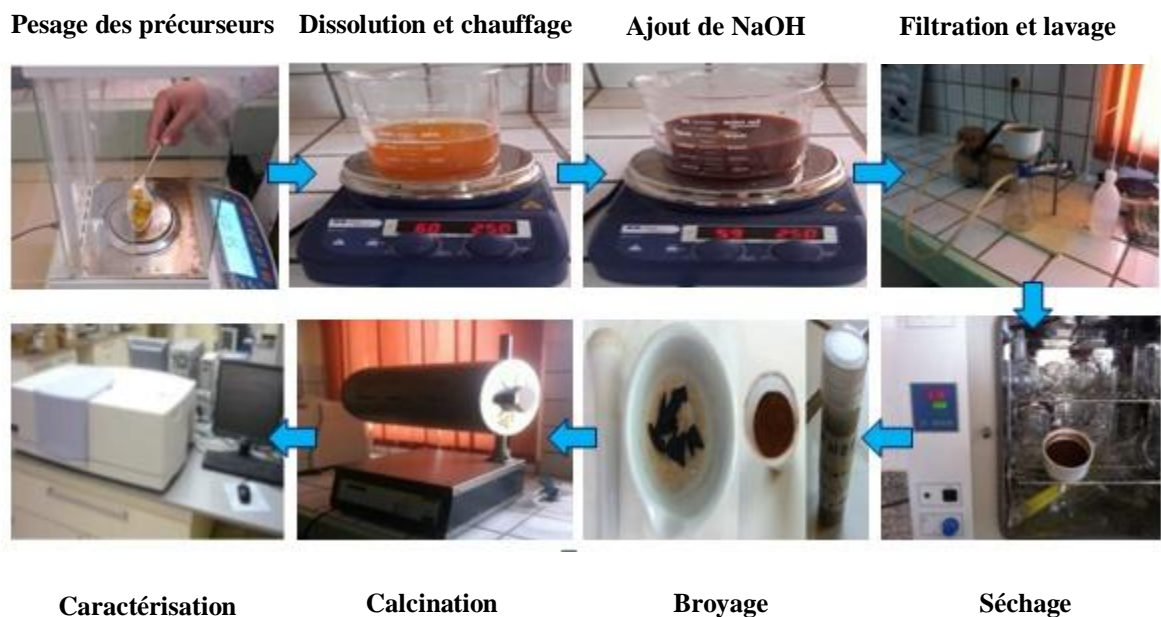
après ajout de NaOH est maintenue à une température de 40°C sous agitation constante (200rpm) pendant une durée de 2h. À ce niveau, les sels métalliques se transforment en hydroxydes selon la réaction suivante:



La solution finale obtenue est ensuite filtrée par pompage à l'aide d'une pompe à vide, puis lavée par de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH de l'eau de lavage soit neutre. Le produit ainsi filtré est séché dans une étuve à une température de 80°C pendant 12h. Le produit obtenu après séchage est ensuite broyé dans un mortier afin d'avoir une poudre. La poudre, appelée produit brute, est par la suite calcinée dans un four tubulaire pendant 2h pour avoir à la fin un échantillon prêt pour la caractérisation. C'est pendant l'étape de calcination que l'hydroxyde se transforme en ferrite selon la réaction suivante :



La **Figure II.1** illustre les démarches suivies pour la synthèse des échantillons.



**Figure II. 1:** Etapes suivies et matériels utilisés pour la synthèse des échantillons.

### III. Techniques de caractérisation

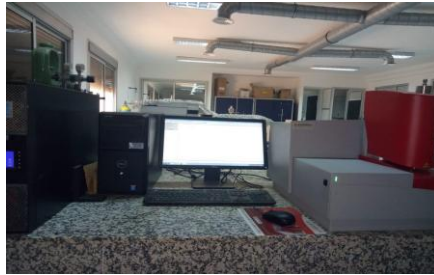
#### III.1 Analyse thermique

L'analyse thermique ATD/ATG est une méthode d'analyse thermique qui a été développée pour mettre en évidence les changements de phase d'un matériau sous l'effet d'un traitement thermique. Elle consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon sous l'effet de la température et ce sous une atmosphère contrôlée. Cette variation peut être une perte de masse en cas d'émission de vapeur, ou un gain de masse comme dans le cas de l'oxydation. Cette

méthode permet d'évaluer la quantité de résidus d'hydroxydes ou de matière organique encore présente dans les échantillons ainsi que la température de leurs évaporations. Ceci permet donc de déterminer la température de calcination convenable de l'échantillon étudié.

Le principe de fonctionnement d'un tel appareil consiste à placer deux creusets sur une balance de précision ; l'un des creusets contient le matériau à étudier, l'autre est vide servant comme référence. Les deux creusets sont placés dans un four et chauffés. Le chauffage et le refroidissement se font en général avec une variation linéaire de température.

Nos mesures ATD/ATG ont été réalisées sur un appareil de type *SETARAM Lab Sys Evo* (**Figure II.2**) installé au *Laboratoire des Procédés Chimiques et Matériaux Appliqués de la Faculté Poly-disciplinaire de Béni-Mellal*. L'échantillon avec une masse déterminée est calciné sous un flux d'argon à une température allant de l'ambiante jusqu'à 1100°C et avec une vitesse de chauffage de 10°C/min.



**Figure II. 2:** Appareil ATD /ATG *SETARAM Lab Sys Evo*.

### III.2 Diffraction des rayons X

#### III.2.1 Définition et principe

La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour la détermination des phases cristallines dans un échantillon sous forme de poudre ou matériau densifié.

Le principe consiste à projeter un faisceau de rayons X monochromatique produit par une anticathode de cuivre ou de cobalt sur un réseau constitué par des plans atomiques d'un cristal. Ce faisceau est diffracté par l'échantillon à un angle spécifique, suivant la loi de Bragg [2].

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

Avec :

- $d$  est la distance inter-réticulaire ;
- $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident ;
- $n$  l'ordre de diffraction ;
- $\theta$  l'angle d'incidence du faisceau de rayons X.

La variation de l'angle  $\theta$  permet d'obtenir un diagramme constitué de raies dont les positions et les hauteurs dépendent de la structure cristallographique et de la nature du composé étudié. La position de ces raies permet de remonter à la distance inter-réticulaire, donc au paramètre de maille "a", alors que l'étude de la largeur des raies du diagramme permet d'estimer la taille moyenne des cristallites ainsi que le taux de distorsion du matériau.

### III.2.2 Présentation de l'appareil

Les spectres de diffraction X ou diffractogrammes X réalisés sur nos échantillons ont été enregistrés, à la température ambiante, sur un banc de diffraction de marque *Bruker D8 Advance* installé au *centre d'analyse et de caractérisation de l'Université Sultan Moulay Slimane de Béni-Mellal*. Ce banc est équipé d'une anticathode de cuivre  $\lambda_{cu} = 1,5718\text{\AA}$  et piloté par un ordinateur utilisant le logiciel d'exploitation "Diffract Measurement" (Figure II.3).

Les conditions d'enregistrement de nos spectres sont :

- Voltage/intensité : 40kV/40mA ;
- Domaine Angulaire :  $15 \leq 2\theta \leq 75^\circ$ , avec un pas de  $0,02^\circ$ .

L'identification des échantillons s'effectue en comparant les diffractogrammes expérimentaux et les diffractogrammes de référence du fichier *JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)*.

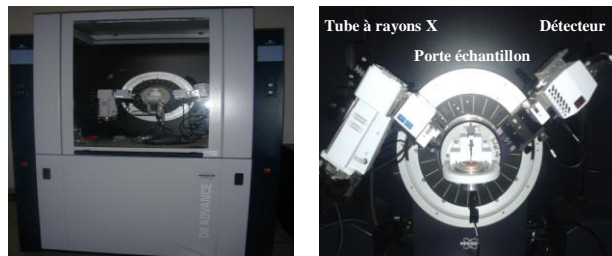


Figure II. 3: Banc de diffraction (Burker D8 Advance).

### III.2.3 Calcul des paramètres structuraux

Les matériaux étudiés sont des ferrites spinelles de structure cubique, leurs paramètres de maille peuvent être déterminés à partir de la distance inter-réticulaire  $d$  entre les plans réticulaires (hkl) par la relation suivante :

$$a = d\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (\text{II.2})$$

Avec,  $h$ ,  $k$  et  $l$  sont les indices de Miller des plans réticulaires.

Comme nous l'avons mentionné plus haut, la largeur du pic le plus intense permet de remonter à la taille des cristallites en utilisant la relation de *Scherrer* [3]:

$$D_X = \frac{K \cdot \lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta} \quad (\text{II.3})$$

où:

- $D_X$ : Taille moyenne, en Å, des cristaux;
- $K$ : Constante égale 0,9 ;
- $\Delta(2\theta)$ : Largeur à mi-hauteur, en radian, du pic le plus intense du spectre de diffraction X ;
- $\theta$ : Position angulaire du pic le plus intense ;
- $\lambda$ : Longueur d'onde du rayonnement en Å.

### III.3 Microscopie électronique en transmission

#### III.3.1 Principe

La Microscopie Electronique en Transmission (MET) est une technique de caractérisation des nanoparticules extrêmement versatiles [4], elle permet de déterminer assez précisément la taille, la dispersion et la morphologie des nanoparticules. Aussi, la structure cristallographique de l'échantillon peut être déterminée en mode diffraction. Ainsi, en mode haute résolution, il est possible de visualiser les plans atomiques et de déterminer la distance inter-réticulaire. Le principe repose sur l'interaction des électrons avec la matière. Ceci consiste à projeter sur un échantillon un faisceau d'électrons extraits d'un filament par chauffage, accéléré par une forte tension au niveau du canon et focalisé par des lentilles magnétiques vers l'écran fluorescent (Figure II.4).

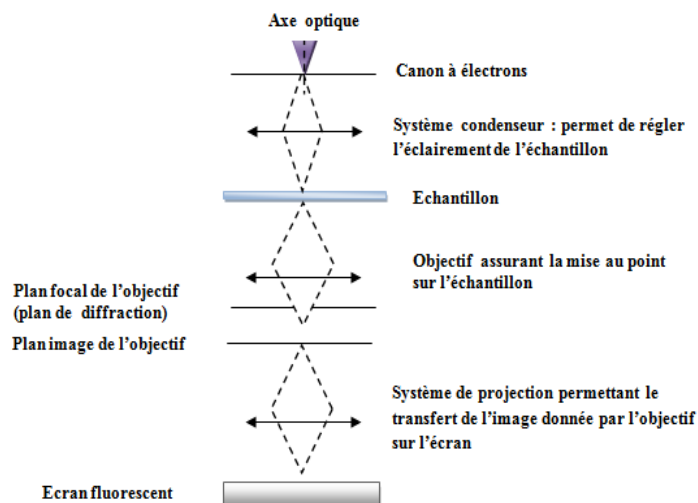


Figure II. 4: Schéma de principe d'un microscope électronique en transmission.

#### III.3.2 Caractéristiques de l'appareil

La caractérisation par microscopie électronique en transmission de nos échantillons est effectuée sur un microscope électronique en transmission de type *FEI Tecnai* installé dans les

Unités d'Appui Technique à la Recherche Scientifique (UATRS) rattachées au Centre National de la Recherche Scientifique et Technique (CNRST) de Rabat. Le canon à électrons, situé au sommet de la colonne optique, a une tension d'accélération de 120kV. Le microscope est muni d'un système de pompage qui permet l'isolation électrique de l'accélérateur d'une part et la préservation de l'échantillon contre l'oxydation, d'autre part. A la base de la colonne optique se trouve la chambre de visualisation sur laquelle s'ouvre le hublot. Ce dernier assure une protection de l'utilisateur contre l'irradiation d'éventuels rayons X résultant de l'interaction des électrons avec les parois de la chambre. Pour la visualisation de la morphologie et la taille des grains, le microscope est connecté à un ordinateur via un logiciel. Pour l'analyse quantitative de la composition de l'échantillon, le microscope est équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie EDS (*EDS : Energy Dispersive Spectrometer*) (**Figure II.5**).

La technique d'observation et d'analyse de l'échantillon consiste à une préparation de l'échantillon. Dans une première étape, l'échantillon poudre est mis en suspension dans l'éthanol. La suspension est agitée dans un bain à ultrasons de façon à séparer les nanoparticules agglomérées et rendre ainsi la solution homogène, ensuite une goutte de suspension est déposée sur une grille de cuivre couverte par une fine couche de carbone. Après l'évaporation complète de la solution, la grille est fixée sur le porte échantillon en insérant celui-ci dans la colonne du microscope.

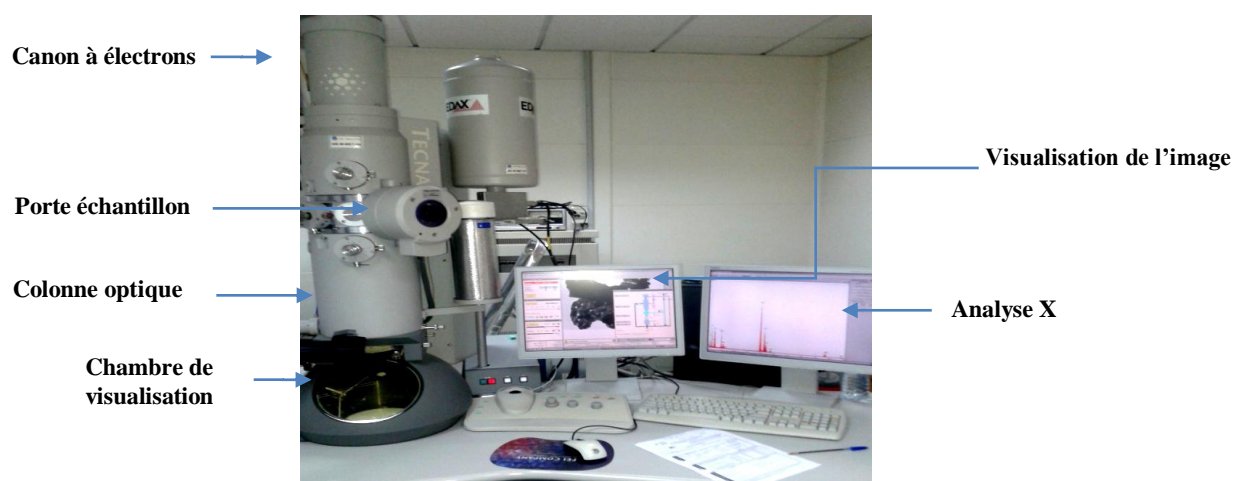


Figure II. 5 : Microscope électronique en transmission installé aux UATRS.

### III.4 Mesures Infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est un moyen de diagnostic qui permet de déterminer la présence de groupements fonctionnels dans les molécules organiques et les structures dans



certaines molécules simples [5]. La présence d'un groupement chimique dans une molécule étudiée est caractérisée par une fréquence de vibration dite « fréquence de groupe ». La spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier les groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leurs conformations et leurs éventuelles interactions [6].

Nos mesures sont effectuées au *Laboratoire Physico-chimie des Matériaux Inorganiques et Organiques* au sein de *l'Ecole Normale Supérieure de l'Université Mohammed V de Rabat*. Les échantillons sont analysés à la température ambiante par une spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier type *Bruker Platinum-ATR*. Les spectres sont enregistrés en fonction du nombre d'ondes allant de 4000 à 400 $\text{cm}^{-1}$  et traités à l'aide du logiciel Win-IR.

### III.5 Mesures UV visible

La spectroscopie UV-visible est une technique de caractérisation optique non destructive fondée sur l'interaction entre la lumière émise et la matière. Elle permet de fournir des informations sur les propriétés optiques de l'échantillon analysé, comme la transmission de la lumière, le seuil d'absorption optique et l'estimation du gap optique [7].

Le principe de cette technique consiste à envoyer un faisceau de rayons lumineux sur toute la gamme UV-visible et à mesurer l'intensité du rayon transmis. Ce faisceau est généré par deux lampes : une lampe au deutérium D2 qui émet des longueurs d'onde de 180 à 400nm (UV) et une deuxième lampe en iodure de tungstène qui émet des longueurs d'onde de 400 à 800nm (Visible). Un monochromateur permet, ensuite, de sélectionner chaque longueur d'onde dans la gamme choisie et la focaliser sur un miroir qui à son tour la transmet sur un diviseur de faisceau. Après la division du faisceau, l'un des deux passera par la référence et l'autre par l'échantillon. Ceci permet de soustraire l'influence du substrat et d'évaluer le pourcentage de lumière transmise par l'échantillon étudié (**Figure II.6**).

Les spectres de transmission de nos échantillons sont réalisés au sein de notre laboratoire avec un spectroscope UV-visible de type "T92<sup>+</sup> Pg instrument" opérant dans une gamme spectrale s'étalant de 230 à 850nm et dont le schéma de principe est représenté sur la **Figure II.6**. Ce spectrophotomètre est piloté par le logiciel Win5 pour l'enregistrement des spectres.

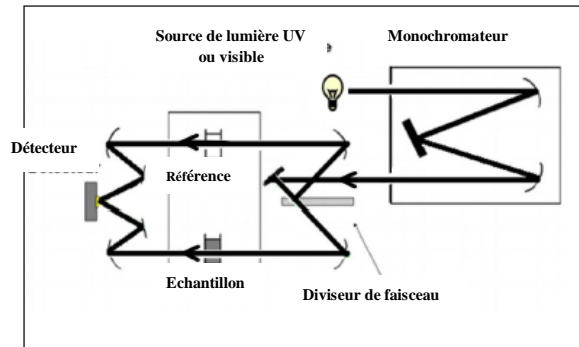


Figure II. 6: Principe de fonctionnement du spectromètre UV-visible.

### III.6 Mesures diélectriques

Pour étudier le comportement diélectrique d'un matériau, les propriétés électriques nécessaires à connaître sont [8]:

- La variation de la constante diélectrique et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence à température fixe, et en fonction de la température à fréquence constante ;
- La variation de la conductivité électrique en fonction de la température à différentes fréquences ;
- Les mesures d'impédance (diagramme de Nyquist).

La capacité d'un condensateur plan (**Figure II.7**) est liée à la constante diélectrique relative  $\epsilon_r$  du matériau céramique le constituant par la formule suivante :

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{S}{e} = \epsilon_r \cdot C_0 \quad (II.4)$$

Avec, S la surface de l'échantillon, e l'épaisseur du condensateur et  $\epsilon_0$  la constante diélectrique absolue du vide avec  $\epsilon_0 = 1/36\pi 10^9$ .

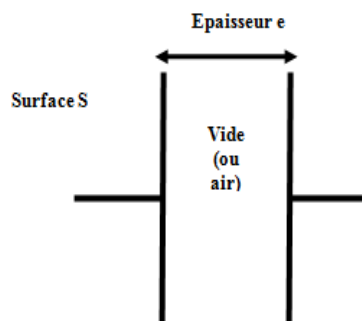
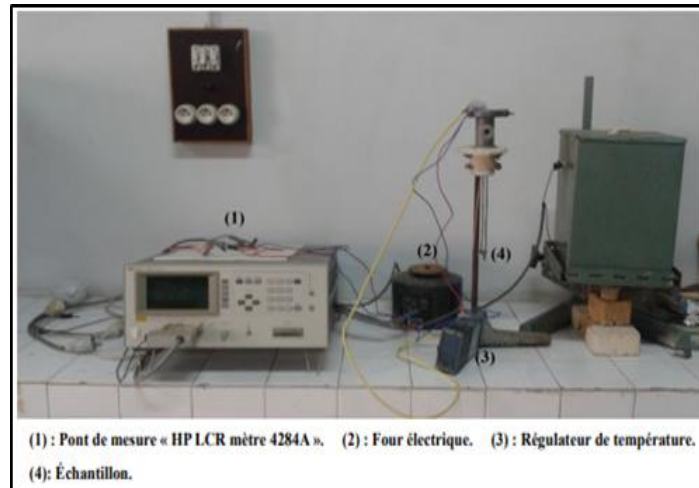


Figure II. 7: Schéma illustrant un condensateur plan.

Les échantillons à mesurer sont tous d'abord pressés sous forme de pastilles ayant la forme d'un disque de 12mm de diamètre et d'environ 1mm d'épaisseur. Après frittage à 1000°C, les

deux faces de la pastille sont polies à sec à l'aide d'un papier abrasif, recouvertes par une pâte d'argent conductrice et puis séchées dans une étuve à 60°C pendant 24h. Les mesures ont été réalisées dans des domaines de température et de fréquence, respectivement compris, entre 25 et 525°C et de 1Hz à 1MHz, par une cellule de mesure diélectrique composée d'un pont de mesure *Hewlett packard 4262A*, un four, et un thermocouple (**Figure II.8**).



**Figure II. 8: Appareillage des mesures diélectriques.**

### III.7 Mesures par spectrométrie Mössbauer

#### III.7.1 Définition et principe

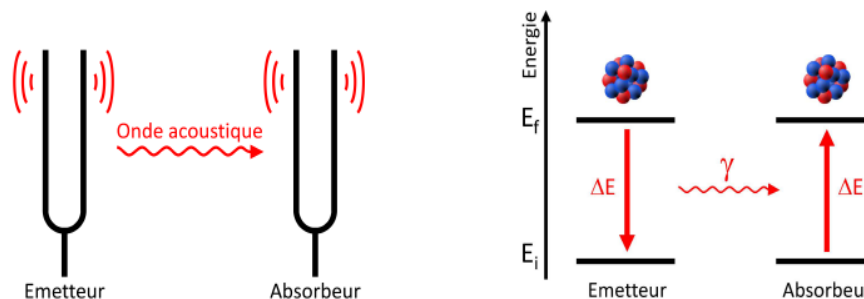
La spectrométrie Mössbauer est une technique de caractérisation d'ordre locale, non destructive est très sollicitée aussi bien par les chercheurs que par les industriels. Elle a été découverte par *Rudolf Ludwig Mössbauer* lors de la préparation de sa thèse en 1958 et qui lui a valu le prix Nobel en 1961[9]. Cette technique est fondée sur l'absorption et l'émission sans recul de photons  $\gamma$  dans les solides. Elle permet d'étudier les états de valence des atomes, leurs liaisons chimiques ainsi que leur coordinence au sein de phases solides. Ainsi, les analyses effectuées par une telle technique peuvent être réalisées aux hautes comme aux basses températures. Un champ magnétique externe peut aussi être appliqué dans certains cas. Toutefois, cette technique ne peut être appliquée qu'aux matériaux solides. Son inconvénient, c'est qu'elle est limitée à quelques isotopes dont les plus utilisés par les Mössbaueristes sont le fer et l'étain.

#### III.7.2 L'effet Mössbauer

A l'instar de la résonance acoustique (**Figure II.12.a**), l'absorption d'un photon émis par un noyau émetteur lors de sa désexcitation par un noyau absorbeur de même nature conduit à son excitation, produisant alors le phénomène de résonance  $\gamma$  nucléaire (**Figure II.12.b**).

Pour que cette résonance ait lieu, il faut que l'énergie du photon émis ait exactement la différence d'énergie entre le niveau fondamental et excité et qui s'écrit sous la forme :

$$\Delta E = E_f - E_i \quad (\text{II.5})$$



(a) Analogie avec la résonance acoustique entre deux diapasons oscillant à la même fréquence

(b) Résonance nucléaire

**Figure II. 912 : Principe de la résonance entre un émetteur et un absorbeur [10].**

### III.7.3 Interactions hyperfines

Le noyau est soumis à des champs électriques et magnétiques créés par son environnement conduisant à des perturbations des niveaux d'énergie nucléaire, appelées interactions hyperfines. Elles sont de l'ordre de  $10^{-7}$  à  $10^{-8}$  eV et observables par spectrométrie Mössbauer et quantifiables au travers des paramètres hyperfins suivants [11]:

- Le déplacement isomérique qui renseigne sur l'état d'oxydation de l'atome sonde, son état de spin nucléaire, sa coordinence, sa liaison chimique et la nature des ligands environnants ;
- La séparation quadripolaire qui témoigne de l'asymétrie de toutes les charges environnantes ;
- Le champ hyperfin qui résulte de l'interaction du moment magnétique du noyau avec son environnement magnétique, voire d'un champ magnétique extérieur.

#### 1) Interaction monopolaire électrique : le déplacement isomérique

L'interaction entre la distribution de charge nucléaire et la densité de charge électrique de l'environnement du noyau se traduit par un déplacement des niveaux nucléaires fondamentaux. La différence entre les environnements électroniques des noyaux émetteurs, source (S), et absorbeurs (A), entraîne un décalage de la raie d'absorption par rapport à la raie d'émission d'une quantité,  $\delta$  (DI), appelée déplacement isomérique (**Figure II.13.a**).

Pratiquement, le déplacement isomérique est donné en  $\text{mm.s}^{-1}$  et mesuré par rapport à un absorbant standard mesuré à la température ambiante qui dans notre cas est le  $^{57}\text{Fe}$ . Il s'agit d'une feuille mince de fer pur (Fer- $\alpha$ ) qui sert de référence pour toutes les valeurs de déplacement isomérique calculées pour nos spectres. La valeur ainsi trouvée de  $\delta$  permet de déterminer les états d'oxydation de fer, soient  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  (voir **Figure II.14**). Ainsi, la valeur de  $\delta$  pour  $\text{Fe}^{2+}$  est limitée entre 0,7 et 1,5, alors que pour  $\text{Fe}^{3+}$ , elle est comprise entre 0,2 et 0,5  $\text{mm.s}^{-1}$ .

### 2) Interaction quadripolaire électrique : séparation quadripolaire

Pour les niveaux de spins nucléaire  $I > 1/2$ , la distribution des charges nucléaires n'est plus sphérique et ces états sont caractérisés par un moment quadripolaire  $Q$ . Si à son tour la distribution des charges électroniques entourant le noyau n'est pas de symétrie sphérique, il apparaît une interaction entre le moment quadripolaire du noyau et le gradient de champ électrique de la distribution électronique levant partiellement la dégénérescence des niveaux  $I > \frac{1}{2}$ . Dans le cas du  $^{57}\text{Fe}$ , la levée partielle de dégénérescence de l'état excité  $I = \frac{3}{2}$  conduit à deux niveaux séparés de  $\Delta E_Q = \frac{eQV_{ZZ}}{2}$  (**Figure II.13.b**).

### 3) Interaction magnétique hyperfine : l'effet Zeeman nucléaire

Le noyau absorbant peut être soumis à un champ magnétique  $H$ , d'origine atomique. Si  $H$  est stable pendant la transition  $I_f \rightarrow I_e$ , l'interaction du moment dipolaire du noyau avec le champ environnant lève complètement la dégénérescence de chaque niveau nucléaire  $I$ . On obtient alors  $2I+1$  états également espacés caractérisés par le nombre quantique magnétique  $m_I = -I, -I+1, \dots, I-1, I$ .

Dans le cas d'une transition  $M_1$  (dipôle magnétique), les règles de sélection  $\Delta m_I = -1, 0, +1$  permettent six transitions entre les niveaux fondamental  $I_f = \frac{1}{2}$  et excité  $I_e = \frac{3}{2}$  pour le  $^{57}\text{Fe}$  (**Figure II.13.c**).

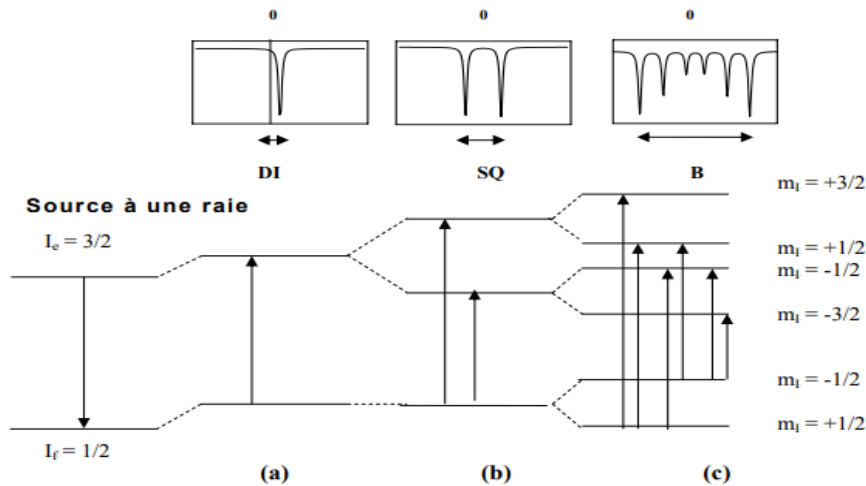


Figure II. 1013 : Niveaux d'énergie nucléaire du noyau  $^{57}\text{Fe}$  et spectres Mössbauer en fonction des interactions hyperfines présentes: (a) déplacement isométrique, (b) interaction quadripolaire et (c) interaction magnétique.

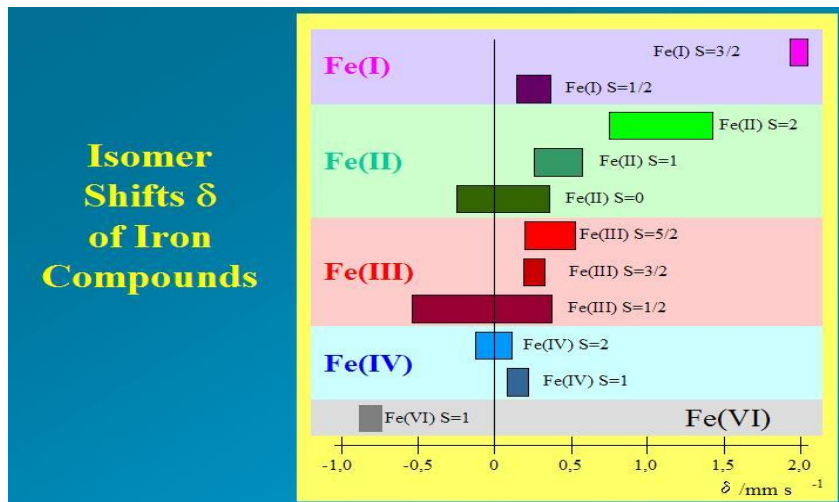


Figure II. 1114: Cartographie de  $\delta$ .

### III.7.4 Combinaison des interactions hyperfines :

La superposition d'une interaction quadripolaire et magnétique dont les énergies sont comparables conduit en général à des mélanges d'états entre toutes les transitions possibles entre  $I_f$  et  $I_c$  ( $m_1$  n'était plus un bon nombre quantique). Dans ces conditions les effets de l'interaction quadripolaire et de l'interaction magnétique s'ajoutent et on obtient un sextuplet dissymétrique.

### III.7.5 Intensités relatives :

Les probabilités de transition entre états fondamental et excité dépendent de l'angle entre l'axe de quantification et le rayonnement gamma incident.

Pour le cas du  $^{57}\text{Fe}$ , les intensités relatives des pics d'absorption sont dans les rapports 3 : x :

1 : 1 : x : 3 avec  $x = 4 \frac{1 - \cos^2 \theta}{1 + \cos^2 \theta}$  ;  $\theta$  étant l'angle entre le moment magnétique du fer et la perpendiculaire au plan de l'échantillon.

**Cas particuliers :**

- Si tous les moments magnétiques sont respectivement parallèles ( $\theta=0^\circ$ ) ou perpendiculaires ( $\theta = 90^\circ$ ) à la direction des rayons gamma incidents, les intensités relatives des pics sont dans les rapports : 3 : 0 : 1 : 1 : 0 : 3 ou 3 : 4 : 1 : 1 : 4 : 3.
- En absence de texture  $\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3}$  et  $\langle \sin^2 \theta \rangle = \frac{2}{3}$ , dans ce cas, les intensités des pics sont dans les rapports : 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3.

**III.7.6 Acquisition des spectres Mössbauer**

La spectrométrie Mössbauer comprend la génération du flux de photons gamma d'énergie  $E_0$ , la modulation de cette énergie par effet Doppler, la détection et le stockage du flux de photons transmis par l'échantillon quand la vitesse de la source est  $V_i$  (**Figure II.15**).

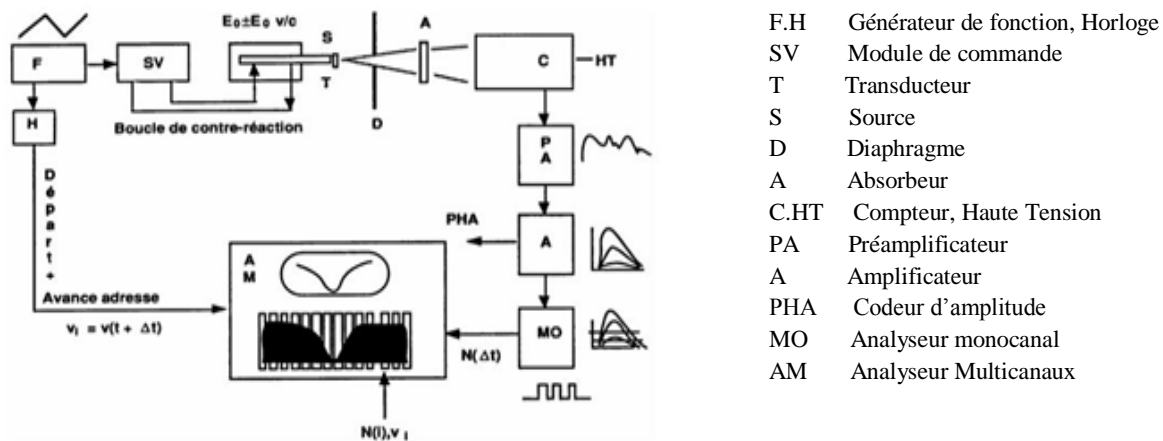


Figure II. 1215: Schéma de principe du spectromètre Mössbauer.

La source radioactive utilisée est une source commerciale dont les caractéristiques sont les suivantes.

Le parent radioactif utilisé est l'isotope  $^{57}\text{Co}^*$  dans une matrice de rhodium (**Figure II.16**). La transition utilisée est la transition dipôle magnétique (M1)  $3/2 \rightarrow 1/2$  d'énergie 14,4keV. L'état excité 3/2 est peuplé par capture K à partir de l'isotope instable  $^{57}\text{Co}^*$ .

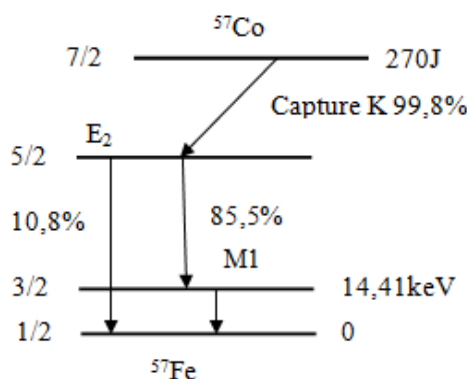


Figure II. 1316: Schéma de peuplement de l'état excité  $I=3/2$  du  $^{57}\text{Fe}$  à partir de  $^{57}\text{Co}$  instable.

Les spectres Mössbauer ont été obtenus avec une chaîne de mesure classique. La source radioactive est solidaire d'un transducteur animé d'un mouvement de va et vient devant l'échantillon à étudier. La vitesse est composée positivement si la source se rapproche de l'absorbant. Le mouvement, à accélération constante hormis les points de rebroussement, est contrôlé par une boucle de contre réaction. Les registres de l'analyseur multicanaux sont ouverts en synchronisme avec le mouvement de la source grâce à un signal de départ et d'avance adresse. Le circuit de détection est composé d'un compteur à scintillation (NaI) ou d'un compteur proportionnel à gaz (gaz rare- $\text{CH}_4$ ) pour les expériences avec champ extérieur. Le signal est d'abord amplifié et mis en forme, puis filtré par discrimination d'amplitude. Pendant le temps d'ouverture du  $i^{\text{ème}}$  canal, ce dernier reçoit un nombre d'impulsions proportionnel au nombre de photons transmis par l'échantillon pour une vitesse  $V_i$  de la source. Pour éliminer les effets dus à la variation du taux de comptage pendant le mouvement de la source, on enregistre deux spectres symétriques, l'un à l'aller et l'autre au retour du transducteur. Le repliement effectué par ordinateur fournit un seul spectre avec une ligne de base droite. Finalement, un spectre Mössbauer se présente sous la forme d'un taux de comptage pour chaque canal de l'analyseur.

La calibration de l'échelle des vitesses est effectuée à partir d'un spectre à température ambiante d'une feuille de fer dont la position des pics est connue. La **Figure II.17** montre un spectre Mössbauer mesuré à la température ambiante d'une feuille de fer de  $25\mu\text{m}$  d'épaisseur. Ce spectre se compose de six pics d'absorption de forme Lorentzienne. L'ajustement des points expérimentaux donne une largeur à mi-hauteur  $\Gamma$  de  $0,22\text{mm/s}$  pour les raies internes et  $0,26\text{mm/s}$  pour les raies externes. L'écartement des pics extrêmes correspond à un champ hyperfin vu par les noyaux de fer de  $330\text{kOe}$ . Ce spectre nous servira de déterminer la vitesse par canal et le déplacement isomérique de référence.



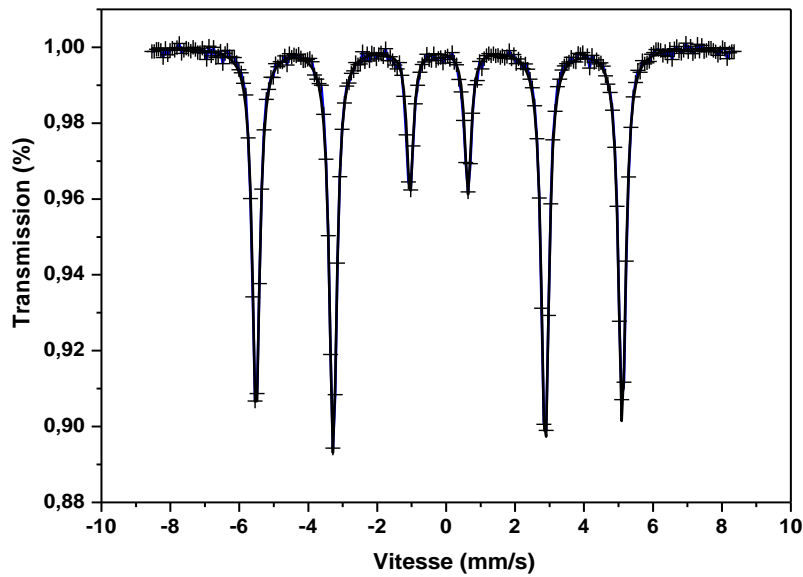


Figure II. 1417: Spectre Mössbauer mesuré à la température ambiante d'une feuille de fer de  $25\mu\text{m}$  d'épaisseur.

### III.7.8 Enregistrement des spectres Mössbauer

Dans ce travail les mesures par spectrométrie Mössbauer à 300K ont été effectuées au sein de notre *Laboratoire Physique des Matériaux*, moyennant un spectromètre conventionnel à accélération constante en géométrie de transmission et à source de  $^{57}\text{Co}$  noyée dans une matrice de rhodium afin de ne pas compliquer inutilement les spectres (Figure II.18). De plus, cette source est animée d'une vitesse décrivant un signal périodique triangulaire afin d'exploiter l'*effet Doppler*. L'accumulation est faite sur 512 canaux à vitesse croissante puis décroissante dans le domaine de vitesse -12, +12mm/s.

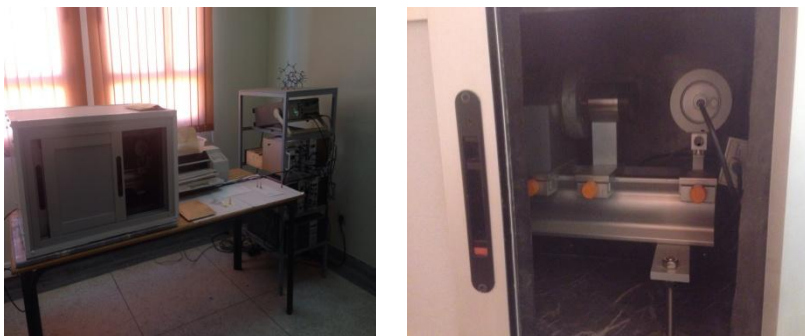


Figure II. 1518: Dispositif expérimental de la spectroscopie Mössbauer.

Les spectres expérimentaux sont ajustés à l'aide du programme *NORMOS* [12]. L'algorithme ajuste, à partir d'un ensemble de spectres théoriques, les paramètres hyperfins de chaque contribution du spectre global, par minimisation de la différence d'aires entre le spectre

théorique et expérimental. Ces spectres théoriques sont caractérisés par les paramètres suivants :

- Le déplacement isomérique IS (mm/s) ;
- L'aire relative de la contribution % ;
- La séparation quadripolaire  $\Delta EQ$  (mm/s) ;
- Le champ hyperfin  $H_{hyp}$  (T).

Pour la modélisation de spectres complexes, le programme autorise l'introduction de corrélation entre les différents paramètres.

Alors que, les mesures à basse température réalisées dans ce travail ; avec et sans champ magnétique ; sont mis en exécution au sein de l'*Institut des Molécules et Matériaux du Mans*, moyennant une spectrométrie en géométrie de transmission à base d'une source de  $^{57}Co$ . Cette technique permet des études à différentes températures dans une gamme de température allant de 2 à 1000K (cryostat à bain, cryofour et four) et en présence d'un champ magnétique intense jusqu'à 9T [13]. Le traitement des spectres est obtenu via le programme Moss fit. Les paramètres ainsi obtenus en plus que les précédents sont : le champ effectif  $B_{eff}$  (T) qui est la superposition entre le champ hyperfin ( $H_{hyp}$ ) et le champ magnétique extérieur appliqué ( $H_{app}$ ), l'angle de canting  $\theta$  (°) et la largeur des raies  $\Gamma$  (mm/s).

### III.8 Mesures Magnétiques

Les mesures magnétiques sont effectuées moyennant un magnétomètre de type *Foner* dont le principe est représenté sur la **Figure II.19** [14].

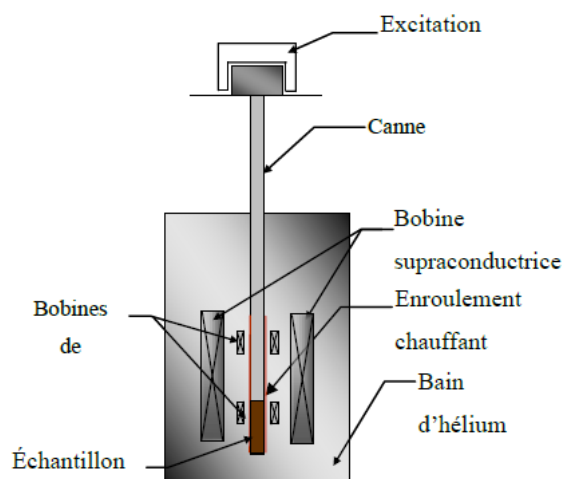


Figure II. 1649 : Schéma du principe du magnétomètre de Foner.

Il s'agit de mesurer l'aimantation par extraction durant laquelle l'échantillon se déplace dans un champ magnétique homogène entre des bobines de détection. Le champ magnétique est

produit par une bobine supraconductrice. La mesure consiste donc à détecter la variation du flux magnétique engendré par un brusque déplacement de l'échantillon parallèlement au champ magnétique présent entre les bobines. Cette variation de flux induit une force électromotrice  $e = -d\Phi/dt$  qui est intégrée sur tout le déplacement de l'échantillon. En assimilant l'échantillon à un dipôle magnétique, la variation du flux obtenue  $\Delta\Phi$  est proportionnelle au moment magnétique par unité massique de l'échantillon. La gamme de température accessible s'étend de 2K jusqu'à 300K.

Les mesures magnétiques et magnétocaloriques de nos échantillons sont réalisées à l'*Institut Néel de Grenoble* aux hautes et basses températures entre 2 et 300K. La température de l'échantillon est régulée grâce à la circulation d'hélium gazeux contrôlée en température. Le magnétomètre utilisé pour les mesures de l'aimantation en fonction du champ appliquée  $M(H)$  et en fonction de la température  $M(T)$  est automatisé à l'aide d'un système informatique qui permet d'enregistrer les données numériques pour chaque mesure. Un champ magnétique créé par une bobine supraconductrice en Nb-Ti, permettant par exemple d'atteindre un champ appliqué de 10T [15].

#### **IV. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté la méthode de synthèse utilisée pour la préparation des échantillons, son principe, ses étapes, les matières premières ainsi que le matériel utilisé. En suite, les différentes techniques de caractérisations utilisées ont été détaillées, techniques ayant été utilisées pour l'étude structurale, morphologique, optique, diélectrique et magnétique.

### Référence :

- [1] Ch. Srinivas, B.V.Tirupanyam, A.Satish, V.Seshubai, D.L.Sastry, O.F.Caltun, J. Magn. Mater., 382 (2015) 15.
- [2] R. Guinebertière, Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins 2<sup>ème</sup> édition (2006).
- [3] P. Cheng, W. Li, H. Liu, M. Gu, W. Shangguah, Mater. Sci. Eng., A 386 (2004) 43.
- [4] D.B. Williams, C.B. Carter (2009), Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science, (2009) 1.
- [5] Li. Qiaoling, C. ChuanBo, J. HongXia, W. YongFei, J. Alloys Compd., 495 (2010) 63.
- [6] W. Brugel. An Introduction to Infrared Spectroscopy. Methuen & Co. Ltd., 1962.
- [7] F. Rouessac, A. Rouessac, Analyse Chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes 6<sup>ème</sup> édition, (2004).
- [8] F. Zahra FADIL, thèse de doctorat, Université Sidi Mohamed Ben Abdallah, Fès, 2012.
- [9] R.L. Mössbauer, Z. physik, 151 (1958) 124.
- [10] F. Appert, Thèse de doctorat, université Rouen-Normandie, 2017, France.
- [11] J.M. Greneche, <http://www.sciencefrance.com>.
- [12] R.A. Brand, Normos Mössbauer fitting Program, Nucl. Instr. Methods, B28 (1987) 398.
- [13] Site internet de l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans.
- [14] S. Foner, Rev. Sci. Intr. 30 (1959) 548.
- [15] F. Issaoui, thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2012, France.

*Chapitre III : Effet du traitement thermique sur les propriétés structurales et magnétiques de l'échantillon  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$*

## I. Introduction

Nous présentons, dans ce chapitre, les résultats de l'étude de l'influence du traitement thermique sur les propriétés structurales, morphologiques et magnétiques des ferrites spinelles nickel zinc en particulier le composé  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  synthétisé par co-précipitation. Le suivi de l'effet du traitement thermique est rendu possible grâce à la technique ATD/ATG et ce afin de déterminer les températures de calcination appropriées. Les échantillons ainsi calcinés à 600, 800, 900 et 1000°C sont caractérisés par différentes techniques structurales et magnétiques. Pour ce qui est de l'évolution structurale, nous avons procédé à une analyse pour des échantillons calcinés par la technique de diffraction des Rayons X. La microscopie électronique en transmission est utilisée pour suivre la morphologie des poudres obtenues. Côté magnétisme, nous avons réalisé des mesures par spectrométrie Mössbauer en transmission et ce dans l'objectif de suivre, à l'échelle atomique, l'évolution de la structure magnétique. Par ailleurs, afin d'étudier les propriétés magnétiques de nos échantillons, nous avons utilisé un magnétomètre à échantillons vibrant (VSM) aussi bien pour le suivi de l'évolution thermique de l'aimantation  $M(T)$  que le comportement de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué,  $M(H)$ .

## II. Analyse thermogravimétrique ATD/ATG

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées, sous un flux d'argon, dans une plage de température allant de la température ambiante jusqu'à 1100°C et ce avec une vitesse de chauffage de 10°C/min. Les résultats obtenus, pour un échantillon de masse initiale  $m = 58,63\text{mg}$ , sont présentés sur la **Figure III.1**.

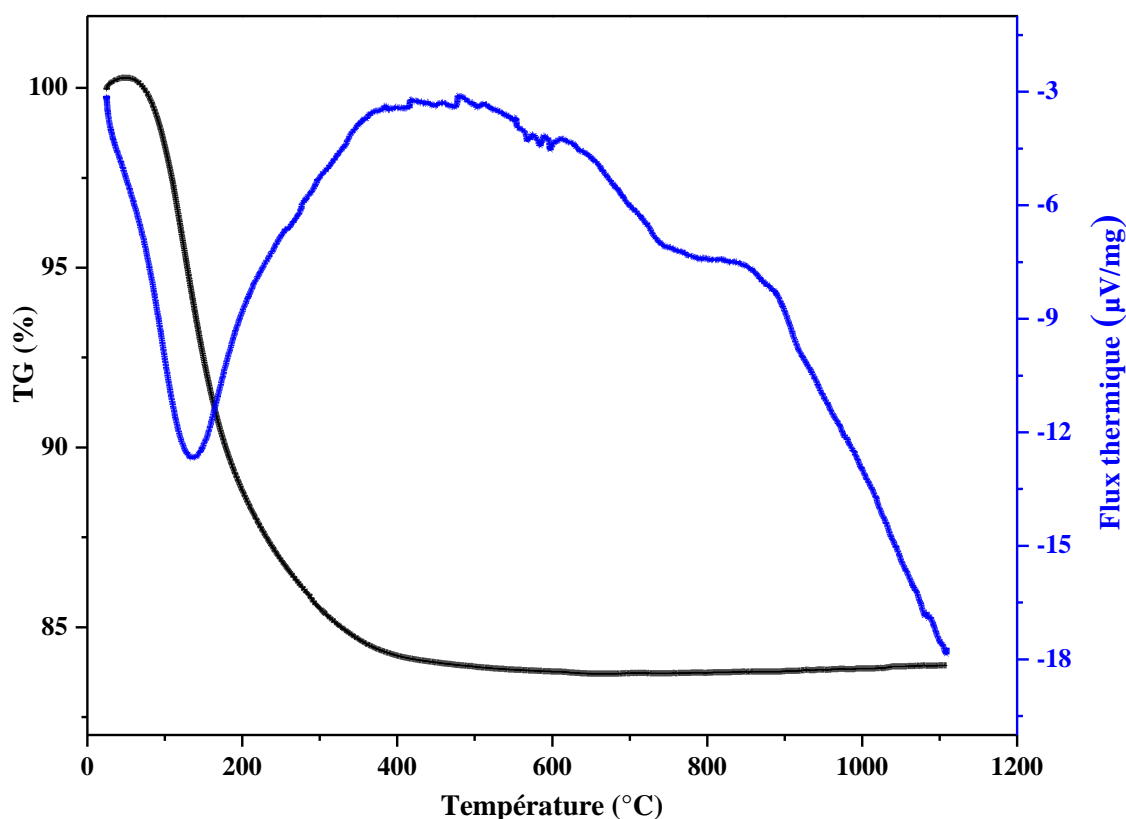


Figure III. 1: Courbe ATD/ATG relatif à l'échantillon  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Il ressort de cette figure que la température correspondante à la limite de perte de masse se situe à environ  $500^\circ\text{C}$ . De ce fait, nous avons choisi de calciner notre échantillon à des températures supérieures à  $500^\circ\text{C}$ , soient  $600$ ,  $800$ ,  $900$  et  $1000^\circ\text{C}$ . On s'intéressera dans ce qui suit au suivi des changements structuraux et magnétiques de notre matériau.

### III. Analyse par diffraction des rayons X

La Figure III.2 montre l'évolution des spectres de diffraction X (DRX) en fonction de la température de calcination. Pour comparaison, nous représentons sur la même figure le spectre relatif à l'échantillon non traité. Il est à noter que toutes les mesures DRX ont été réalisées à la température ambiante. Comme, on peut le voir, l'échantillon non traité fait apparaître un pic assez large signature d'un comportement amorphe. A partir de la température de calcination de  $600^\circ\text{C}$ , l'échantillon démontre un changement de structure de l'état amorphe à l'état cristallin et un ensemble de pics ont pris naissance. Ces pics gagnent en intensité lorsque la température de calcination augmente pour atteindre  $1000^\circ\text{C}$ . Les positions de ces pics, présents sur ces spectres, correspondent bien à la structure cubique spinelle  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (carte JCPDS n° 08-0234), toutefois on note la présence de pics secondaires

### Chapitre III : Effet du traitement thermique sur les propriétés structurales et magnétiques de l'échantillon $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

qui ont été identifiés à la phase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (carte JCPDS n° 39-1346) et ce pour les trois températures de calcination 600, 800 et 900°C et qui ont totalement disparue à 1000°C.

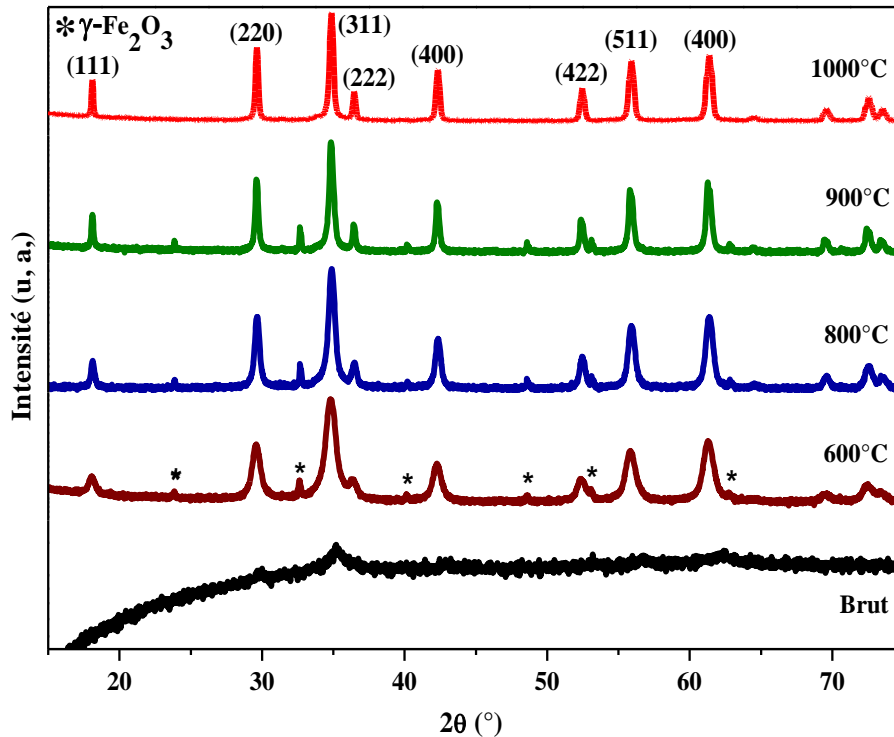


Figure III. 2: Spectres DRX relatifs à  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Echantillon non traité (Brut) et calciné à différentes températures (600, 800, 900 et 1000°C).

Les positions des pics relatif à la phase pure spinelle  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ont été identifiés aux plans (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) et (400). Par ailleurs, les spectres DRX montrent bien que les pics de diffraction deviennent de plus en plus fins lorsque la température de calcination augmente traduisant ainsi une augmentation de la taille des cristallites. Cette augmentation de taille est confirmée par l'estimation des tailles des cristallites en utilisant l'équation de *Scherrer* appliquée au pic le plus intense de chaque spectre, soit le pic (311).

$$d_{\text{DRX}} = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta} \quad (\text{III.1})$$

$d_{\text{DRX}}$  : taille des cristallites.

$K$  : facteur de forme considéré égale à 0,9.

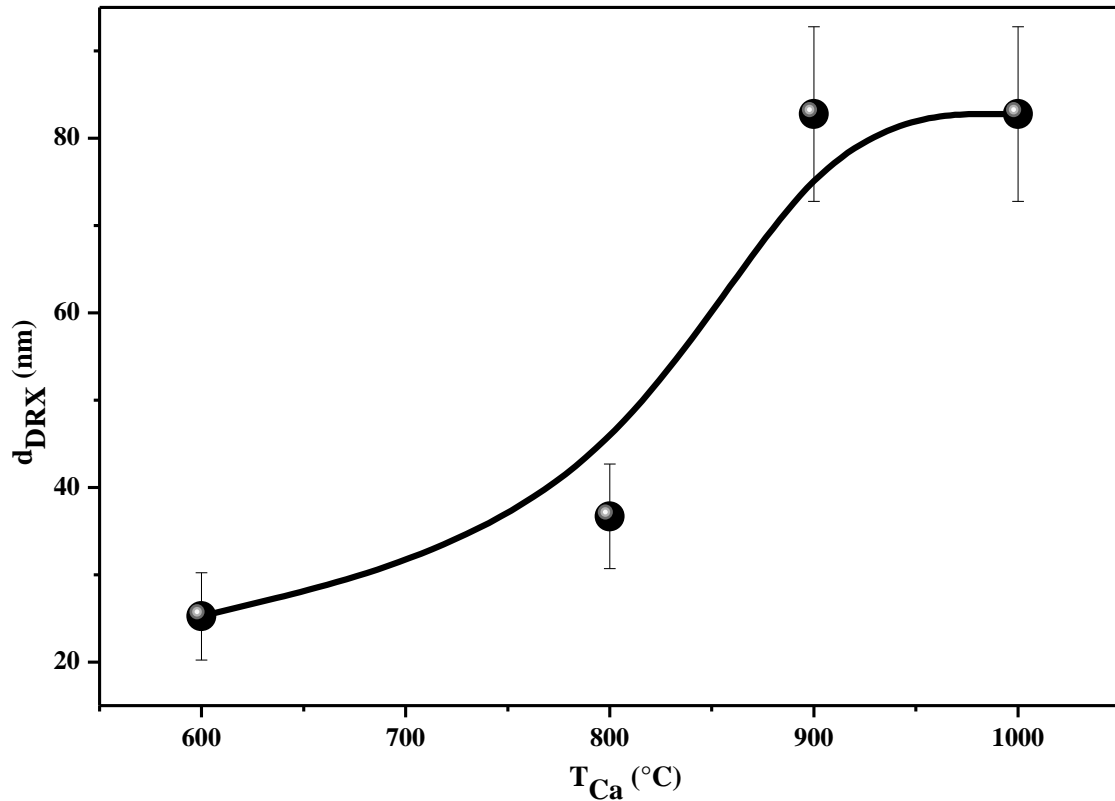
$\Delta(2\theta)$  : largeur à mi-hauteur du pic le plus intense.

$\theta$  : angle de Bragg.



$\lambda$  : longueur d'onde, en nm, du rayonnement X.

Les valeurs relatives à la largeur à mi-hauteur du pic  $\Delta(2\theta)$  ainsi que l'angle de Bragg  $\theta$  sont déduites des spectres en utilisant le programme *X'Pert HighScore*. La **Figure III.3** représente l'évolution de la taille des cristallites ( $d_{\text{DRX}}$ ) en fonction de la température de calcination ( $T_{\text{Ca}}$ ).



**Figure III. 3: Evolution de la taille des cristallites de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  en fonction de la température de calcination.**

Les valeurs de  $d_{\text{DRX}}$  ainsi calculées sont comprises entre 25 et 83nm lorsque  $T_{\text{Ca}}$  passe de 600 à 1000 $^{\circ}\text{C}$ . Ces valeurs sont du même ordre de grandeurs que celles obtenues pour le même système, de même composition, synthétisé par la méthode d'auto-combustion ( $15 \leq d_{\text{DRX}} \leq 70\text{nm}$ ) [1]. Une telle augmentation de taille observée peut être attribuée à une agglomération des particules par diffusion à l'état solide, état pour lequel le système réduit son énergie libre par une réduction de la surface des nanoparticules.

De la position des pics, nous avons pu estimer le paramètre de maille ' $a$ ' à partir de la relation suivante, valable pour les systèmes cubiques :

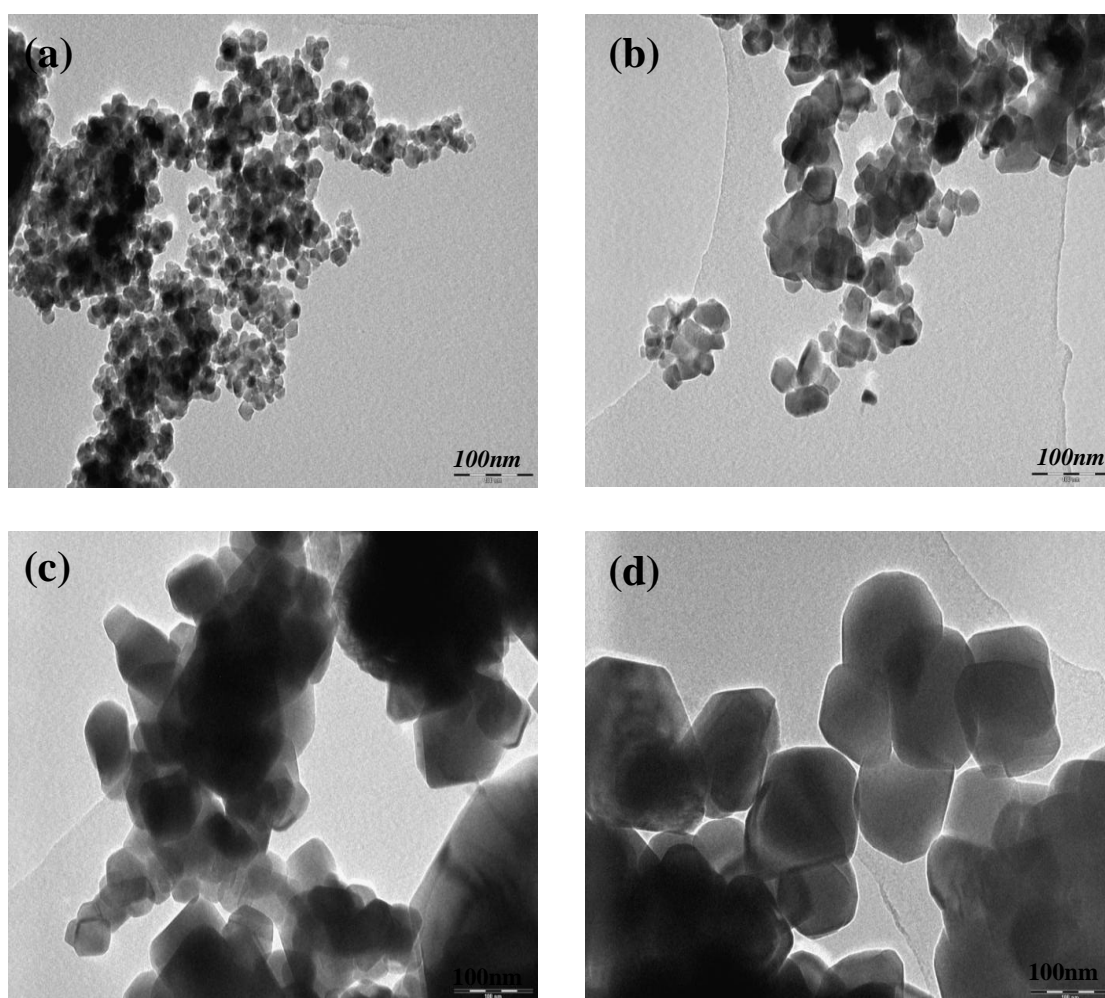
$$a = d_{hkl} \cdot \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (\text{III.2})$$

Où  $h$ ,  $k$  et  $l$ , sont les indices de Miller et  $d_{hkl}$ , la distance interréticulaire.

Les calculs, ainsi, réalisés on conduit à un paramètre de maille  $a=8,390\text{\AA}$  qui est en bon accord avec les résultats obtenus par d'autres auteurs utilisant des techniques de synthèses différentes [2], [3-8].

#### IV. Analyse structurale par microscope électronique en transmission

Afin d'estimer la taille des nanoparticules et de s'assurer de leurs formes, une analyse par microscope électronique en transmission, (MET), a été effectuée. La **Figure III.4** regroupe les images MET enregistrées pour les échantillons calcinés aux différentes températures.



**Figure III. 4:** Images MET de l'échantillon  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  calciné à 600 (a), 800(b), 900 (c) et 1000°C (d).

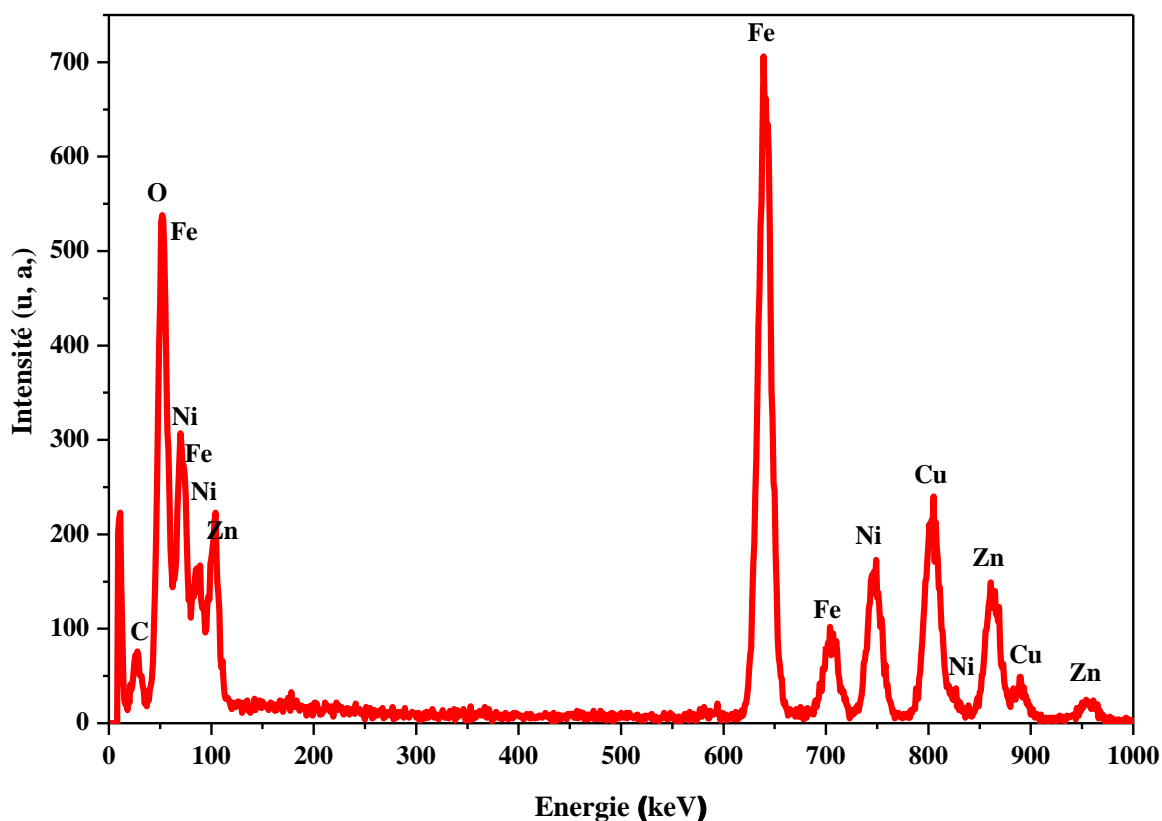
Il ressort de ces observations que les nanoparticules sont dispersées et de formes sphériques. Les tailles mesurées,  $d_{\text{MET}}$ , restent du même ordre de grandeurs que celle déterminées par les mesures de diffraction X (**Tableau III.1**).

### Chapitre III : Effet du traitement thermique sur les propriétés structurales et magnétiques de l'échantillon $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

**Tableau III. 1 : Taille des grains estimées par MET de l'échantillon  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  calciné à différentes températures.**

$T_{\text{Ca}}$ (°C)	600	800	900	1000
$d_{\text{MET}}$ (nm)	20	33	80	84

La **Figure III.5** présente le spectre relatif à la microanalyse EDX de l'échantillon calciné à 1000°C. Ce spectre fait apparaître un ensemble de pics dont les positions en énergie correspondent aux éléments oxygène (O), fer (Fe), nickel (Ni) et zinc (Zn). Aucun pic additionnel provenant d'impuretés n'a été détecté, ce qui montre la pureté de notre matériau. Il est à souligner que les pics relatifs aux éléments carbone (C) et cuivre (Cu) présents dans le spectre sont des éléments constitutifs de la grille métallique sur laquelle notre poudre a été déposée pour les observations.



**Figure III. 5: Analyse EDX réalisée sur l'échantillon  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  calciné à 1000°C.**

Le **Tableau III.2** montre une comparaison entre les pourcentages atomiques calculés théoriquement (composition nominale) et ceux déduits de la microanalyse EDX. Il en découle qu'elles sont presque du même ordre de grandeurs.

Tableau III. 2 : Pourcentages atomiques des éléments de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  calciné à  $1000^\circ\text{C}$ .

Élément	% atomique calculé	% atomique EDX
O	57,14	47,10
Fe	28,60	35,30
Ni	7,14	8,70
Zn	7,14	8,80

## V. Etude par spectrométrie Mössbauer

### V.1. Mesures à 300K

Le passage de l'état massif à l'état nanométrique, pour les ferrites spinelle de Ni-Zn, est à l'origine de la modification de la répartition des ions de fer entre les sites cristallographiques. Afin d'étudier l'inversion cationique et la coordinance de fer dans les particules de ferrite de Ni-Zn, nous avons utilisé une technique très puissante, la spectrométrie Mössbauer sur  $^{57}\text{Fe}$ . La **Figure III.6** présente les spectres Mössbauer, enregistrés à 300K, pour l'échantillon brut et ceux calcinés à différentes températures.

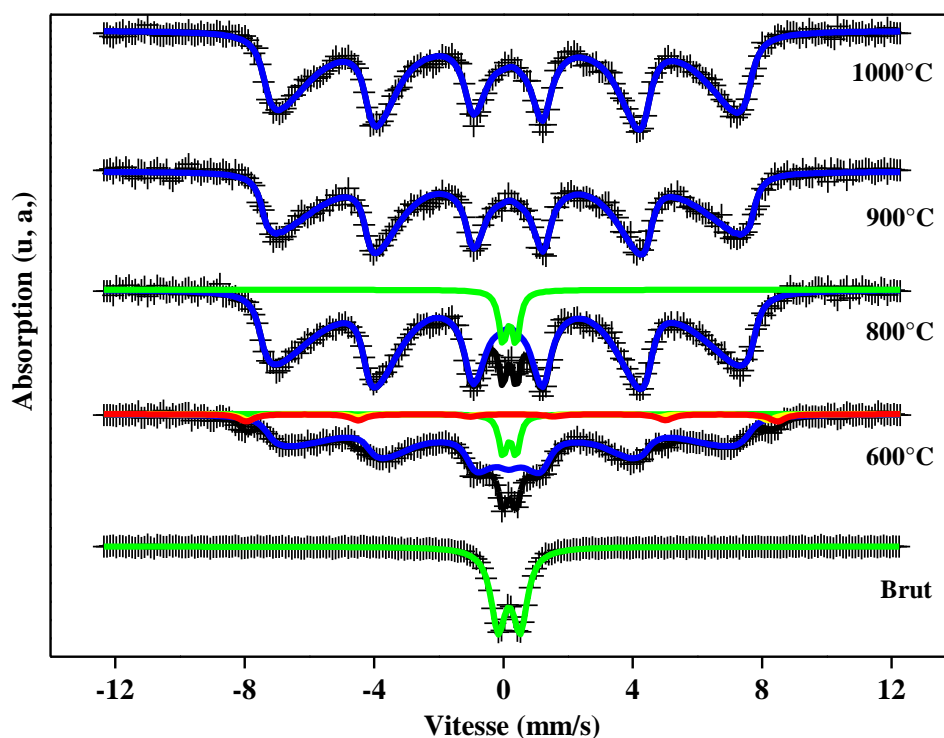


Figure III. 6 : Spectres Mössbauer enregistrés à 300K de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  à différentes températures de calcination.

La **Figure III.6** montre que lorsque la température de calcination augmente, un changement dans la structure hyperfine est survenu et qui est attribué à l'augmentation progressive des

états magnétiques bloqués aux dépend de la diminution des états superparamagnétiques. Le spectre de l'échantillon brut mesuré avec une vitesse de source assez faible, soit  $v=\pm 2 \text{ mm.s}^{-1}$  (**Figure III.7**), consiste en un doublet quadripolaire avec des pics larges et asymétriques : il peut être décrit au moyen d'une distribution discrète de séparation quadripolaire corrélée linéairement avec celle du déplacement isomérique, ce qui permet de bien reproduire la petite asymétrie. Ceci traduit la présence des ions  $\text{Fe}^{3+}$  à la fois dans les sites tétraédriques et octaédriques. De plus, la valeur de  $q = \langle \text{QS}^2 \rangle / \langle \text{QS} \rangle^2 = 1,29$  est assez cohérente avec celle attendue dans le cas d'une structure amorphe (1,273 [9]). Ceci corrobore complètement la conclusion tirée de l'étude par diffraction des rayons X. Il est important de noter que le doublet quadripolaire observé n'est pas relié à la présence de phénomènes de relaxation superparamagnétiques, vu que les particules ont des tailles importantes.

Les spectres des échantillons calcinés à 600 et 800°C résultent de la superposition d'un sextuplet magnétique avec des raies larges et non lorentziennes et d'un doublet quadripolaire au centre. Ces spectres peuvent être bien modélisés avec une superposition de deux composantes : *i*) une distribution de champ hyperfine attribuée à un désordre atomique de Fe, Ni et Zn au niveau des sites A et B, et *ii*) un doublet quadripolaire dû à l'état amorphe qui existe encore à ces deux températures.

Pour ajuster correctement le spectre relatif à l'échantillon calciné à 600°C, nous avons ajouté aux deux composants, deux sextuplets dont l'aire totale n'excède pas 7% de l'aire du spectre. Leurs paramètres hyperfins calculés ( $H_{\text{hyp}} = 50\text{T}$ ,  $\delta = 0,3\text{mm.s}^{-1}$ ) et ( $H_{\text{hyp}} = 51\text{T}$ ,  $\delta = 0,42\text{mm.s}^{-1}$ ) sont associés respectivement aux ions de fer présents dans les sites A et B [10], de la phase d'impureté  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  observée par DRX. Pour le spectre enregistré à 800°C, la composante reliée à l'impureté de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  n'est pas bien visible, elle a été négligée dans le calcul du spectre.

Cependant, les spectres enregistrés pour les poudres calcinés à 900 et 1000°C consistent uniquement en une large composante magnétique qui peut être bien décrite avec une distribution de champ hyperfine. Une telle caractéristique indique la formation d'une phase spinelle  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  non ordonnée résultant de la contribution de l'énergie thermique à la redistribution des cations dans leurs sites préférés [11].

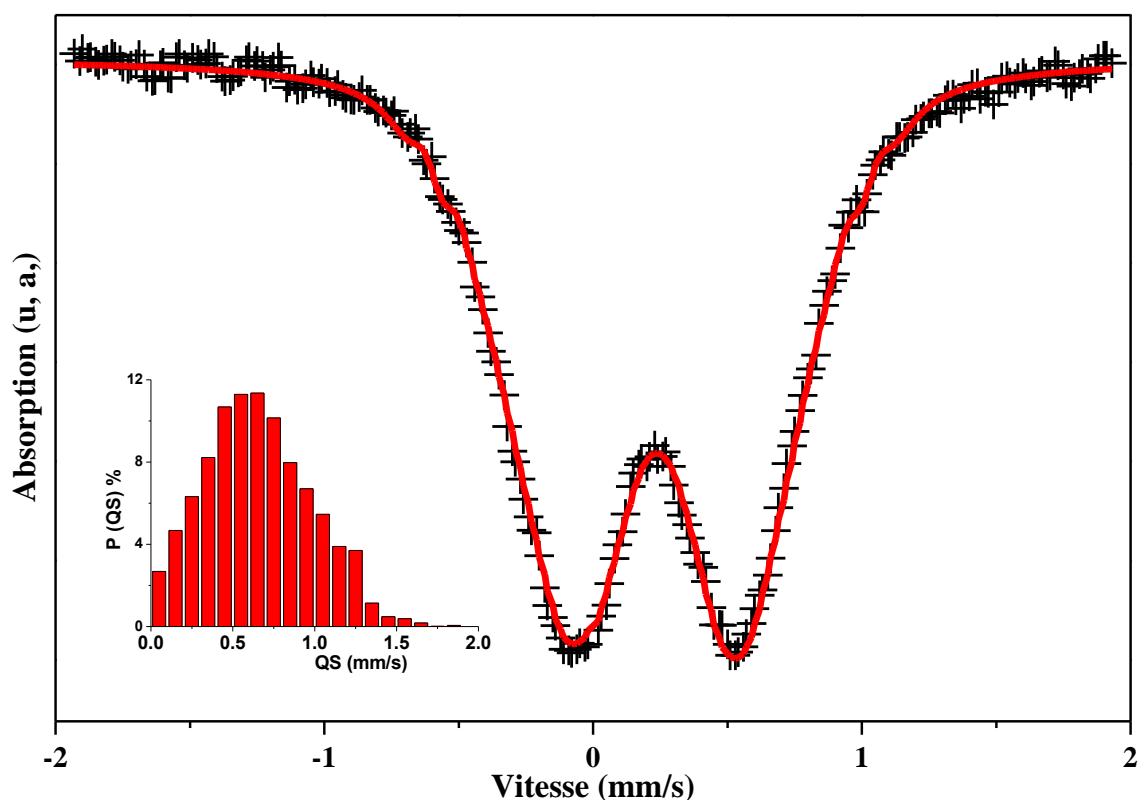


Figure III. 7 : Spectre Mössbauer, enregistré à 300K, relatif à l'échantillon brut mesuré avec une faible vitesse.

Le **Tableau III.3** regroupe les paramètres hyperfins déduits des calculs des spectres de la **Figure III.6**, soient le champ hyperfin ( $H_{\text{hyp}}$ ), l'aire en pourcent (A) pour chaque composante, la séparation quadripolaire ( $\Delta\text{EQ}$ ) et le déplacement isomérique (IS). Il en ressort que l'aire ainsi que le champ hyperfin relatifs à la composante élargie croient avec la température de calcination à l'inverse de la composante paramagnétique qui diminue jusqu'à sa disparition complète à  $800^\circ\text{C}$ , car au-delà de cette température, les ferrites Ni-Zn montrent une cristallisation complète. Les valeurs des déplacements isomériques trouvées se situent entre  $0,30$  et  $0,46\text{mm.s}^{-1}$ , valeurs franchement éloignées de celles relatives aux ions  $\text{Fe}^{2+}$  dont la valeur moyenne est comprise entre  $0,7$  et  $1,5\text{mm.s}^{-1}$  [12]. Il ressort donc que les atomes de fer se trouvent dans un état trivalent.

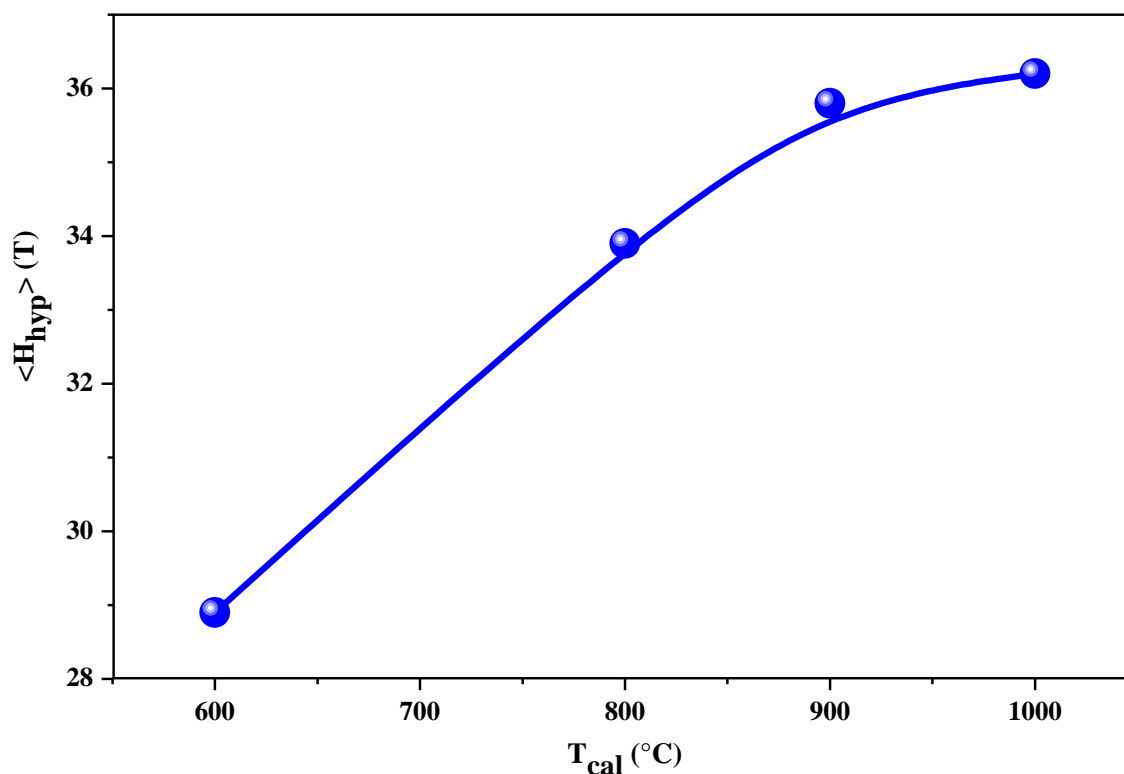
**Tableau III. 3: Paramètres hyperfins déduits des ajustements des spectres relatifs aux échantillons  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  non traité et calciné à  $600, 800, 900$  et  $1000^\circ\text{C}$ .**

$T_{\text{ca}}$ ( $^\circ\text{C}$ )	Composante	A(%)	$H_{\text{hyp}}$ (T)	$\Delta\text{EQ}$ ( $\text{mm.s}^{-1}$ )	IS ( $\text{mm/s}$ )
<b>1000</b>	Distribution	100,00	36,2	//	0,46
<b>900</b>	Distribution	100,00	35,8	//	0,38
<b>800</b>	Doublet	4,78	//	0,40	0,33
	Distribution	95,22	34,0	//	0,34

### Chapitre III : Effet du traitement thermique sur les propriétés structurales et magnétiques de l'échantillon $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

<b>600</b>	Doublet	5,60	//	0,40	0,34
	Distribution	87,40	29,0	//	0,30
	Sextuplet 1	2,70	50,0	//	0,30
	Sextuplet 2	4,30	51,0	//	0,20
<b>Non traité</b>	Doublet	100,00	//	0,68	0,34

Le champ hyperfin moyen  $\langle H_{\text{hyp}} \rangle$ , déduit des valeurs du **Tableau III.3**, évolue d'une façon croissante avec la température de calcination ( $T_{\text{Ca}}$ ) et donc de la taille des particules (**Figure III.8**), mais reste inférieur à la valeur estimée pour le matériau massif dont la valeur de  $H_{\text{hyp}}$  est égale à 51,4T [13]. L'augmentation de  $\langle H_{\text{hyp}} \rangle$  avec la température de calcination résulte de la transformation structurelle progressive de l'état amorphe vers un état cristallin, favorisant ainsi une augmentation de l'ordre magnétique dans les deux sites A et B. Par ailleurs, l'aire relative du doublet diminue et disparaît complètement à une température de calcination de 800°C lorsque la cristallisation de la ferrite Ni-Zn est complètement atteinte, comme nous pouvons le voir sur les spectres DRX.



**Figure III. 8 :** Evolution du champ hyperfin moyen  $\langle H_{\text{hyp}} \rangle$  en fonction de la température de calcination.

Les mesures de spectrométrie Mössbauer à la température ambiante ont permis de conclure sur la nature magnétique des échantillons et de montrer l'existence de l'inversion cationique,

toute fois, nous n'avons pas pu séparer les deux sites magnétiques relatifs aux atomes de fer localisés dans les sites *A* et *B* et d'estimer leurs proportions et ce à cause du fort recouvrement entre ces deux sites.

Dans ce qui suit, nous allons limiter l'étude au seul échantillon calciné à 1000°C pour lequel nous avons bien la structure spinelle pure. Nous allons donc examiner deux situations de mesures :

- L'intensité du champ hyperfin augmente lorsque la température de mesure diminue, peut-on donc s'attendre à une séparation des atomes de fer localisés dans les deux sites magnétiques *A* et *B* ? Ainsi, pour répondre à cette question, nous allons réaliser une mesure à la température de l'azote, soit  $T_m = 77\text{K}$  ;
- Vu le couplage antiferromagnétique entre les aimantations des atomes de fer situés dans le site tétraédrique et ceux du site octaédrique, des mesures sous un champ magnétique appliqué extérieur peuvent séparer les deux sites ce qui permet une bonne évaluation aussi bien des champs magnétiques hyperfins que les pourcentages d'aires de chaque site (*A* et *B*). Dans ce sens, nous avons mesuré notre échantillon sous un champ magnétique extérieur.

## V.2. Mesure à basse température

Le refroidissement de l'échantillon à  $T_m = 77\text{K}$  lors de l'acquisition du spectre Mössbauer rend les pics plus fins en comparaison avec les pics du spectre Mössbauer réalisé à la température ambiante (**Figure III.9**). L'analyse attentive de ce spectre montre un épaulement des pics Mössbauer vers le centre du spectre montrant ainsi l'existence d'une composante magnétique élargie et de faible champ.



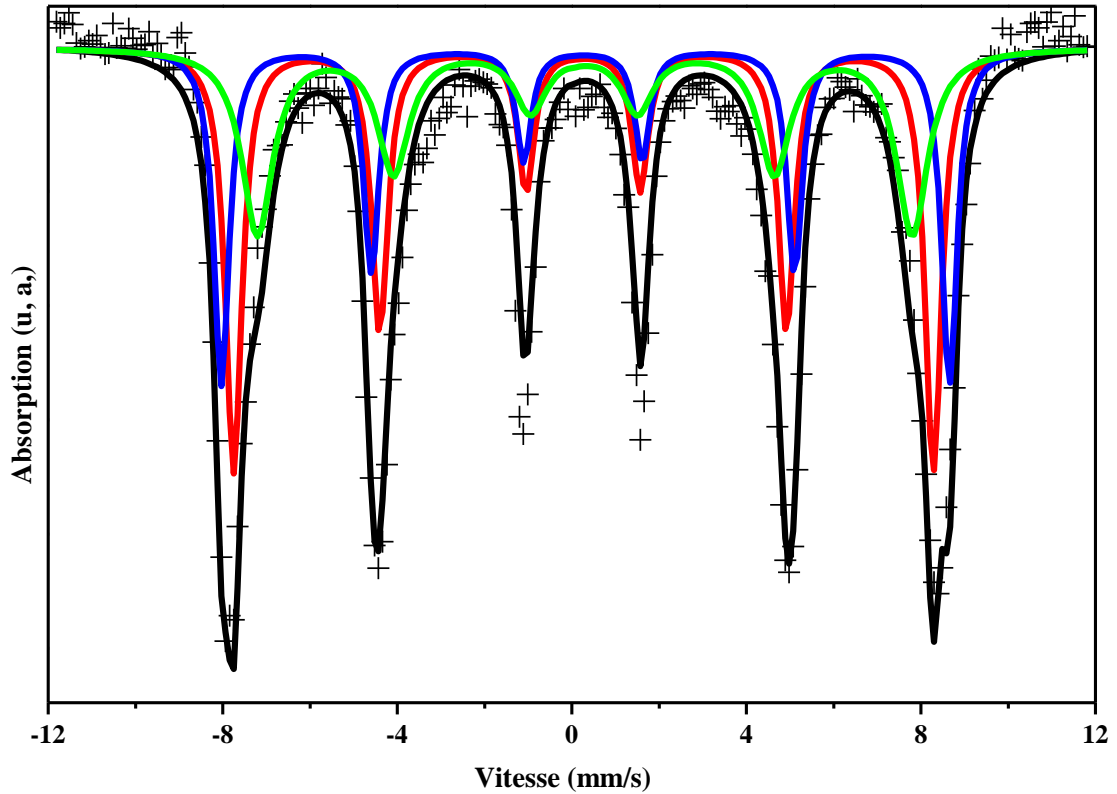


Figure III. 9: Spectre Mössbauer enregistré à 77K pour l'échantillon  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  calciné à 1000°C.

Afin de reproduire le spectre expérimental, nous avons superposé trois sextuplets, deux sextuplets de champ hyperfins très proches  $H_{\text{hyp}1}$  et  $H_{\text{hyp}2}$  et un troisième de champ hyperfin  $H_{\text{hyp}3}$  d'intensité moins importante que les deux premiers. Le **Tableau III.4** regroupe l'ensemble des paramètres hyperfins déduits de l'ajustement du spectre expérimental. Ces paramètres ont été définis au paragraphe V.1, sauf la largeur à mi-hauteur de raie ( $\Gamma$ ) qui est propre aux spectres mesurés à 77 et sous champ du fait qu'ils sont ajustés par le logiciel *mosfit*.

Tableau III. 4 : Paramètres hyperfins déduits du calcul du spectre de la Figure III.9.

Composante		A(%)	$H_{\text{hyp}}$ (T)	$\Delta\text{EQ}$ ( $\text{mm.s}^{-1}$ )	$\Gamma$ ( $\text{mm.s}^{-1}$ )	IS ( $\text{mm.s}^{-1}$ )
Site 1	Sextuplet 1	38,75	49,52	0,009	0,23	0,26
	Sextuplet 2	28,78	51,54	0,055	0,21	0,28
		67,53	50,38	//	//	0,27
Site 2	Sextuplet 3	32,47	46,33	0,020	0,43	0,29

Ainsi, nous avons pu tirer les conclusions suivantes :

- Les déplacements isomériques calculés sont relatifs aux atomes de fer trivalent ( $\text{Fe}^{3+}$ ) ;

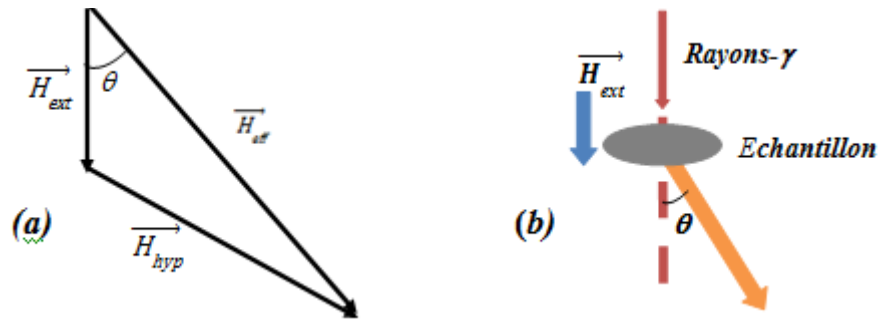
- Le premier et le second sextuplet, ayant pour champ hyperfin moyen de  $50,38T$ , sont attribués aux atomes de fer occupant le site octaédrique représentant 67,53% de l'aire total du spectre expérimental. Le troisième sextuplet de faible poids et ayant un champ hyperfin de  $46,33T$  est attribué aux atomes de fer occupant le site tétraédrique.

### V.3. Mesure par spectrométrie Mössbauer sous champ

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, le spectre Mössbauer obtenu à  $77K$  a été ajusté par trois composantes présentant une faible résolution spectrale à cause du fort recouvrement entre elles. Afin de séparer les différentes composantes et identifier leurs proportions avec exactitude, la mesure de l'échantillon par spectrométrie Mössbauer sous champ magnétique extérieur s'avère nécessaire. Ainsi, le spectre de la **Figure III.11** a été enregistré à  $T_m = 10K$  sous un champ magnétique extérieur de  $8T$  appliqué parallèlement aux rayons gamma incidents.

Rappelons que lors d'une mesure de spectrométrie Mössbauer sous un champ extérieur ( $\vec{H}_{ext}$ ), le champ hyperfin mesuré est le champ effectif ( $\vec{H}_{eff}$ ). Ce champ est la somme du champ hyperfin ( $\vec{H}_{hyp}$ ), c-à-d sans champ appliqué, et du champ extérieur appliqué ( $\vec{H}_{ext}$ ), soit :  $\vec{H}_{eff} = \vec{H}_{hyp} + \vec{H}_{ext}$  (voir **Figure III.10.a**). Comme les moments de fer sont proportionnelles au champ hyperfin, il vient que pour un alignement parfait des moments de fer que :

- Une augmentation de  $H_{eff}$  mesuré traduit un alignement antiparallèle des moments de fer par rapport à  $\vec{H}_{ext}$ . Dans ce cas, les pics extrêmes du spectre seront éloignés, c-à-d le spectre mesuré sera élargi.
- Une diminution de  $H_{eff}$  est le résultat d'un alignement parallèle des moments de fer par rapport à  $\vec{H}_{ext}$ . Dans cette situation, les pics extrêmes du spectre mesuré seront rapprochés, c-à-d le spectre mesuré sera rétréci.



**Figure III. 10:** Représentation des différents vecteurs champs (a) et schéma explicatif montrant la position de l'échantillon, les rayons gamma, les champs extérieur et effectif (b).

Comme les moments du fer font un angle  $\theta$  avec la direction des rayons gamma incident et vu que le champ hyperfin est proportionnelle au moment du fer  $\vec{\mu}_{\text{Fe}}$  ( $\vec{H}_{\text{hyp}} = -\alpha\vec{\mu}_{\text{Fe}}$ ), le module

$$\text{de } \vec{H}_{\text{hyp}} \text{ peut donc s'écrire : } H_{\text{hyp}} = \sqrt{H_{\text{eff}}^2 + H_{\text{ext}}^2 - 2 \cdot H_{\text{eff}}H_{\text{ext}} \cdot \cos \theta}$$

Dans cette expression, les paramètres champ effectif  $H_{\text{eff}}$  et angle  $\theta$  sont déduits du calcul du spectre Mössbauer (**Figure III.11**).

Du spectre Mössbauer mesuré sous champ extérieur, de la **Figure III.11**, il apparait clairement que les deux sites observés lors de la mesure de l'échantillon à 77K (§V.2) sont bien distincts lors de l'application du champ extérieur. Aussi, on remarque que les pics intermédiaires 2 et 5 ont des intensités très faible démontrant ainsi que les moments des atomes de fer sont bien perpendiculaires au plan de l'échantillon (*i.e.* parallèle ou antiparallèle à la direction des rayons gamma produit par la source radioactive). Nous avons ajusté ce spectre par la superposition de deux composantes :

- Une composante majoritaire en poids sous forme de deux sextuplets de champs hyperfins assez proches ;
- Une composante minoritaire sous forme d'un sextuplet de champ hyperfin important en comparaison avec la composante majoritaire.

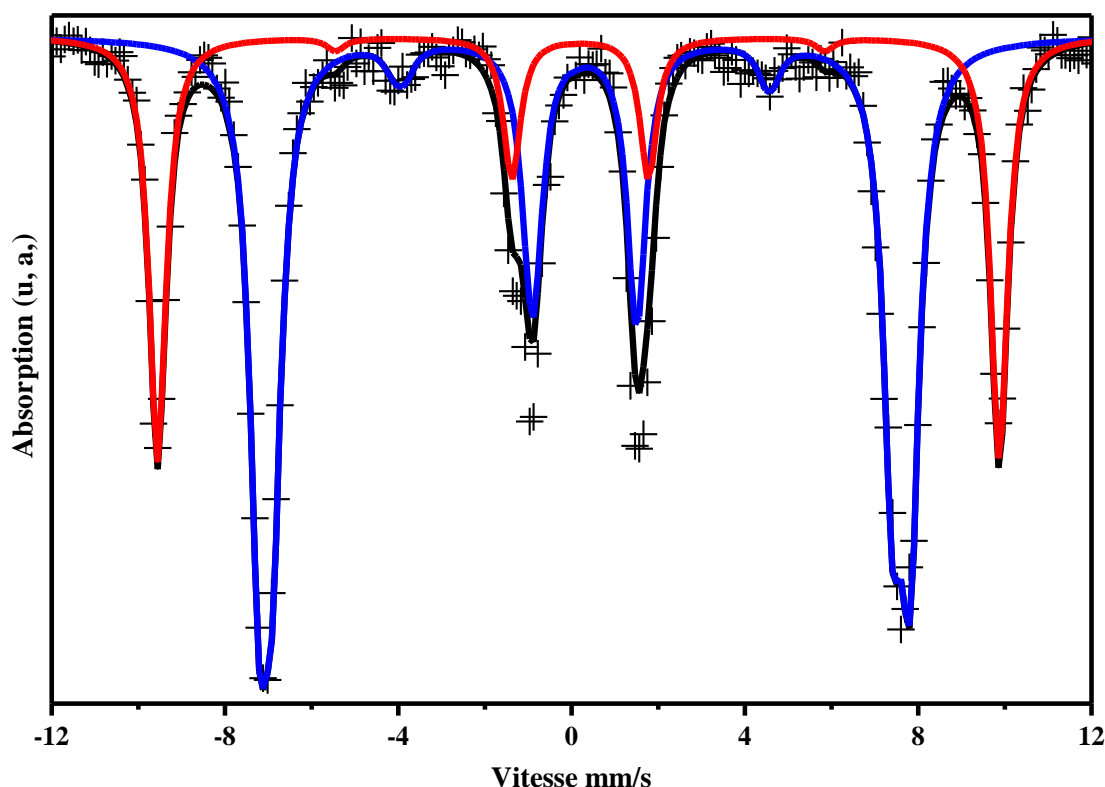


Figure III. 11: Spectre Mössbauer relatif à l'échantillon  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , mesuré à 11K, sous un champ magnétique de 8T.

Les paramètres hyperfins déduits du calcul du spectre sont présentés dans le **Tableau III.5**. Il ressort de ces paramètres que nous pouvons identifier les deux sites tétraédrique et octaédrique avec aisance. La composante ayant un faible champ hyperfin,  $H_{\text{hyp}} = 52,2\text{kOe}$ , et une faible valeur de déplacement isomérique,  $IS = 0,38\text{mm.s}^{-1}$ , correspond au site tétraédrique (site A) alors que l'autre composante ( $H_{\text{hyp}} = 53\text{T}$  et  $IS = 0,49\text{mm.s}^{-1}$ ) correspond au site octaédrique (site B). Il est à noter que  $H_{\text{eff}}$  pour le site A est plus important que celui correspondant au site B, ce qui révèle que les moments magnétiques des atomes de fer dans le site A sont orientés en sens inverse du champ magnétique extérieur appliqué ( $H_{\text{ext}}$ ).

Tableau III. 5: Paramètres hyperfins déduits de l'ajustement du spectre Mössbauer de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  calciné à  $1000^\circ\text{C}$  et mesuré, à 11K, sous un champ de 8T.

Composante		A (%)	$H_{\text{eff}}$ (T)	$H_{\text{hyp}}$ (T)	$\theta$ ( $^\circ$ )	IS ( $\text{mm.s}^{-1}$ )
Site A	Sextuplet	31	60	52,2	12	0,38
	Sextuplet-1	32	44,2	51,8	18	0,49
	Sextuplet-2	37	46,4	54,1	16	0,49
Valeurs moyenne relatives au site B		69	45,3	53,0	17	0,49

### Chapitre III : Effet du traitement thermique sur les propriétés structurales et magnétiques de l'échantillon $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Notons que les pourcentages d'aire sont maintenant correctement évalués, ils représentent 31 et 69% de l'aire totale du spectre, respectivement pour le site A et le site B. Théoriquement, ces sites devraient représenter 1/3 et 2/3 du spectre total, soit des pourcentages de 33,33 et 66,67%. Ainsi, la différence notée entre les valeurs citées est à relier à l'existence de l'inversion cationique dans notre échantillon, ce qui confirme nos interprétations pour les résultats de mesure de spectrométrie Mössbauer obtenus sans champ appliqué. Le paramètre d'inversion  $\delta$ , représentant le nombre d'atomes de fer dans le site A, est calculé à partir du pourcentage d'aire du site A et B par la relation suivante :

$$\frac{A_A}{A_B} = \frac{f_A}{f_B} \cdot \frac{\delta}{2-\delta} \quad (\text{III.3})$$

Avec  $f_A/f_B$  le rapport des fractions sans recul, égale à 0,94 à la température ambiante et 1 à basse température [14,15].

En utilisant les valeurs des pourcentages d'aire, nous avons estimé  $\delta$  à 0,62. Tenant compte des préférences des ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  respectivement pour les sites octaédriques et tétraédriques, la distribution des cations peut donc s'écrire :  $[\text{Fe}_{0,62}^{3+} + \text{Zn}_{0,38}^{2+}]^A [\text{Ni}_{0,5}^{2+} + \text{Zn}_{0,12}^{2+} + \text{Fe}_{1,38}^{3+}]^B \text{O}_4$ , ce résultat est compatible avec ceux rapportés par *Jadhav et al.* [16] et *Gabal et al.* [17]. Il en ressort que certains ions de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Zn}^{2+}$ ) du site B (site A) migrent vers le site A (site B). L'importante concentration des ions  $\text{Fe}^{3+}$  dans le site A renforce les interactions de super échange entre les sites A et B (échange A-O-B) entraînant ainsi une augmentation du champ hyperfin pour la température de calcination de 1000°C. Comme le montre l'évolution thermique du champ hyperfin moyen  $\langle H_{\text{hyp}} \rangle$  (**Figure III.12**), le refroidissement de l'échantillon fait augmenter la valeur de  $\langle H_{\text{hyp}} \rangle$  signature du renforcement des interactions magnétiques aux basses températures.

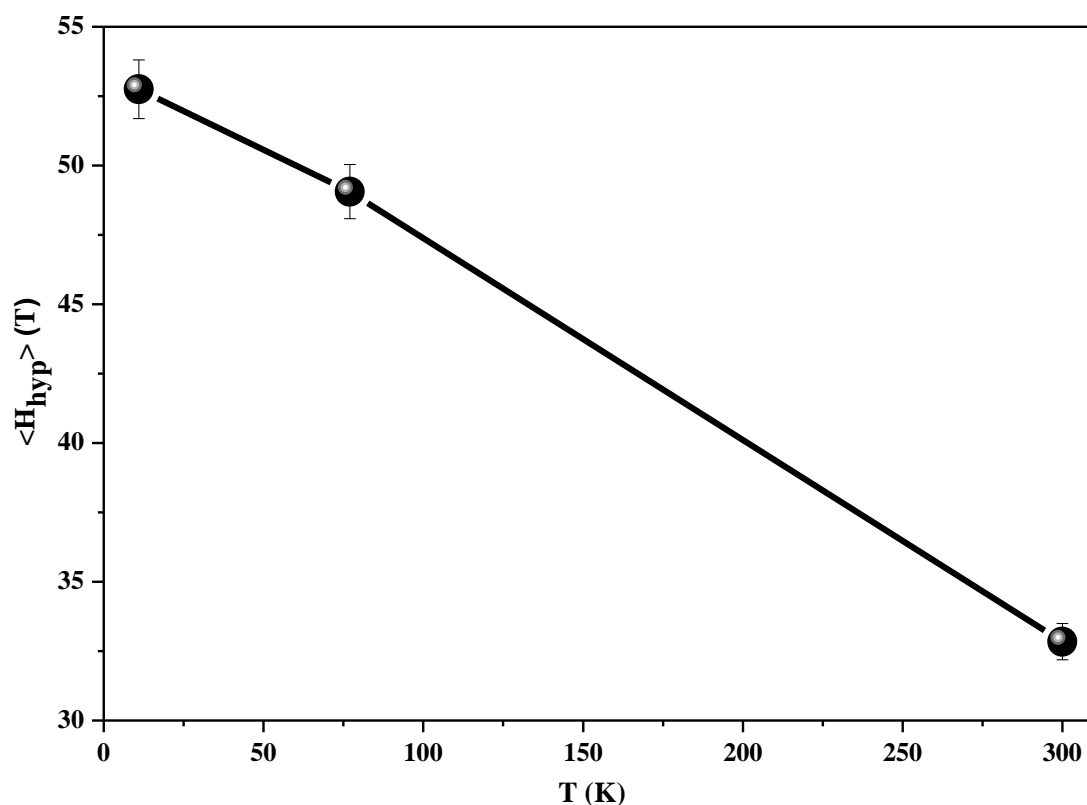


Figure III. 12: Evolution thermique du champ hyperfin moyen  $\langle H_{hyp} \rangle$  pour  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  calciné à  $1000^\circ\text{C}$ .

Pour une telle valeur de champ magnétique extérieur appliqué, on doit s'attendre à l'absence des pics intermédiaires 2 et 5 des sextuplets relatifs aux deux composantes des sites A et B. Dans notre cas, les intensités des pics 2 et 5 montrent que pour le site A, les moments magnétiques des atomes de fer font un angle de  $12^\circ$  avec la direction des rayons gamma incidents alors que pour le site B, ils font un angle de  $17^\circ$ . De telles valeurs de  $\theta$  traduisent l'existence d'un canting des moments magnétiques. En effet, les moments magnétiques du cœur sont collinaires avec le champ appliqué mais ils sont entourés d'une couche superficielle dont les moments magnétiques ne sont pas colinéaires, cette non colinéarité s'explique par la présence d'une anisotropie de surface : c'est ce qu'on appelle le modèle 'Core-Shell' (Figure III.13).

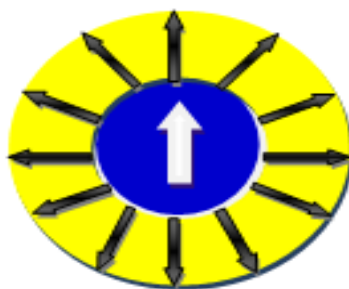


Figure III. 13: modèle Core-Shell.

## VI. Mesures magnétiques

La spectrométrie Mössbauer est sensible à l'effet local au niveau du noyau sonde et permet une étude des phénomènes dynamiques. En complément à cette technique, les mesures magnétiques au VSM apportent une information globale sur l'ensemble de l'échantillon.

Dans cette étude, des cycles d'hystérésis, mesurés à 300 et 5K pour des champs appliqués variant entre -10 et 10T, ont été réalisés pour l'échantillon  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  calciné à différentes températures. La **Figure III.14** illustre l'ensemble de ces cycles. Comme on peut le voir, l'aimantation à saturation  $M_s$  à 5K, pour chaque température de calcination, est plus importante à  $M_s$  déduites des cycles mesurés à 300K. Cette différence est à lier à l'augmentation des interactions magnétiques aux basses températures, résultat en bon accord avec les mesures de spectrométrie Mössbauer.

De ces cycles, nous avons pu tracer l'évolution du champ coercitif  $H_c$  en fonction de la température de calcination à 5K (**Figure III.15**). Il est à noter que  $H_c$  présente la même allure que celui mesuré à 300K. De cette figure, on peut remarquer que  $H_c$  présente un maximum de 0,06Oe pour l'échantillon calciné à  $800^\circ\text{C}$  puis décroît lorsque la température de calcination augmente. Rappelons que pour cette température de calcination, nous avons estimé la taille des grains à 37nm que nous appelons taille critique ( $D_C$ ) qui sépare deux comportements magnétiques différents, en fonction de la température de calcination, de notre échantillon [18]. Au-dessus de  $D_C$ , la diminution de  $H_c$  pourrait être attribuée à la formation de poly-domaines qui limitent l'augmentation de  $H_c$ . Rappelons que l'augmentation de la température de calcination conduit à l'agglomération des grains donc le passage d'un matériau mono-domaine à un matériau poly-domaines.

De son côté, l'aimantation à saturation ( $M_s$ ) varie d'une façon croissante avec la température de calcination (**Figure III.16**). Une telle évolution de  $M_s$  peut être expliquée sur la base des interactions d'échange entre les sites tétraédriques et octaédriques. Comme l'épaisseur de la

### Chapitre III : Effet du traitement thermique sur les propriétés structurales et magnétiques de l'échantillon $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

---

couche de désordre des spins diminue avec la taille des nanoparticules, il vient que les interactions d'échange entre les spins des nanoparticules sont renforcées. Dans le cas des nanoparticules mono-domaine, les spins de surface sont désordonnés par rapport au cœur de la particule, ce qui conduit à réduire les interactions d'échange et donc l'aimantation à saturation. Ce résultat est en bon accord avec celui de la spectrométrie Mössbauer qui montre la présence d'une anisotropie de surface présentée par le modèle *Core-Shell*. Aussi, cette diminution de  $M_s$  pour les nanoparticules de petites tailles est à relier aux ions  $\text{Zn}^{2+}$  présents à la surface des nanoparticules et perturbent les interactions d'échange ce qui diminue donc  $M_s$  [19]. D'après *Berkowitz et al.* [20],  $M_s$  varie en fonction de la taille,  $D$ , des particules selon la relation suivante :

$$M_s = M_s^B \cdot \left(1 - \frac{C}{D}\right) \quad (\text{III.4})$$

Avec,  $M_s^B$  l'aimantation à saturation du ferrite à l'état massif et  $C$  est une constante. Les valeurs de  $M_s^B$  et  $C$  sont déterminées à partir du tracé de la courbe  $M_s \times D$  en fonction de  $D$  (**Figure III.17**). Ainsi, la pente de la droite permet de déterminer la valeur de  $M_s^B$  et l'intersection de la droite avec l'axe  $M_s \times D$  permet d'en déduire celle de  $C$ . Comme  $C = 6.e$  où  $e$  est l'épaisseur de la couche de désordre des spins situés à la surface des nanoparticules, nous avons donc estimé cette épaisseur à 0,91nm, valeur en bon accord avec celles obtenue, par d'autres auteurs, pour les systèmes  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$  [21],  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  [22] et  $\text{LiFe}_2\text{O}_4$  [20].



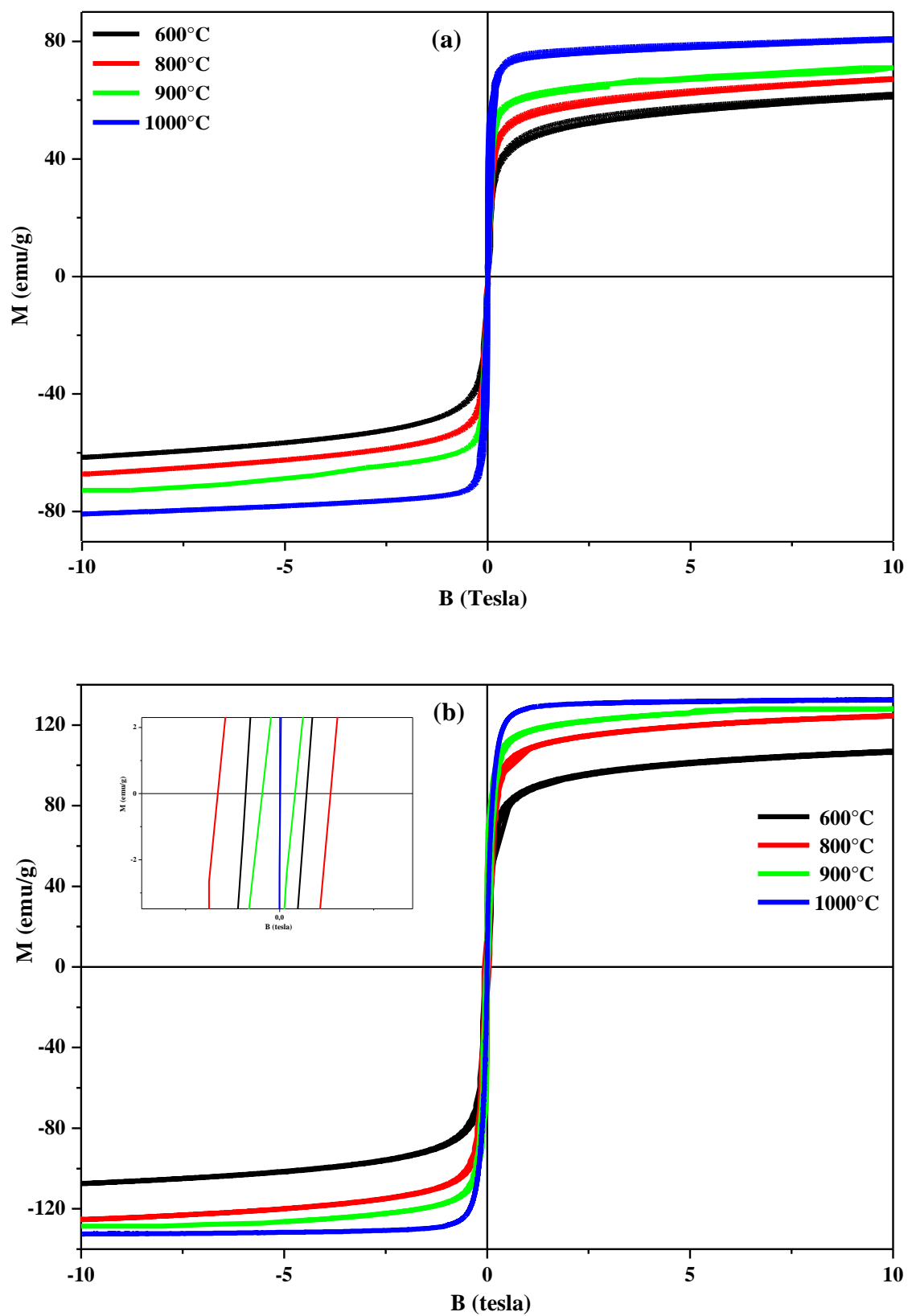


Figure III. 14: Cycles hystérésis à 300K (a) et à 5K (b) de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  calciné à différentes températures.

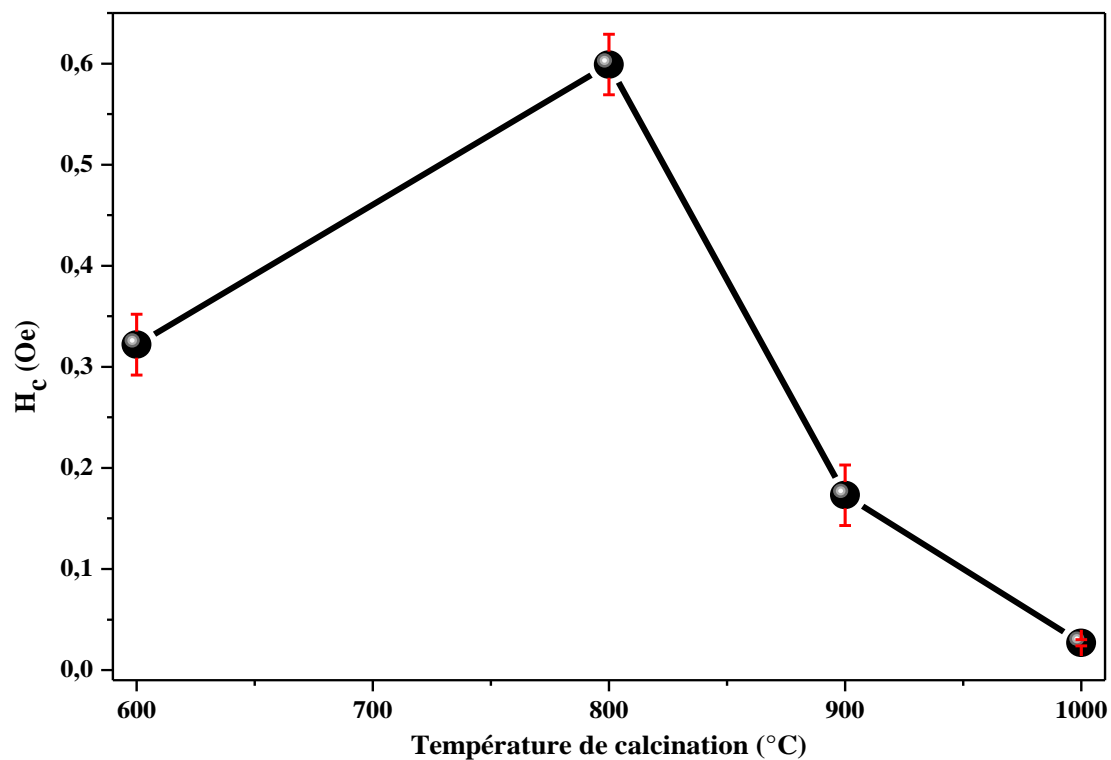


Figure III. 15 : Évolution du champ coercitif en fonction de la température de calcination à 5K.

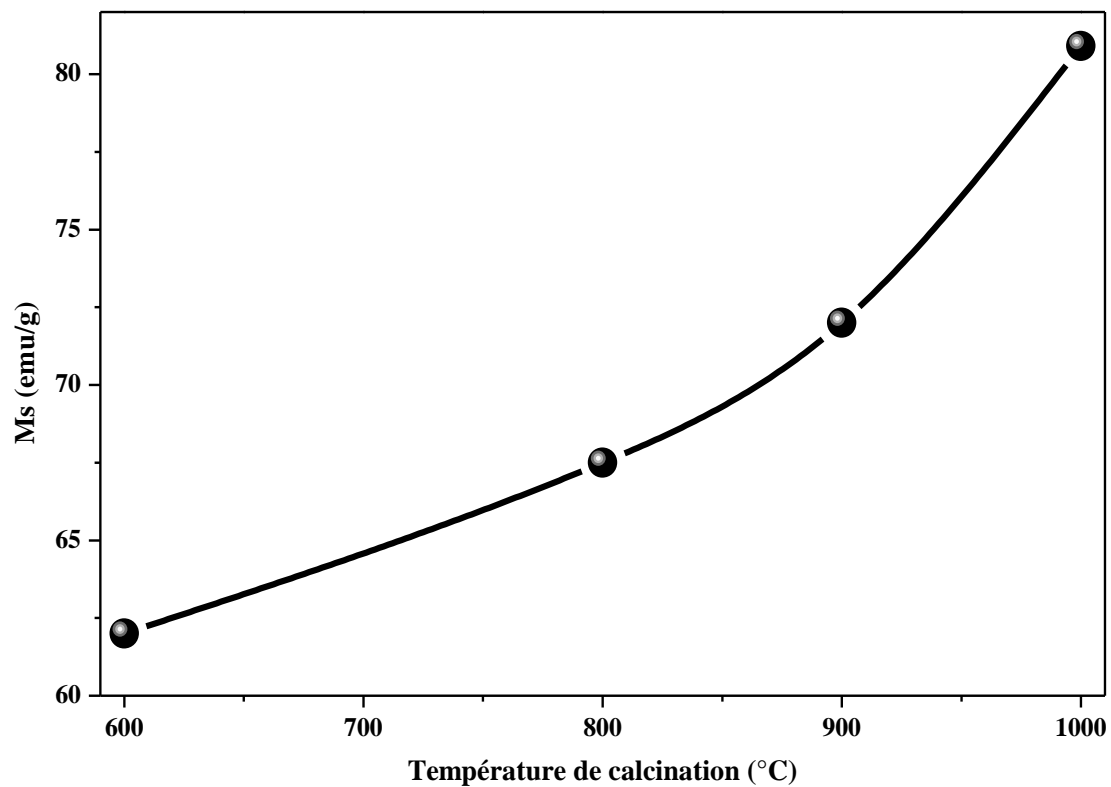


Figure III. 16 : Évolution de l'aimantation à saturation en fonction de la température de calcination à 300K.

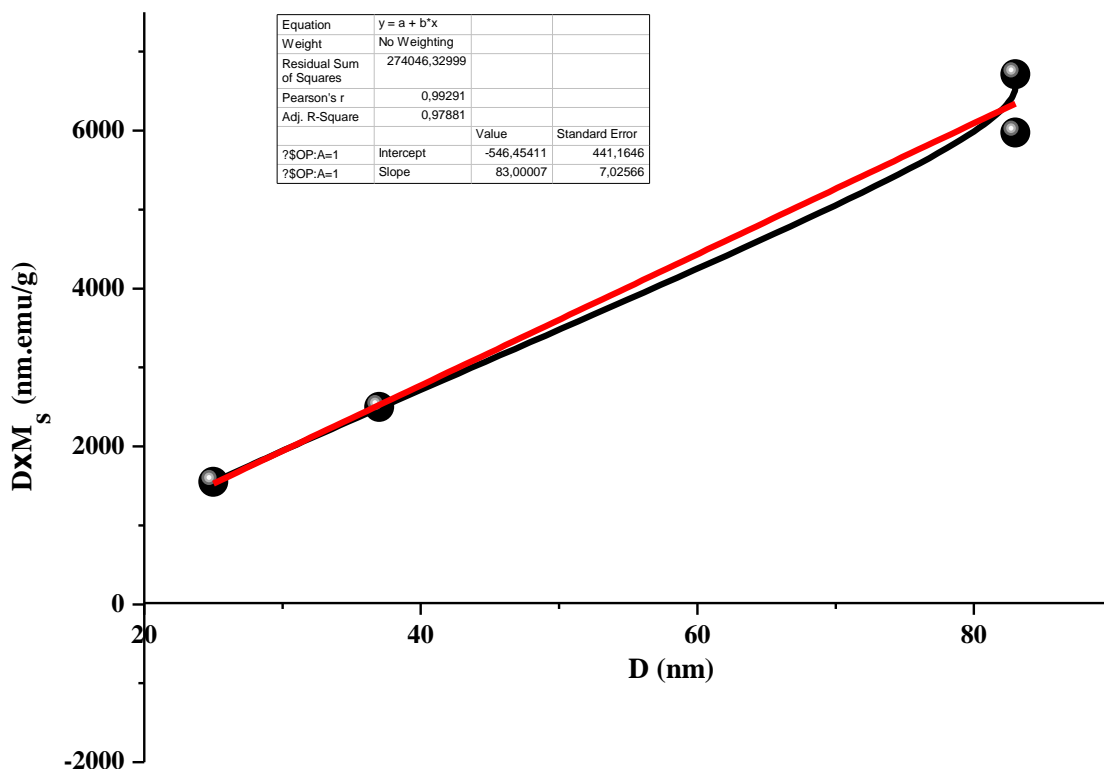


Figure III. 17: Evolution de  $D \times M_s$  en fonction de  $D$  la taille des particules.

## VII. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet de l'influence du traitement thermique sur les nanoparticules de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  synthétisées par co-précipitation. Il ressort que l'augmentation de la température de calcination conduit à une bonne cristallinité de notre échantillon. La taille des cristallites passe de 11 à 83nm lorsque la température de calcination passe de zéro à 1000°C. Les tailles estimées à partir des images réalisées par observation au microscope électronique en transmission restent du même ordre de grandeur que celles obtenues par diffraction des rayons X.

Des mesures par spectrométrie Mössbauer sur  $^{57}\text{Fe}$  réalisées à la température ambiante, nous avons montré que les atomes de fer ont une valence de 3. Pour l'échantillon calciné à 1000°C, l'évaluation de la proportion des sites tétraédrique (A) et octaédrique (B) demeure complexe. La spectrométrie Mössbauer sous un champ magnétique appliqué parallèlement à la direction des rayons gamma incident a permis d'élucider ce problème en séparant les deux sites. Il nous a été donc facile d'évaluer leurs proportions. Ainsi, de ces proportions, nous avons pu déterminer, pour l'échantillon calciné à 1000°C, le paramètre d'inversion  $\delta$ , soit 0,62.

### Chapitre III : Effet du traitement thermique sur les propriétés structurales et magnétiques de l'échantillon $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

---

De leurs côtés, les mesures magnétiques au VSM ont complété les mesures par la spectrométrie Mössbauer et ont montré l'existence d'une taille critique de 37nm séparant un comportement monodomaine pour les nanoparticules de petites tailles et celui poly-domaines pour celles ayant des tailles importantes. Par ailleurs, de l'évolution de l'aimantation à saturation en fonction de la taille des nanoparticules, nous avons montré l'existence d'une couche superficielle de désordre des spins d'épaisseur égale à 0,91nm.

### Références

- [1] S. Deka, P.A. Joy, *J. Mater. Chem. Phys.*, 100 (2006) 98.
- [2] A.S. Albuquerque, J.D. Ardisson, W.A.A. Macedo, *J. Appl. Phys.*, 87 (2000) 9.
- [3] Ch. Srinivas, B.V. Tirupanyam, S.S. Meena, S.M. Yusuf, Ch. SeshuBabu, K.S. Ramakrishna, D.M. Potukuchi, D.L. Sastry, *J. Magn. Magn. Mater.*, 407 (2016) 135.
- [4] J.J. Thomas, A.B. Shinde, P.S.R. Krishna, N. Kalarikkal, *J. Alloys Compd.*, 546 (2013) 77.
- [5] K. Velmurugana, V.S.K. Venkatachalapathy, *Mater. Res.*, 13 (2010) 299.
- [6] F.S. Tehrani, V. Daadmehr, A.T. Rezakhani, R.H. Akbarnejad, S. Gholipour, *J. Supercond. Nov. Magn.*, 25 (2012) 2443.
- [7] M.S. Anwar, F. Ahmed, B.H. Koo, *Acta Mater.*, 71 (2014) 100.
- [8] M.A. Gabal, Y.M. Al Angari, *Mater. Chem. Phys.*, 115 (2009) 578.
- [9] M.E. Lopez-Herrera, J.M. Greneche, F. Varret, *Phys. Rev.*, B 28 (1983) 4944.
- [10] J.A. Ramos Guivar, E.A. Sanches, F. Bruns, E. Sadrollahi, M.A. Morales, E.O. López, F.J. Litterst, *Appl. Surf. Sci.*, 389 (2016) 721.
- [11] V. Sreeja, S. Vijayanand, S. Deka, P.A. Joy, *Hyperfine Interact.*, 183 (2008) 99.
- [12] C.D. Pencer, D. Schroerer, *Phys. Rev.*, B 9 (1974) 3658.
- [13] V. Sreeja, S. Vijayanand, S. Deka, P.A. Joy, *Hyperfine Interact.*, 183:99 (2008) 107.
- [14] V. Šepelák, D. Baabe, D. Mienert, F.J. Litterst, K.D. Becker, *Scri. Mater.*, 48 (2003) 961.
- [15] I. Bergmann, V. Šepelák, K.D. Becker, *Sol. Sta. Ion.*, 177 (2006) 1865.
- [16] J. Jadhav, S. Biswas, A.K. Yadav, S.N. Jha, D. Bhattacharyya, *J. Alloy. Compd.*, 696 (2017) 28.
- [17] M.A. Gabal, Y.M. Al Angari, *Mater. Chem. Phys.*, 115 (2009) 578.
- [18] S. Deka, P.A. Joy, *J. Mater. Chem. Phys.*, 100 (2006) 98.
- [19] J.J. Thomas, A.B. Shinde, P.S.R. Krishna, N. Kalarikkal, *J. Alloys Compd.*, 546 (2013) 77.
- [20] A.E. Berkowitz, R.H. Kodama, S.A. Makhlof, F.T. Parker, F.E. Spada, E.J. McNiff Jr., S. Foner, *J. Magn. Magn. Mater.*, 591(1999) 196.
- [21] J.P. Chen, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, G.C. Hadjipanayis, E. Devlin, A. Kostikas, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.*, 54 (1996) 9288.
- [22] S. Verma, P.A. Joy, *J. Appl. Phys.*, 98 (2005) 124312.

*Chapitre IV : Propriétés structurales, optiques,  
diélectriques et magnétiques des spinelles de  
 $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ )*

## I. Introduction

Dans ce chapitre nous intéressons à l'influence de la composition,  $x$ , du zinc sur les propriétés structurales, optiques, diélectriques et magnétiques des ferrites spinelles  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). En s'appuyant sur les mesures ATD/ATG et les résultats de mesures DRX réalisés sur l'échantillon  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (chapitre 3), les échantillons  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  synthétisés sont calcinés à  $1000^\circ\text{C}$ . Les poudres ainsi obtenues sont caractérisées par la suite par Diffraction des Rayons X, Microscope Electronique en Transmission, Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier, Spectrophotomètre UV-VIS, les mesures diélectriques, la spectrométrie Mössbauer sans et sous un champ appliqué et les mesures magnétiques.

## II. Analyse par diffraction des rayons X

La nature et la pureté de la phase formée a été rendue possible en utilisant la technique de diffraction des rayons X. Les spectres de diffraction X collectés pour les échantillons  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  avec  $0 \leq x \leq 1$  ont été réalisés dans un domaine angulaire  $2\theta$  allant de  $15$  à  $70^\circ$  et avec un pas de  $0,02^\circ$ , en  $2\theta$ . La **Figure IV.1** montre l'évolution des spectres enregistrés en fonction de la composition  $x$ . Comme on peut le voir, ces spectres font apparaître des pics assez fins révélant la nature cristalline des échantillons étudiés. Pour l'identification de la phase de ces échantillons, nous avons procédé à une comparaison des données expérimentales aux données de référence n°08-0234 dans la base des données *JCPDS*. Il en ressort que les raies détectées sont celles caractéristiques de la phase spinelle *Ni-Zn*.

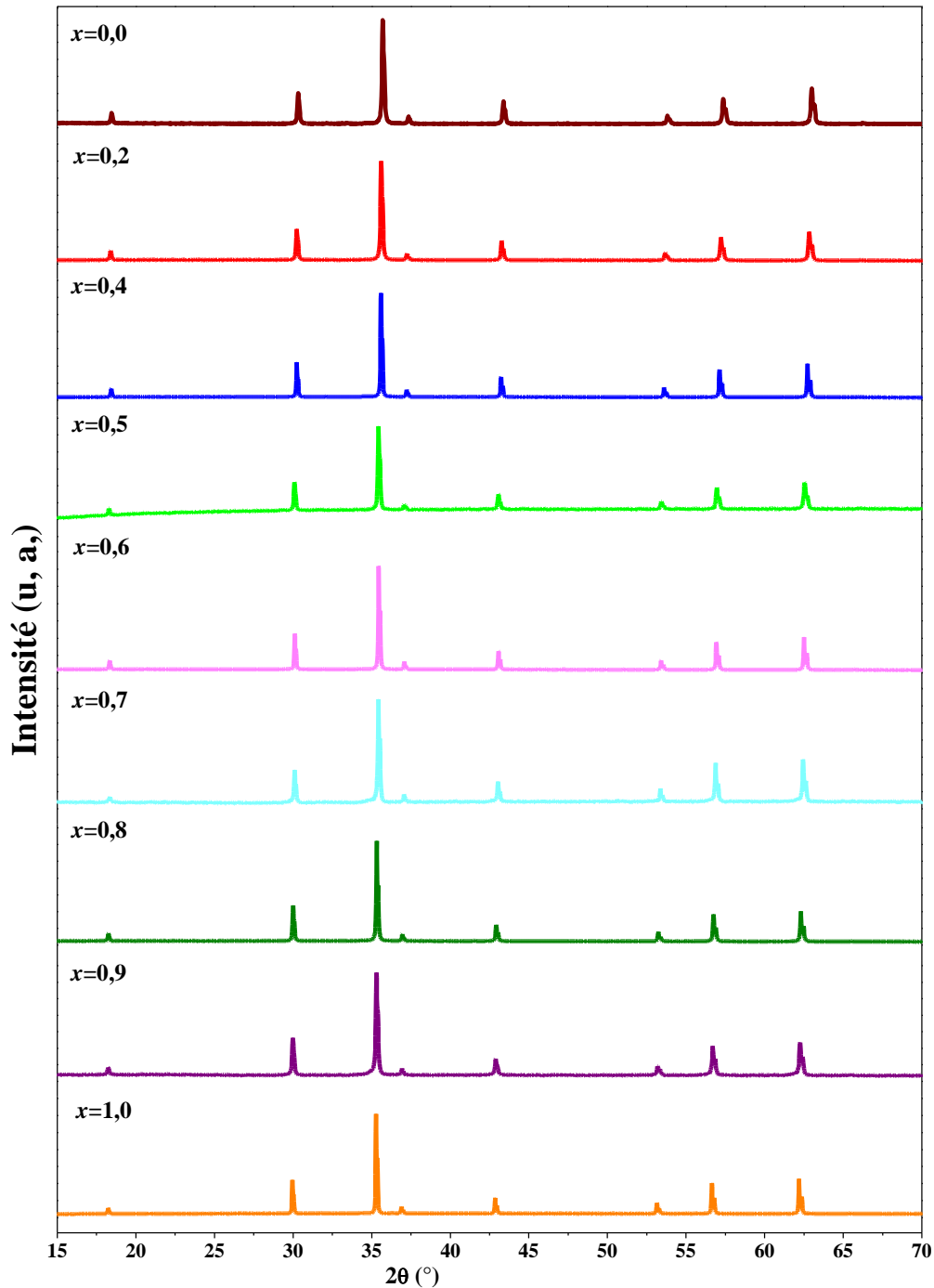


Figure IV. 1: Spectres DRX des  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , enregistrés à 300K, pour différentes compositions de Zn.

Le paramètre de maille,  $a$ , et la taille des cristallites,  $d_{DRX}$ , pour toutes les compositions,  $x$ , sont estimés respectivement par les relations de Bragg et de *Debye-Scherrer* (voir chapitre 3). La densité,  $d_x$ , quand à elle est déterminée à partir de l'équation suivante :



## Chapitre IV : Propriétés structurales, optiques, diélectriques et magnétiques des spinelles de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ( $0 \leq x \leq 1$ )

---

$$d_x = 8M / N_a a^3 \quad (IV.1)$$

Avec,  $M$  la masse molaire,  $N_a$  le nombre d'Avogadro et  $a$  le paramètre de maille expérimental.

Les valeurs ainsi obtenues de  $d_{DRX}$ ,  $a$  et  $d_x$  sont regroupées dans le **Tableau VI.1**. Comme on peut le remarquer, la taille des cristallites de l'échantillon de composition  $x=1$  est presque le double de l'échantillon ayant pour composition  $x=0$ , cependant une fluctuation de la taille en fonction de la composition  $x$  est observée. Un tel résultat concorde bien avec les travaux réalisés par les auteurs de la référence [1], tandis que dans les références [2] et [3], les auteurs concluent que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la concentration du zinc pour les ferrites spinel *Ni-Zn*. Cette différence de comportement de la taille des cristallites en fonction de la composition du zinc est attribuée à la méthode et les conditions de synthèse qui sont différentes des nôtres.

**La Figure IV.2** représente l'évolution du paramètre de maille,  $a$ , en fonction de  $x$ . Il est à noter que le paramètre  $a$  évolue d'une façon croissante avec  $x$  de 8,3463 à 8,4434Å (**Tableau IV.1**). Une telle évolution est à relier au fait que nous avons substitué un ion de nickel dont le rayon est 0,78Å par un autre de zinc de rayon plus grand, soit 0,83Å [4]. La différence entre les deux rayons ioniques des ions  $Ni^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  provoque l'expansion du réseau cristallin. Aussi, la variation du paramètre de maille,  $a$ , en fonction de  $x$  obéit à la loi de *Vegard* [5] et est en bon accord avec la littérature [6-9].

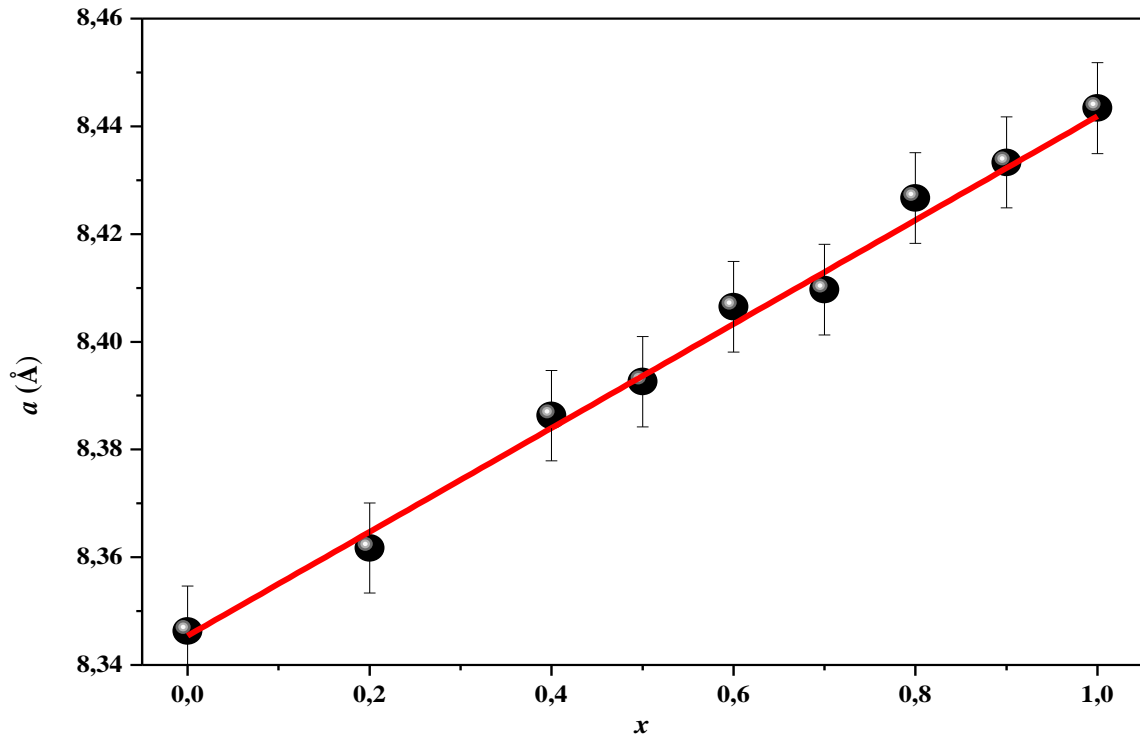


Figure IV. 2 : Evolution du paramètre de maille,  $a$ , en fonction de la composition  $x$  du zinc.

Un affinement avec le logiciel *Fullprof* a été réalisé et ce dans l'objectif est de confirmer la phase cristalline et de déterminer la distribution cationique des ions  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  aussi bien dans le site tétraédrique qu'octaédrique. La ligne de base est modélisée à l'aide des 12 coefficients-*Fourier-Cosins*, les paramètres structuraux ainsi que les paramètres de profil ont été affinés en utilisant une fonction de type *pseudo-Voigt*. Ainsi, nous présentons dans la **Figure IV.3** un exemple typique de l'affinement du spectre relatif à l'échantillon de composition  $x=0,5$ . Comme on peut le constater, les pics expérimentaux et calculés sont superposables ce qui confirme la présence de la phase spinelle *Ni-Zn* avec le groupe d'espace *Fd3m*.

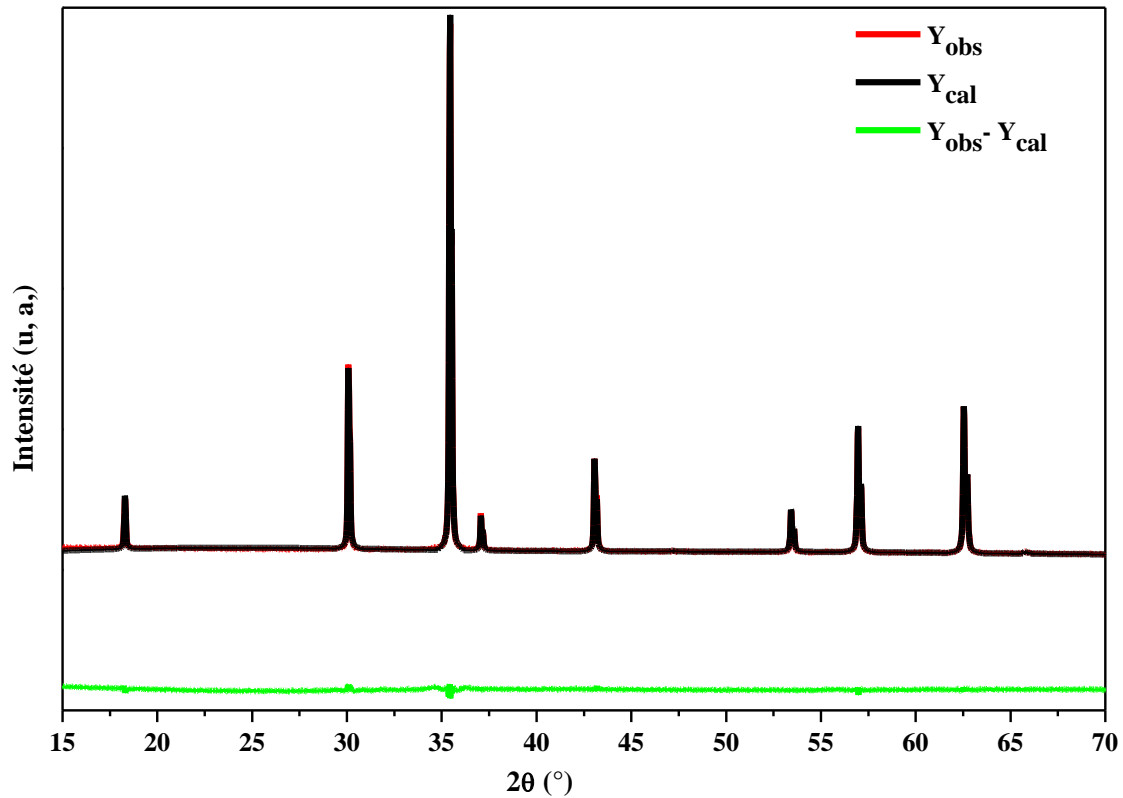


Figure IV. 3: Raffinement Rietveld du spectre de diffraction X relatif à l'échantillon  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Spectre expérimentale en rouge, calculé en noir et la fonction différence en vert.

Les facteurs de reliabilité ( $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$  et  $\chi$ ) ainsi que le paramètre d'inversion  $\delta$ , sont déduits des affinements réalisés sur l'ensemble des spectres (Tableau IV.1).

Tableau IV. 1: Valeurs déduites des spectres DRX et de leurs affinements.  $a$  étant le paramètre de maille,  $D$  la taille des cristallites,  $d_x$  la densité,  $R_{wp}$  le facteur de profil pondéré,  $R_{exp}$  le facteur d'erreur statistique,  $\chi^2$  le résidu et  $\delta$  le paramètre d'inversion.

$x$	0	0,2	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$a(\text{\AA})$	8,3463	8,3617	8,3863	8,3926	8,4065	8,4097	8,4333	8,4275	8,4434
$d_{DRX}(\text{nm})$	70,0	90,0	115,9	83,0	116,6	115,8	96,0	86,6	130,0
$d_x(\text{g/cm}^3)$	5,355	5,356	5,339	5,342	5,331	5,339	5,322	5,336	5,320
$R_{wp}(\%)$	9,17	14,2	12,2	8,58	15,2	9,72	15,9	10,23	16,8
$R_{exp}(\%)$	8,89	6,88	7,57	4,37	6,40	4,42	6,68	5,22	7,86
$\chi^2$	1,06	4,28	2,62	3,86	5,63	2,2	5,65	1,96	4,55
$\delta$	1,0	0,8	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,13	0,1

Le paramètre d'inversion défini comme étant le nombre d'atomes de fer en site tétraédrique vaut 1 pour  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , 0,1 pour  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  et prend des valeurs comprises entre 1 et 0,1 pour les autres compositions,  $x$ , du zinc (**Tableau IV.1**). Cette distribution indique que les ions  $\text{Zn}^{2+}$  occupent les sites A, les ions  $\text{Ni}^{2+}$  occupent les sites B, tandis que les ions  $\text{Fe}^{3+}$  sont distribués entre les sites A et B, résultat est en bon accord avec la littérature [10-13]. Cette distribution des ions des trois éléments peut être expliquée par le fait que :

- la configuration électronique des ions  $\text{Zn}^{2+}$  montre une préférence marquée pour le site A, les électrons  $4s$  et  $4p$  ou  $5s$  et  $5p$  peuvent former une liaison covalente avec l'électron  $2p$  de l'ion oxygène [14].
- les cations  $\text{Zn}^{2+}$  ont une forte préférence pour le site A, les cations  $\text{Ni}^{2+}$  pour le site B, alors que les cations  $\text{Fe}^{3+}$  n'ont pas de préférence de site.

La **Figure IV.4** représente l'évolution du paramètre d'inversion en fonction de la composition,  $x$ , du zinc.

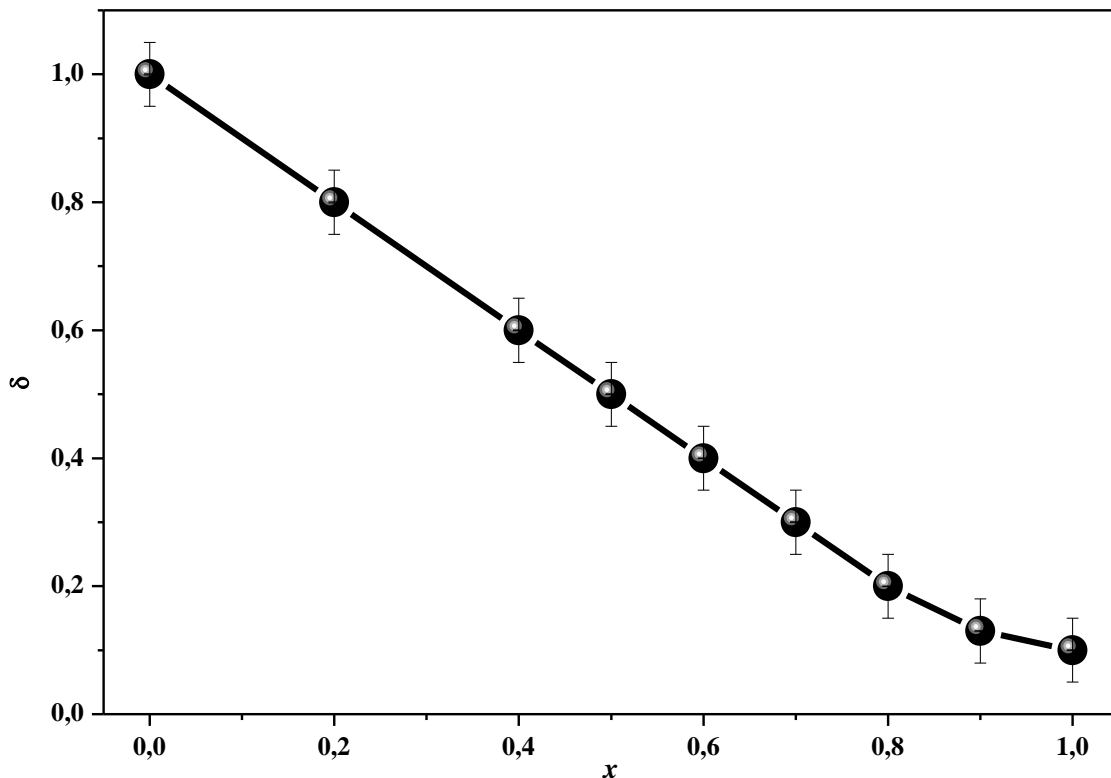
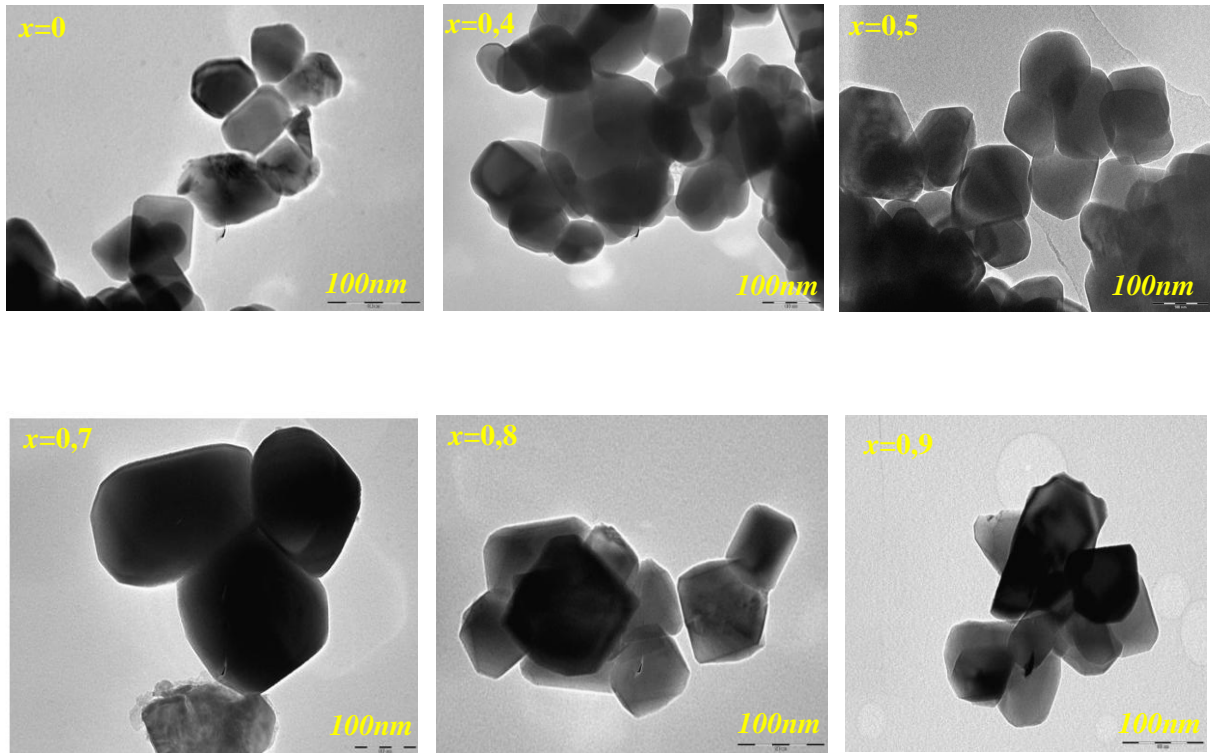


Figure IV. 4: Evolution du paramètre d'inversion,  $\delta$ , en fonction de la composition,  $x$ , du zinc.

### III. Observation par microscopie électronique en transmission

Afin d'évaluer l'influence de la composition,  $x$ , du zinc sur la taille et la morphologie des nanoparticules de nos échantillons  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , nous avons réalisé avec le même grossissement des observations par microscope électronique en transmission et ce pour les compositions  $0 \leq x \leq 0,9$  comme montré dans la **Figure IV.5**.

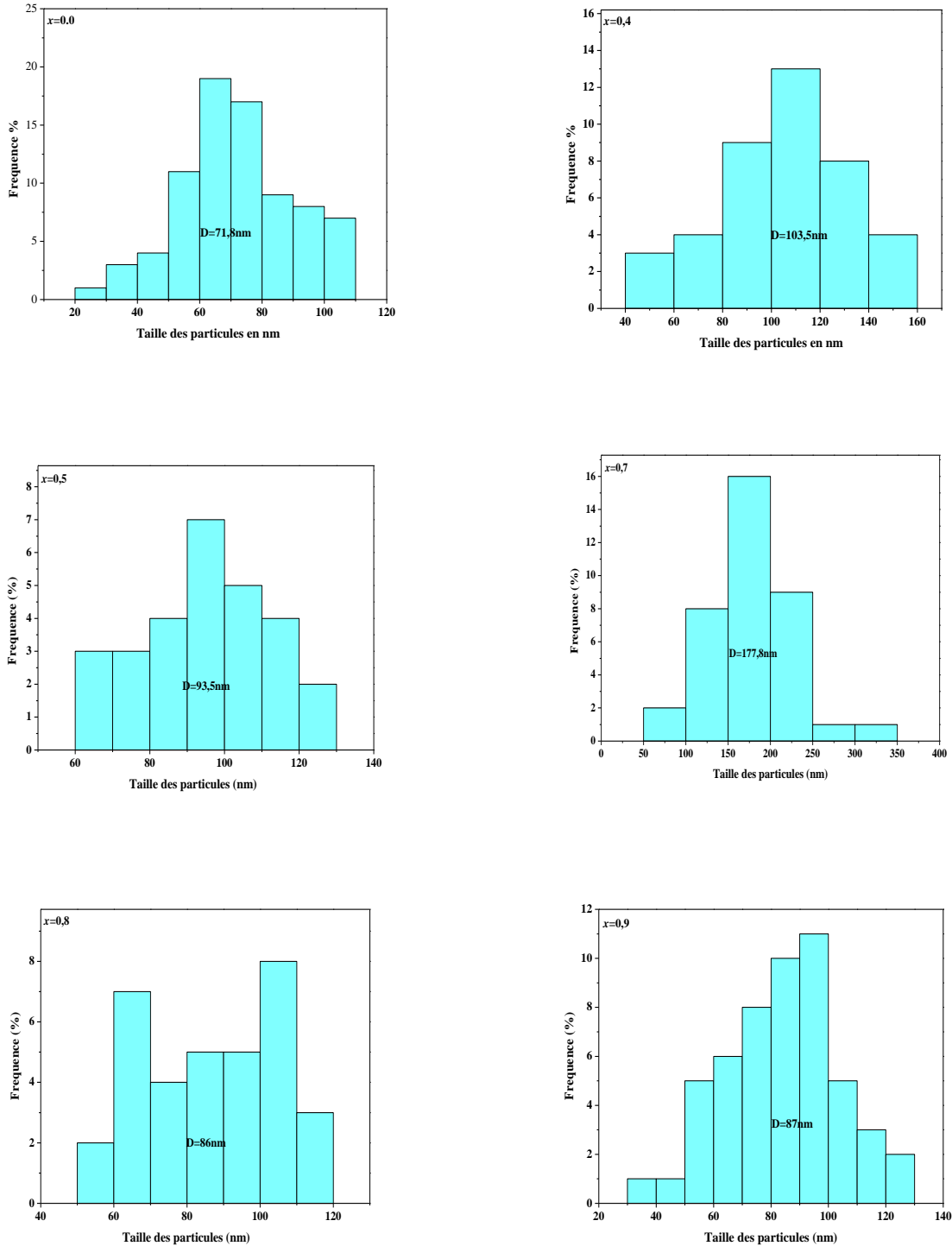


**Figure IV. 5 : Images MET réalisées sur des échantillons  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  et pour différentes composition  $x$  du zinc.**

Il ressort de ces images que la morphologie, la dispersion et la taille des nanoparticules formées sont fortement influencées par la teneur en zinc. Il est à remarquer que les nanoparticules ont des tailles nanométriques et présentent des facettes, ce qui justifie la cristallinité de nos échantillons. Aussi, nous devons souligner que la proportion des agglomérats par rapport aux nanoparticules à facettes varie considérablement d'un échantillon à l'autre. Pour les échantillons de compositions  $0 \leq x \leq 0,5$ , les agglomérats observés peuvent être attribués aux interactions magnétiques entre les nanoparticules. La morphologie des nanoparticules facettées varie d'une forme plus au moins sphérique et rectangulaire pour les compositions  $0 \leq x \leq 0,7$  à rectangulaire et irrégulière pour les compositions  $x=0,8$  et  $x=0,9$  mettant en évidence que la teneur en zinc conduit à un changement dans la morphologie des

## Chapitre IV : Propriétés structurales, optiques, diélectriques et magnétiques des spinelles de $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ( $0 \leq x \leq 1$ )

nanoparticules. Par ailleurs, la taille des nanoparticules a été estimée en utilisant le programme Image-J et la **Figure IV.6** regroupe les histogrammes de distribution de taille des nanoparticules pour différentes compositions en zinc.



**Figure IV. 6:** Histogrammes de distribution des tailles des nanoparticules pour les différents échantillons  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Comme on peut le remarquer, ces histogrammes montrent de larges distributions des tailles des nanoparticules dans les gammes de 20-110nm, 40-160nm, 60-130nm, 50-350nm, 50-120nm et 30-130nm avec des tailles moyennes de 72, 103, 93, 178, 86 et 87nm, respectivement pour les compositions 0, 0,4, 0,5, 0,7, 0,8 et 0,9.

Pour vérifier la conservation de la stœchiométrie chimique de nos échantillons aux cours des procédés de Co-précipitation et du traitement thermique, des analyses par spectroscopie d'analyse dispersive en énergie (*EDX*, Energy dispersive X-ray Spectroscopy) ont été réalisées. **La Figure IV.7** montre un exemple typique de spectre relatif à la composition  $x=0,8$ . **Le Tableau IV.2** montre une comparaison entre les pourcentages atomiques obtenus par les analyses *EDX* et ceux calculés théoriquement pour l'échantillon de composition  $x=0,8$  et qui montre que les valeurs concordent bien entre elles.

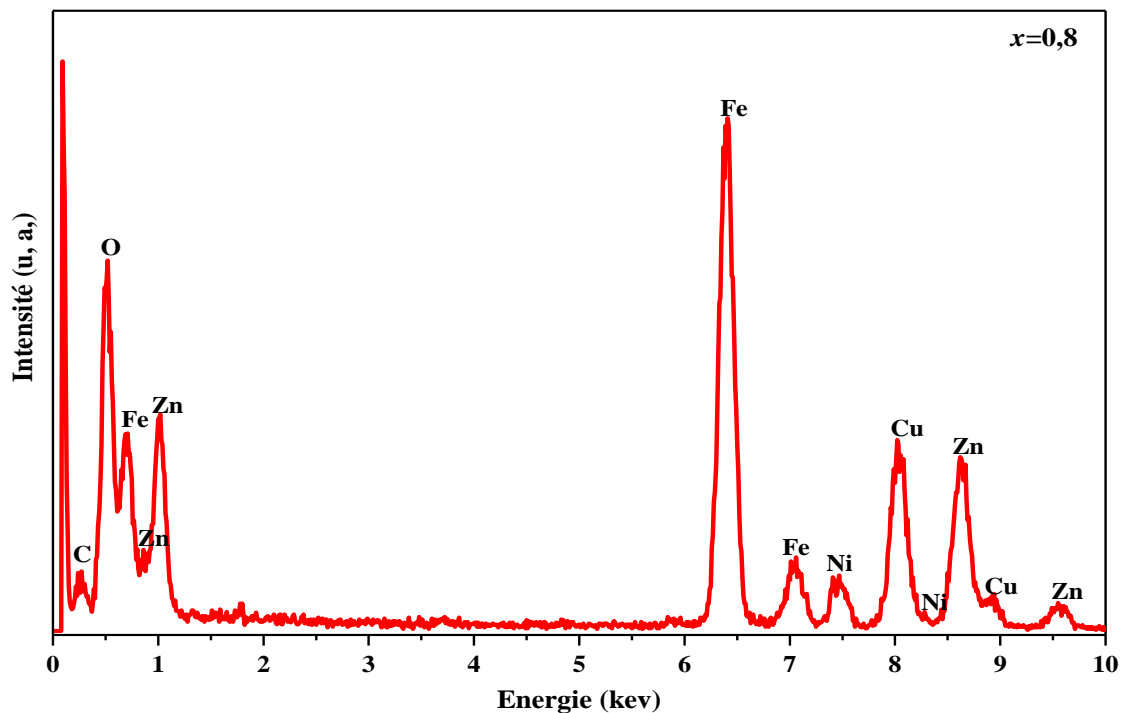


Figure IV. 7: Spectre *EDX* réalisé sur l'échantillon  $\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Tableau IV. 2: Pourcentages atomiques obtenus par *EDX* et ceux théoriques pour l'échantillon  $\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Élément	Pourcentage atomique par <i>EDX</i>	Pourcentage atomique théorique
O	57,14	49,9
Fe	28,57	34,6
Ni	2,85	3,0
Zn	11,42	12,5

#### IV. Analyse par spectroscopie infrarouge

L'analyse des échantillons par spectroscopie infrarouge a été réalisée à la température ambiante dans la gamme de  $40\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ , les résultats qu'au-delà de la gamme  $400\text{-}800\text{cm}^{-1}$  aucun pic significatif n'est observé. De ce fait, nous n'avons représenté que la partie du spectre  $400 \leq \lambda \leq 800\text{cm}^{-1}$  (**Figure IV.8**).

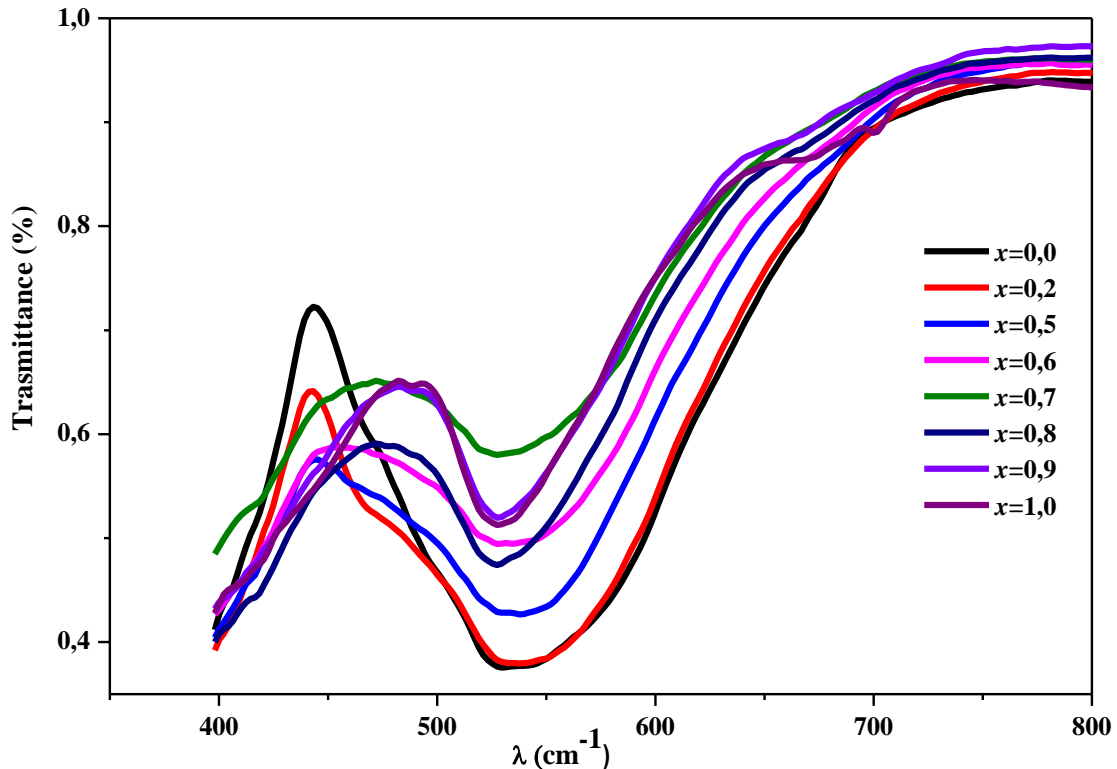


Figure IV. 8: Spectres IR des échantillons  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).

Comme le montre la **Figure IV.8**, les spectres font apparaître deux principales bandes d'absorption dont la première est observée à basse fréquence, soit  $\nu_1$ , autour de  $400\text{cm}^{-1}$  et la seconde,  $\nu_2$ , visible dans le domaine compris entre  $500\text{-}600\text{cm}^{-1}$ . Selon la classification de *Waldron* [15], les bandes  $\nu_1$  et  $\nu_2$  sont respectivement relatives à la vibration des liaisons métal-oxygène dans les sites octaédriques et tétraédriques.

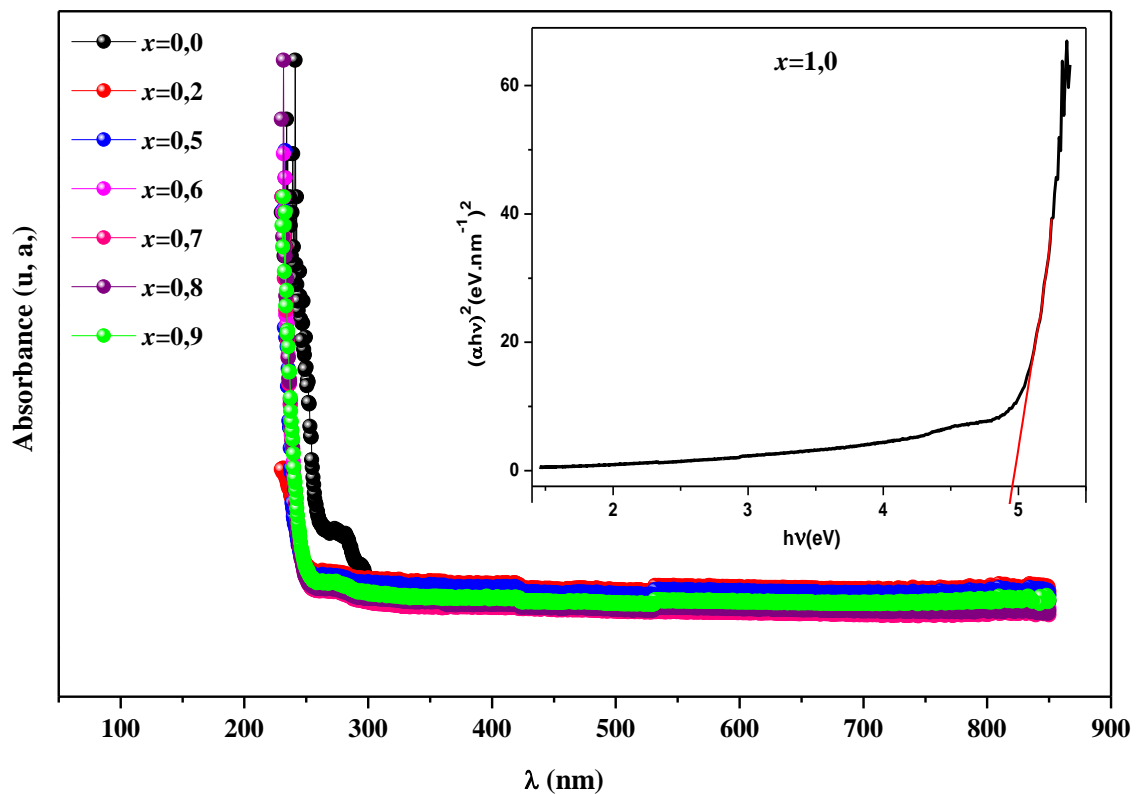
Il est à rappeler que la fréquence des bandes est inversement proportionnelle à la distance métal-oxygène [16], ainsi le déplacement des bandes d'absorption observé vers les basses fréquences, lorsque  $x$  augmente, est dû à l'allongement de la longueur des liaisons métal-oxygène avec l'expansion du réseau cristallin tel qu'il a été confirmé par les mesures de *DRX*. Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature [17, 18] pour les nano ferrites  $\text{Ni}_1$ .



$x\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Dans ces échantillons, les ions  $\text{Fe}^{3+}$  migrent des sites A vers les sites B quand la teneur en zinc augmente et par conséquent leurs concentrations dans les sites A diminuent. Cela explique le fait que la bande  $\nu_2$  devient moins prononcée avec l'augmentation de la teneur en zinc, résultat qui confirme la distribution cationique obtenue par raffinement *Rietveld*.

### V. Analyse par spectroscopie UV-Visible

Afin d'évaluer les propriétés optiques de nos échantillons et en particulier la détermination de la largeur de la bande interdite (énergie de gap  $E_g$ ), nous avons enregistré les spectres d'absorption optique, de la **Figure IV.9**, en utilisant la spectroscopie d'absorption *UV-Visible*. Cette figure illustre les évolutions de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde,  $\lambda$ , pour les échantillons  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) pour une gamme de longueur d'ondes allant de 230 à 850nm.



Ces courbes montrent une forte absorbance aux alentours de 250nm. Selon la littérature [19,20], cette absorbance est attribuée à l'excitation électronique de la bande de valence O-2p et à la bande de conduction Fe-3d. Rappelons que les propriétés optiques d'absorption sont

## Chapitre IV : Propriétés structurales, optiques, diélectriques et magnétiques des spinelles de $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ( $0 \leq x \leq 1$ )

liées à la structure électronique et par conséquent à la largeur de la bande interdite optique,  $E_g$ , déduite à partir des spectres d'absorption. Plusieurs modèles ont été établis pour déterminer cette énergie de gap et le plus connu est le modèle de *Tauc*. Selon ce modèle,  $E_g$  est donnée par l'équation suivante [21]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (\text{IV.2})$$

avec :

- $h\nu$  est l'énergie des photons ;
- $A$  une constante qui dépend de la probabilité de transition ;
- $\alpha$  le coefficient d'absorption calculable par relation suivante:

$$\alpha = 4\pi k/\lambda \quad (\text{IV.3})$$

avec,  $k$  l'indice d'absorption ou l'absorbance et  $\lambda$  la longueur d'onde du photon incident.

- $n$  une constante qui dépend de la nature de transition et elle prend respectivement la valeur théorique de 2 et 1/2 pour les transitions indirectes et directes. Nos échantillons sont des matériaux sont de type "transition directe" [22].

L'énergie de gap  $E_g$  est obtenue par l'extrapolation de la partie linéaire du tracé  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  (en abscisse) pour  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  (Encart de la **Figure IV.9**) [23]. Les valeurs ainsi obtenues d' $E_g$  pour les différentes compositions  $x$  sont regroupées dans le **Tableau IV.3**. Comme nous pouvons le voir, l'énergie de gap augmente avec  $x$ , une augmentation qui peut être liée aux changements structuraux survenus suite à l'augmentation de la teneur en zinc. Il est à souligner que les valeurs  $E_g$  sont proches de celles des ferrites spinelles de *Ni-Zn* préparés par co-précipitation [24,25] et ces valeurs sont caractéristiques d'un comportement semi-conducteur de nos échantillons [26].

**Tableau IV. 3 : Energie de gap,  $E_g$ , des échantillons de  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ .**

$x$	0	0,2	0,5	0,6	0,7	0,8	1,0
$E_g$ (eV)	4,56	4,75	4,55	4,62	4,77	4,76	4,93

### VI. Résultats obtenus à partir des mesures diélectriques

Les mesures diélectriques permettent d'apporter des informations sur le mécanisme de conduction ainsi que la contribution de grains, joints de grains et électrodes dans cette conduction.

### VI.1 Variation de la constante diélectrique et les pertes diélectriques en fonction de la fréquence.

La **Figure VI.10** présente la dépendance en fréquence de la constante diélectrique ( $\epsilon'$ ) et des pertes diélectriques ( $\tan\delta$ ) aux températures 298K, 373K et 473K. Ces données montrent que  $\epsilon'$  présente des valeurs élevées à basses fréquences, avant de diminuer lorsque la fréquence croît. Ces résultats sont en accord avec ceux des études réalisées par *Shoba et al* sur des ferrites de Zn dopés Er [27]. Ce comportement diélectrique est expliqué par la contribution de la polarisation inter-faciale de *Maxwell-Wagner*, en raison des discontinuités qui s'effectuent entre les grains qui sont des bons conducteurs et les joints de grains qui sont des mauvais conducteurs. En effet, sous champ électrique, le déplacement des charges dans les grains est interrompu aux joints de grains, provoquant l'accumulation des charges à l'interface, par conséquent l'apparition d'une polarisation inter-faciale. A haute fréquence, cette polarisation diminue en raison que les porteurs de charge de type  $n(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$  et de type  $p(\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+})$  trouvent une difficulté à suivre le champ alternatif appliqué et par conséquent la constante diélectrique diminue.

La constante diélectrique maximale à une fréquence de 1kHz des compositions  $x=0,5$ ,  $0,6$  et  $0,9$  est respectivement 720, 114 et 229. Selon *Raghavender et al* [28],  $\epsilon'$  augmente avec la diminution de la taille des particules en raison de l'effet de la polarisation de *Maxwell-Wagner*. Alors, la valeur élevée observée pour l'échantillon de composition  $x=0,5$  est due à sa petite taille en comparaison aux celles des compositions  $x=0,6$  et  $x=0,9$  (**Tableau IV.1**). Les valeurs ainsi trouvées de  $\epsilon'$  sont comparables aux celles de ferrites de *Ni-Zn* [29-32].

Les effets observés dans l'évolution de  $\epsilon'$  en fonction de la fréquence sont aussi visible dans l'évolution des pertes diélectriques ( $\tan \delta$ ).

Les valeurs des pertes diélectriques à une température de 298K et une fréquence de 1MHz des échantillons de  $x=0,5$ ,  $0,6$  et  $0,9$  sont respectivement 0,241, 0,800, 0,621. Les faibles valeurs de  $\tan \delta$  rendent nos échantillons de probables candidats pour des applications en micro-ondes.

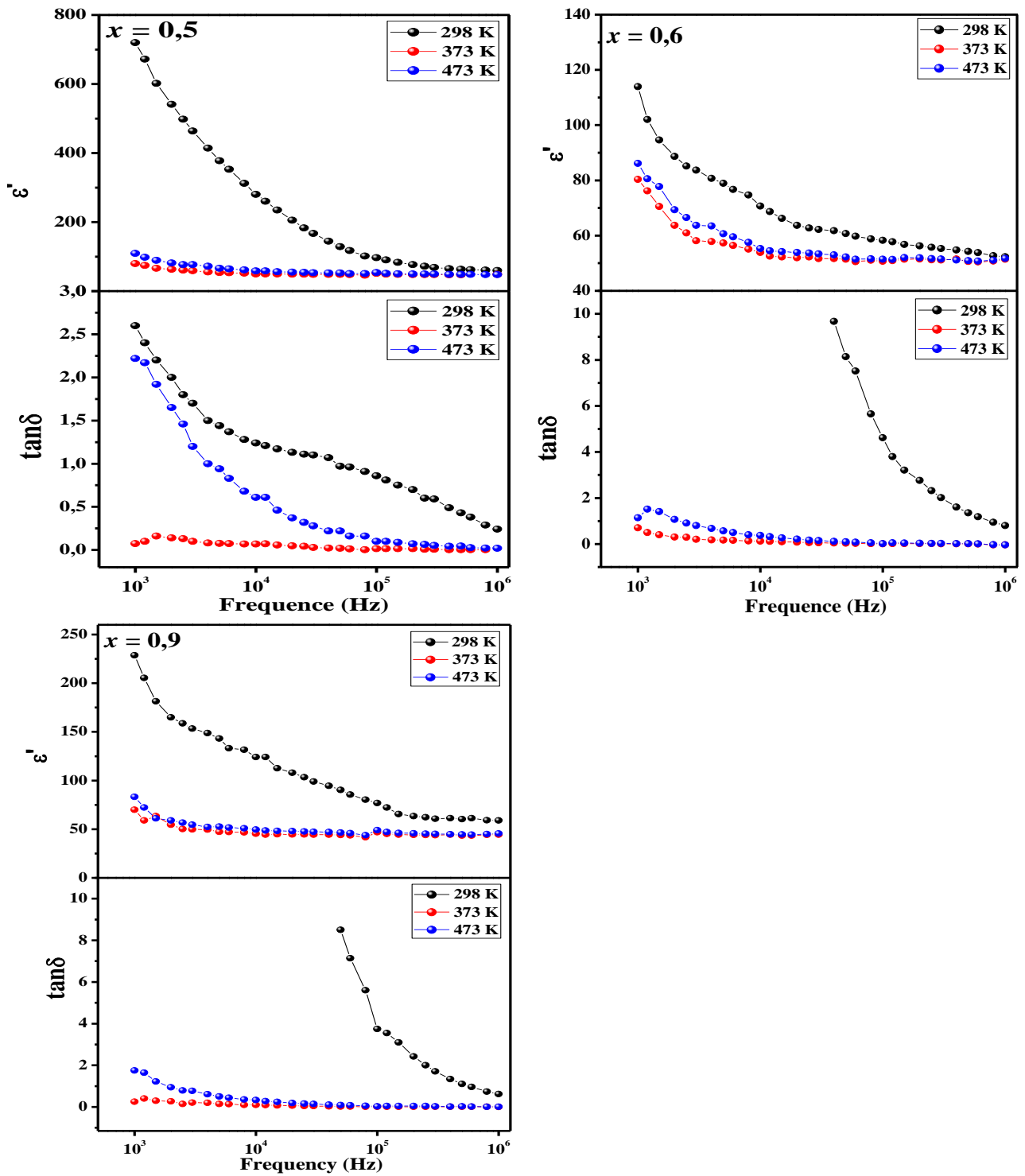
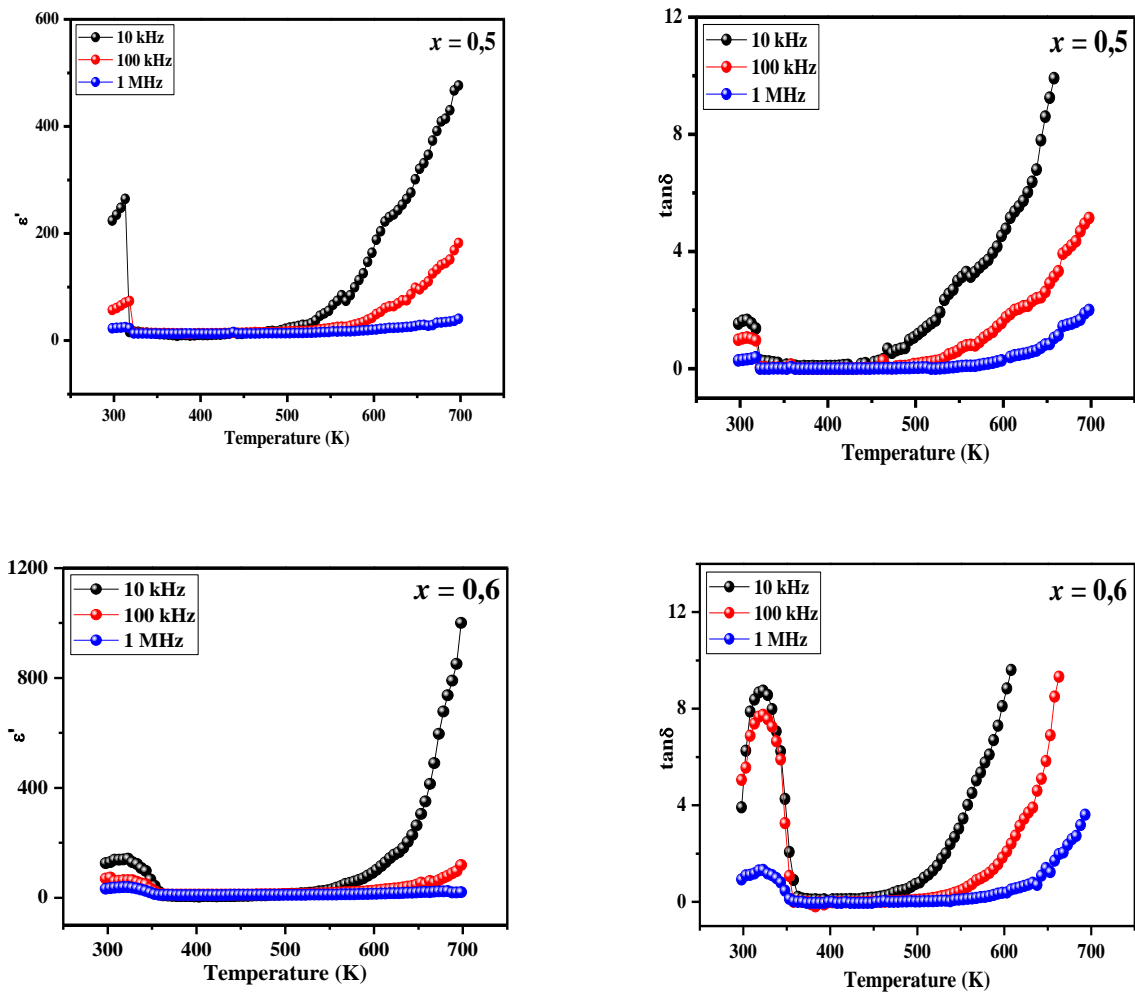


Figure IV. 10: Dépendance en fréquence de la constante diélectrique ( $\epsilon'$ ) et des pertes diélectrique ( $\tan\delta$ ) des échantillons de  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  à diverses températures.

### VI.2 Variation de la constante diélectrique et des pertes diélectriques en fonction de la température.

L'évolution de la constante diélectrique et des pertes diélectriques en fonction de la température aux fréquences 10kHz, 100 kHz et 1 MHz et dans une plage de température entre 298K et 773K pour les différentes compositions de  $x$  étudiées dans cette partie est représentée dans la **Figure IV.11**.



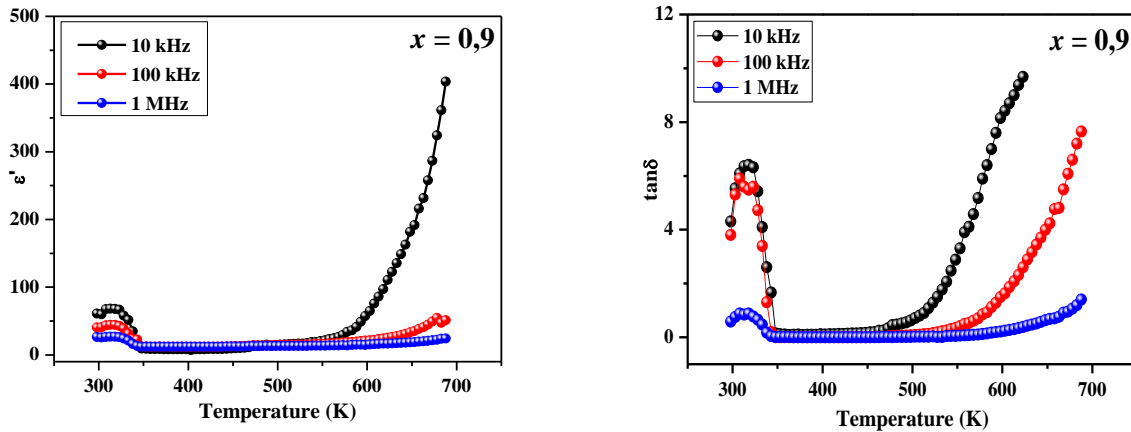


Figure IV. 11 : Dépendance en température de la constante diélectrique ( $\epsilon'$ ) et des pertes diélectrique ( $\tan\delta$ ) à différentes fréquences des échantillons de  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Les courbes de l'évolution de la constante diélectrique et des pertes diélectriques en fonction de la température présentent un pic à basse température, avant de montrer une augmentation significative à haute température. Le pic observé à basse température est attribué à une anomalie, qui est par analogie à la référence [33] peut être liée à une transition structurale survenue dans notre matériaux. L'augmentation observé de  $\epsilon'$  et de  $\tan\delta$  à des températures élevées est accordée à l'activation thermique des porteurs de charge ce qui améliore les interactions d'échange d'électrons. Cette amélioration des interactions d'échange provoque l'augmentation de la polarisation diélectrique et par conséquent la croissance à la fois de la constante diélectrique et des pertes diélectriques.

### VI.3 Evolution de la conductivité en fonction de la température

La Figure IV.12 illustre la variation du logarithme de la conductivité ( $\sigma$ ) en fonction de  $1000/T$  des trois compositions de  $x$  étudiées à une fréquence de 100kHz. Ces courbes présentent un pic dans les basses températures qui coïncide avec l'anomalie observée dans les courbes ( $\epsilon'$ ,  $\tan\delta$ ) en fonction de la température. A hautes températures, la conductivité augmente linéairement avec l'augmentation de la température, ce qui indique un caractère semi-conducteur de nos ferrites [34]. Ce résultat est en accord avec celui trouvé par l'analyse UV-visible. L'énergie d'activation  $E_a$  est déterminée dans la partie linéaire des courbes et les valeurs ainsi trouvées sont respectivement 0,38 eV, 0,42 eV et 0,33 eV pour les compositions de  $x = 0,5$ , 0,6 et 0,9. Cette différence dans l'énergie d'activation peut être attribuée à la nature et la concentration des porteurs de charge [35]. Selon les règles empiriques de Verwey

[36], la conduction dans les ferrites spinelles de nickel zinc se produit par transfert électronique entre  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  et entre  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{3+}$  occupant les sites octaédriques. Donc, la valeur élevée de l'énergie d'activation pour l'échantillon de composition  $x=0,6$  peut être attribuée aux rapports élevés de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  en site B. Les valeurs ainsi obtenues de  $E_a$  sont comparables à celles obtenues pour les ferrites de nickel zinc [37].

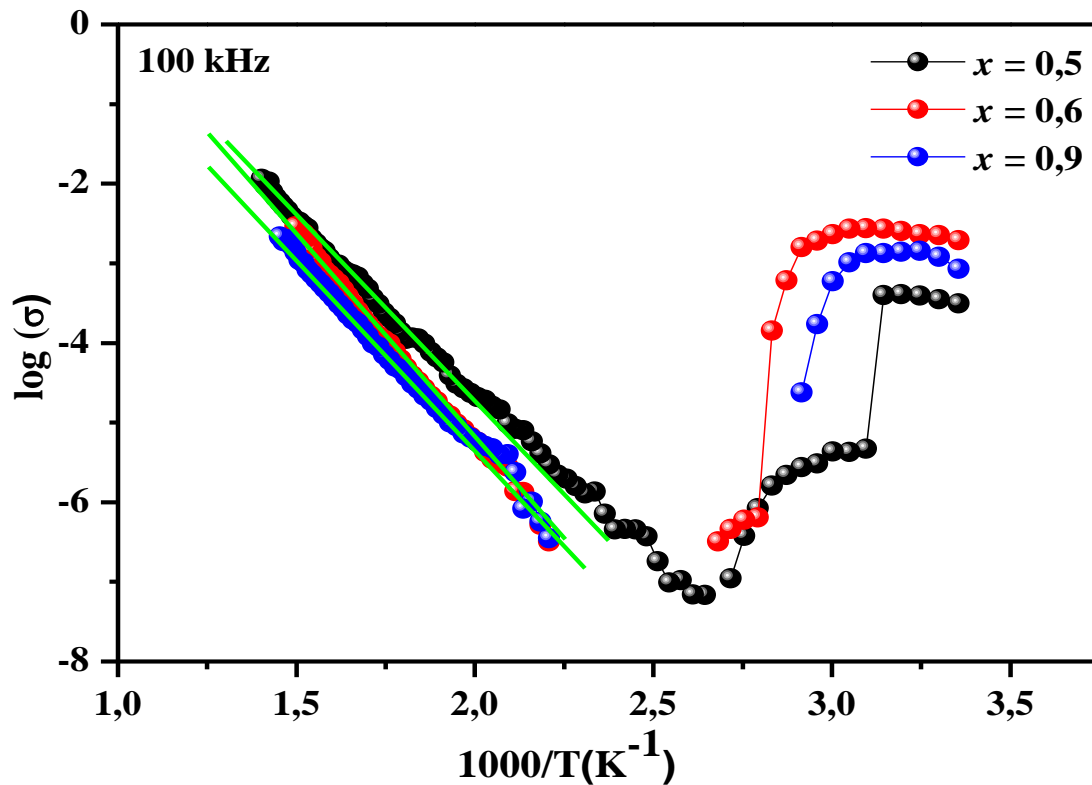


Figure IV. 12 : Evolution du  $\log(\sigma)$  en fonction de  $1000/T$  à la fréquence de 100kHz des échantillons de  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

#### VI.4 Diagrammes de Nyquist (Cole-Cole)

La Figure IV.13 présente les diagrammes de *Nyquist* aux températures 298 et 473K des échantillons étudiés. Le diagramme de l'échantillon  $x=0,5$  aux températures 298K et 473K révèle la présence de deux relaxations qui se manifestent sous forme de deux demi-cercles. Le premier observé à basse fréquence est lié à la conduction au niveau des joints de grains. Le deuxième demi cercle situé à hautes fréquences est accordé à la conduction au niveau des grains [38]. Pour les échantillons de  $x=0,6$  et  $x=0,9$ , les deux demi-cercles observés à 298K sont accordés à la contribution des joints de grains et des électrodes. Tandis que les deux demi-cercles remarquables à 473K sont liés aux joints de grains et aux grains.

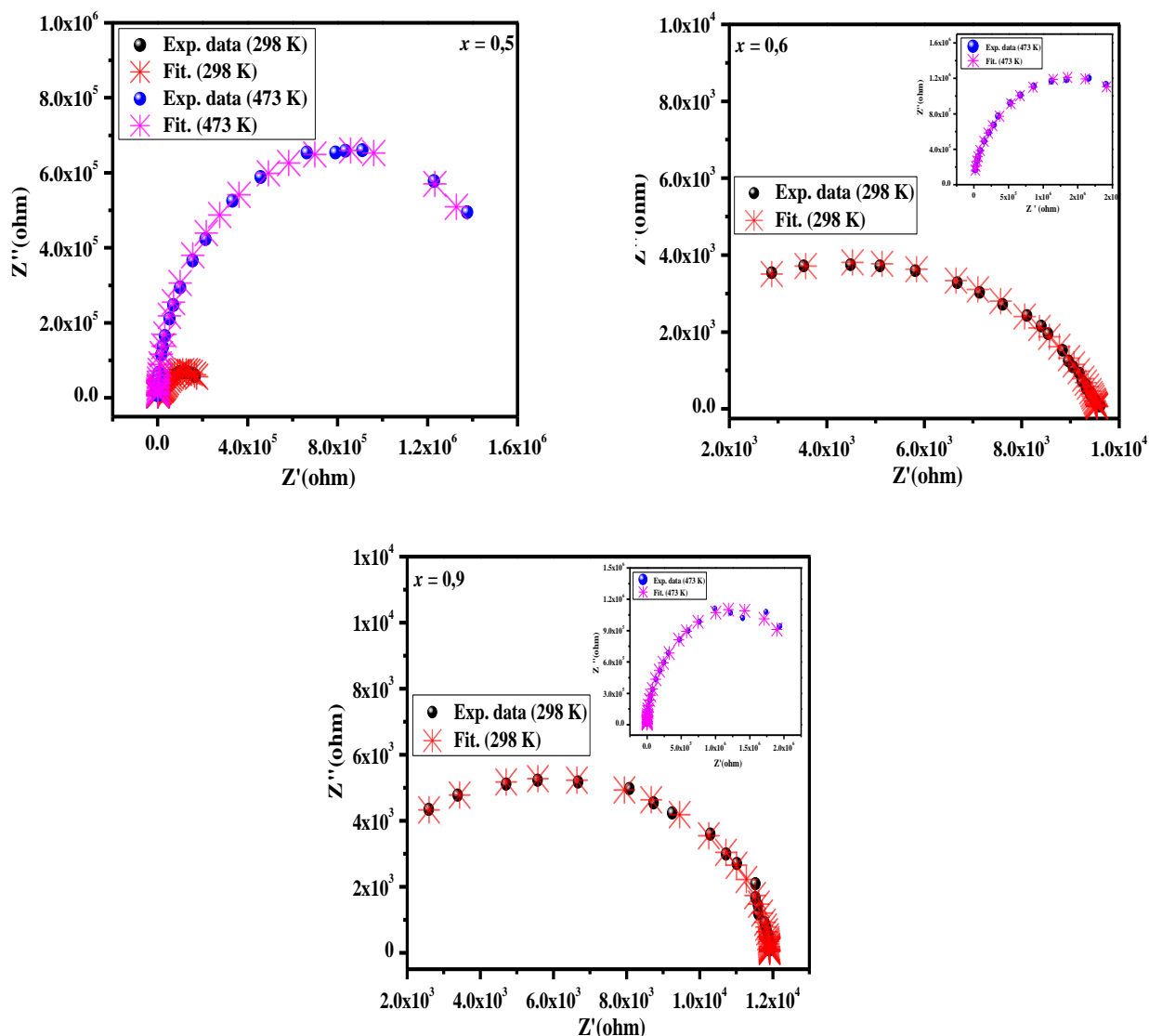


Figure IV. 13: Diagramme de Nyquist pour les échantillons de  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Les relaxations trouvées sont déviées de la relaxation de type idéale de *Debye* qui donne un demi-cercle parfait [39]. L'ajustement des demi-cercles est effectué à l'aide du logiciel *Zview* [40] et les paramètres ainsi obtenus de R, Q et n des circuits équivalents sont répertoriés dans le **Tableau IV.4**.



Chapitre IV : Propriétés structurales, optiques, diélectriques et magnétiques des spinelles de  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ )

Tableau IV. 4: Les paramètres R, Q et n des circuits équivalents à 298K et à 473K des différents échantillons de  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

x	Paramètres		Températures (K)	
			298	473
0,5	Electrode	$R_e$	-----	-----
		$n_e$	-----	-----
		$Q_e$	-----	-----
	Joint de grain	$R_{jg} (\Omega)$	202 153	857816
		$N_{jg}$	0,772 6	1
		$Q_{jg} (\text{F} \cdot \text{s}^{\text{ng-1}})$	$2,228 \cdot 10^{-9}$	$93,09 \cdot 10^{-12}$
	Grains	$R_g (\Omega)$	19 208	732311
		$n_g$	0,991 8	0,9609
		$Q_g (\text{F} \cdot \text{s}^{\text{ng-1}})$	$58,29 \cdot 10^{-12}$	$48,56 \cdot 10^{-12}$
0,6	Electrode	$R_e (\Omega)$	3 077	
		$n_e$	1	
		$Q_e$	$67,97 \cdot 10^{-12}$	
	Joint de grain	$R_{ig} (\Omega)$	6 489	$2,13 \cdot 10^6$
		$N_{jg}$	0,80	0,99
		$Q_{jg} (\text{F} \cdot \text{s}^{\text{ng-1}})$	$1,05 \cdot 10^{-9}$	$34,57 \cdot 10^{-12}$
	Grains	$R_g (\Omega)$	-----	506085
		$n_g$	-----	0,96
		$Q_g (\text{F} \cdot \text{s}^{\text{ng-1}})$	-----	$65,46 \cdot 10^{-12}$
0,9	Electrode	$R_e (\Omega)$	1 993	-----
		$n_e$	0,98	-----
		$Q_e (\text{F} \cdot \text{s}^{\text{ng-1}})$	$0,38 \cdot 10^{-9}$	-----
	Joint de grain	$R_{jg} (\Omega)$	9 930	$2,03 \cdot 10^6$
		$n_{jg}$	0,95	0,99
		$Q_{jg} (\text{F} \cdot \text{s}^{\text{ng-1}})$	$66,37 \cdot 10^{-12}$	$36,56 \cdot 10^{-12}$
	Grains	$R_g (\Omega)$	-----	362552
		$n_g$	-----	0,9876
		$Q_g$	-----	$61,18 \cdot 10^{-12}$

Ces données signalent que pour les différentes compositions de  $x$ , la résistance des joints de grains est beaucoup plus élevée que celle des grains et des électrodes, ce qui indique que les joints de grain gouvernent majoritairement la conduction dans nos échantillons. Ce résultat confirme la polarisation de Maxwell-Wagner trouvée dans l'étude de  $\epsilon'$  en fonction de la fréquence (Figure IV.10).

## VII. Analyse par spectrométrie Mössbauer

En théorie, les ferrites spinelles  $\text{Ni-ZN}$  sont des spinelles mixtes avec un ordre ferrimagnétique. Le passage de l'état massif à l'état nanométrique de ces ferrites conduit à un changement dans leurs distributions cationiques et leurs ordres magnétiques. Dans cette partie, nous cherchons à étudier l'ordre magnétique de ces ferrites, leurs interactions hyperfines, leurs inversions cationiques ainsi que la nature de l'environnement du noyau. Pour ce faire, nous allons réaliser des spectres Mössbauer à 300, 77 et 11K.

### VII.1 Spectres Mössbauer enregistrés à 300K

La Figure IV.14 illustre les spectres Mössbauer collectés à la température ambiante en géométrie de transmission pour les échantillons  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).

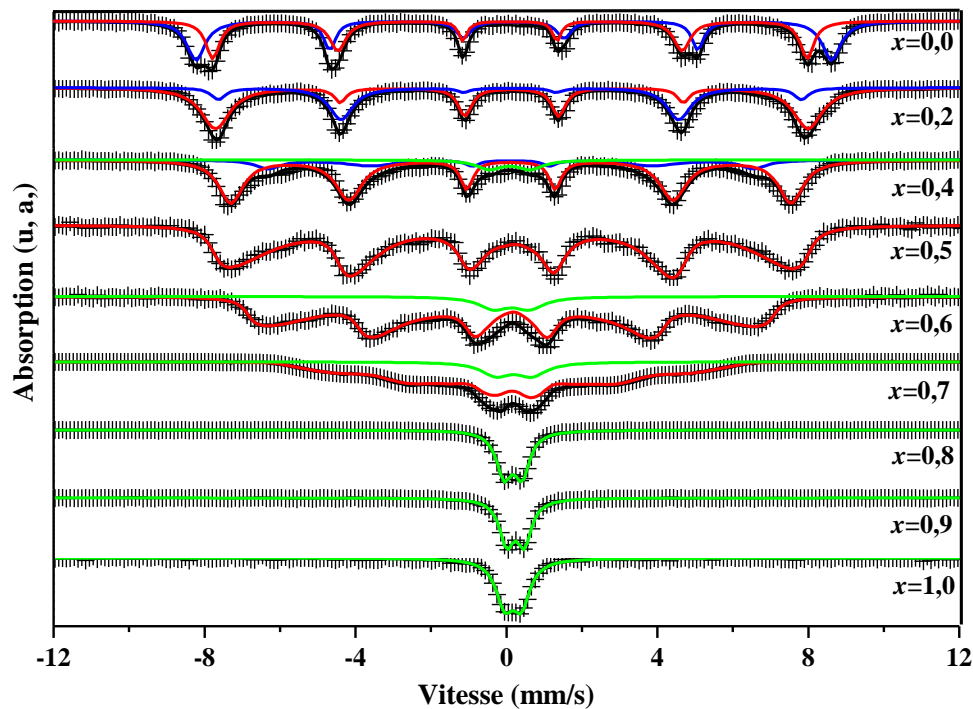


Figure IV. 14: Spectres Mössbauer, enregistrés à 300K, des échantillons de  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

## Chapitre IV : Propriétés structurales, optiques, diélectriques et magnétiques des spinelles de $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ( $0 \leq x \leq 1$ )

Ces spectres montrent que pour les échantillons de compositions  $x=0$  et  $0,2$ , ils font apparaître des composantes magnétiques à pic fins. Leurs ajustements sont rendus possibles par la superposition de deux sextuplets bien résolus dont le premier est attribué aux ions de fer occupant les sites tétraédriques et le second aux ions de fer situés dans les sites octaédriques. Pour l'échantillon relatif à la composition  $x=0,4$ , le spectre Mössbauer est à pics larges faisant apparaître une composante magnétique large et un doublet de faible poids. Nous avons ajusté le dit spectre par la superposition de deux sextuplets que nous avons attribués aux atomes de fer situés dans les sites A et B, et d'un doublet paramagnétique représentant des atomes de fer isolés. Pour le spectre relatif à l'échantillon de composition  $x=0,5$ , il se présente sous forme d'une composante magnétique avec des raies assez larges et a été ajusté par une distribution du champ hyperfin indiquant la présence des atomes de fer dans les deux sites A et B. Pour les échantillons de composition  $x=0,6$  et  $0,7$ , en plus de la distribution du champ hyperfin, nous témoignons l'existence d'un doublet paramagnétique épousant la partie centrale du spectre. Au-delà de la composition  $x=0,7$ , les spectres Mössbauer se présentent sous forme de doublets.

La taille des particules a une grande influence sur la nature des spectres Mössbauer. Ainsi, les spectres Mössbauer correspondant aux spinelles  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  synthétisés par la méthode mécanosynthèse et sol gel [41], ils se présentent tous sous forme de doublets superparamagnétiques en raison de la petite taille des nanoparticules. Toutefois, selon *Gabal et al.* [42], les spectres relatifs aux dites ferrites synthétisées par la méthode hydrothermale sont des composantes magnétiques jusqu'à ce que composition en zinc,  $x$ , devient supérieure ou égale à  $0,6$  où ils prennent la forme de doublets paramagnétiques. Par contre, pour les notre, la composante paramagnétique n'apparaît qu'à partir de l'échantillon de composition  $x=0,8$ .

Des calculs des spectres Mössbauer, nous avons pu déterminer les valeurs prises par les paramètres hyperfins (**Tableau IV.5**).

**Tableau IV. 5: Valeurs des paramètres hyperfins, à 300K, déduites des ajustements des spectres Mössbauer de la figure IV.14.  $H_{hyp}$  étant le champ hyperfin,  $\langle H_{hyp} \rangle$  le champ hyperfin moyen,  $A$  le pourcentage d'aire,  $\Delta E_Q$  la séparation quadripolaire et  $IS$  le déplacement isomérique.**

		$H_{hyp}$ (T)	$\langle H_{hyp} \rangle$ (T)	A (%)	$\Delta E_Q$ (mms <sup>-1</sup> )	IS (mm <sup>-1</sup> )
$x=0$	Site B	52,31	50,71	52,80	//	0,35
	Site A	48,93		47,20	//	0,26
$x=0,2$	Site B	48,76	48,49	64,20	//	0,30
	Site A	48,00		35,80	//	0,26
$x=0,4$	Site B	46,00		70,00	//	0,28

Chapitre IV : Propriétés structurales, optiques, diélectriques et magnétiques des spinelles de  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ )

	Site A	40,00	41,4	23,00	//	0,28
	Doublet	//		7,00	1,09	0,25
$x=0,5$	Distribution	36,20	36,2	100,00	//	0,35
$x=0,6$	Distribution	31,30	28,83	92,10	//	0,36
	Doublet	//		7,90	0,95	0,29
$x=0,7$	Doublet	//	16,00	14,40	0,95	0,36
	Distribution	18,70		85,6	//	0,38
$x=0,8$	Doublet	//	//	100,00	0,47	0,34
$x=0,9$	Doublet	//	//	100,00	0,46	0,34
$x=1,0$	Doublet	//	//	100,00	0,44	0,34

Il ressort de ce tableau que les valeurs calculées des déplacements isomériques sont inférieures à la valeur 0,5 ce qui caractérise la présence des ions  $\text{Fe}^{3+}$  et dénote l'absence des ions  $\text{Fe}^{2+}$ . Aussi, les valeurs calculées pour les déplacements isomériques pour les composantes représentant les sites A et B subissent une faible variation en fonction de  $x$ , ce qui traduit que l'insertion des atomes de zinc n'a pas d'influence significative sur la distribution de la charge  $s$  d'électrons des ions  $\text{Fe}^{3+}$ . En outre, nous remarquons une diminution du déplacement quadripolaire  $\Delta E_Q$  lorsque  $x$  augmente ce qui est à attribuer à une réduction des interactions entre le moment quadripolaire du noyau et le gradient du champ électrique. Aussi, une diminution bien marquée du champ hyperfin moyen,  $\langle H_{hyp} \rangle$ , en fonction de la composition,  $x$ , du zinc est à souligner (**Figure IV.15**). Ce comportement en fonction de la composition  $x$  de  $\langle H_{hyp} \rangle$  est expliqué par le fait que lors de l'augmentation de  $x$ , les ions  $\text{Fe}^{3+}$  voient le nombre de leurs voisins magnétiques diminuer et par conséquent leurs spins se découplent. Ceci conduit donc à une diminution de  $\langle H_{hyp} \rangle$ .

Parallèlement à ça, nous remarquons que lors de l'augmentation de la composition  $x$  en zinc, l'aire du site B augmente alors que celui relatif au site A diminue (**Tableau IV.5**) traduisant un déplacement des ions  $\text{Fe}^{3+}$  du site A vers le site B à cause de l'augmentation de la concentration des ions  $\text{Zn}^{2+}$  en site A. Par conséquent, le degré d'inversion,  $\delta$ , diminue. Par exemple, il prend les valeurs 0,94 et 0,38 respectivement pour les échantillons de composition  $x=0,0$  et 0,4. Théoriquement, pour ces deux compositions nous devons nous attendre à des valeurs de 1 et 0,4 pour  $\delta$ . Toute fois, les valeurs obtenues de  $\delta$  justifient la présence de l'inversion cationique.

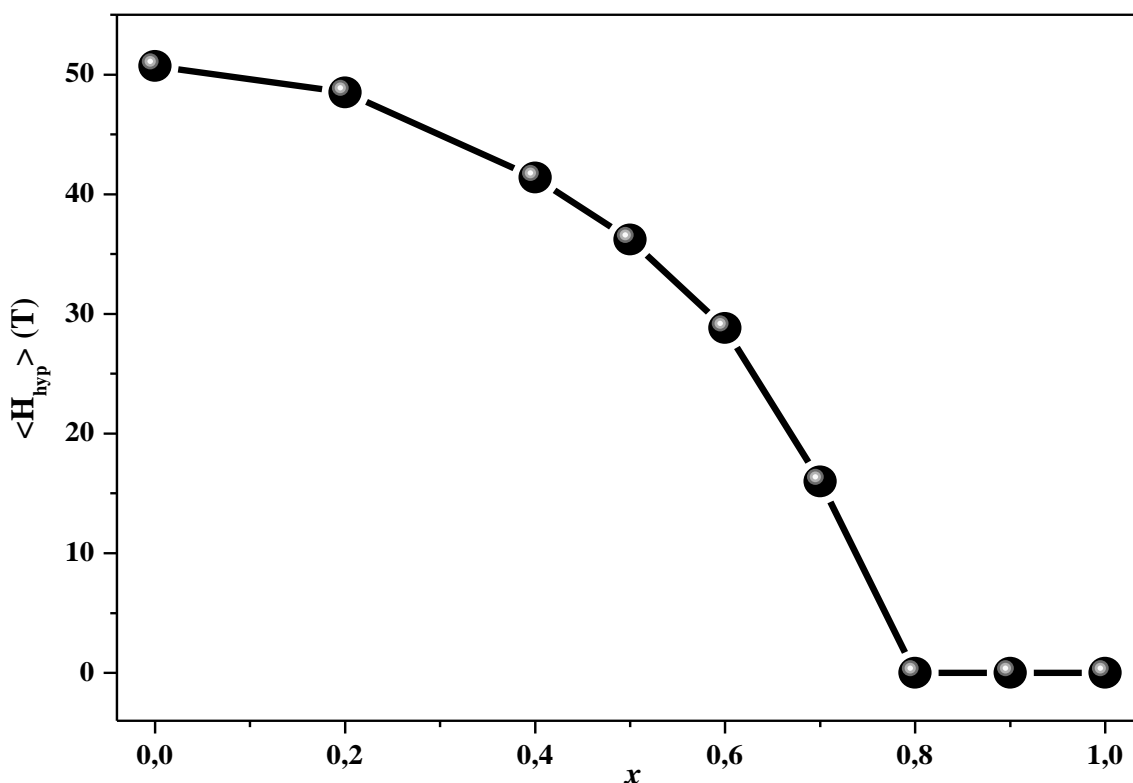


Figure IV. 15: Evolution du champ hyperfin moyen,  $\langle H_{\text{hyp}} \rangle$ , pour les échantillons de  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  en fonction de  $x$ .

En conclusion de cette partie, nous notons qu'à partir de la composition  $x > 0,5$ , les spectres Mössbauer sont soit sous forme d'une distribution de champ et d'un doublet paramagnétique ou seulement d'un doublet. Ceci rend difficile l'évaluation de la distribution des ions de fer dans les sites A et B. Ainsi et afin de déterminer plus précisément le rapport des populations du fer dans ces deux sites, nous avons mesuré les échantillons relatifs aux compositions 0,7 et 1,0 à la température de l'azote, soit  $T=77\text{K}$ .

Comme remarque, le cas de l'échant relatif à la composition  $x=0,5$  a déjà été traité dans le chapitre III.

## VII.2 Spectres Mössbauer enregistrés à 77K

Les spectres Mössbauer collectés à 77K sont représentés sur la **Figure IV.16**. Pour le spectre relatif à la composition  $x=0,7$ , il est éclaté en un sextuplet avec des raies larges traduisant le fait que l'environnement local de chaque atome de Fe n'est pas le même et par conséquent il traduit l'existence d'une distribution de champ hyperfin. Le meilleur ajustement de ce spectre est obtenu par la superposition d'une distribution du champ magnétique (un champ magnétique allant de 48,3T à 7,5T avec un pas de 1,7T, une largeur de raie de 0,27mm) et

d'un doublet paramagnétique de faible poids. La distribution est attribuée aux ions de fer dans les sites B, tandis que le doublet paramagnétique est accordé aux ions de fer isolés dans le site A à cause du grand nombre d'ions non magnétiques de zinc.

Pour le spectre relatif à l'échantillon de composition  $x=1,0$ , à l'image de l'échantillon relatif à  $x=0,7$ , il a été ajusté lui aussi par deux composantes, sauf dans ce cas, les abondances sont inversées. Le poids du doublet est plus important devant celui de la distribution de champ hyperfin (8,13%).

Le **Tableau IV.6** regroupe les paramètres hyperfins déduits de l'ajustement des spectres Mössbauer expérimentaux.

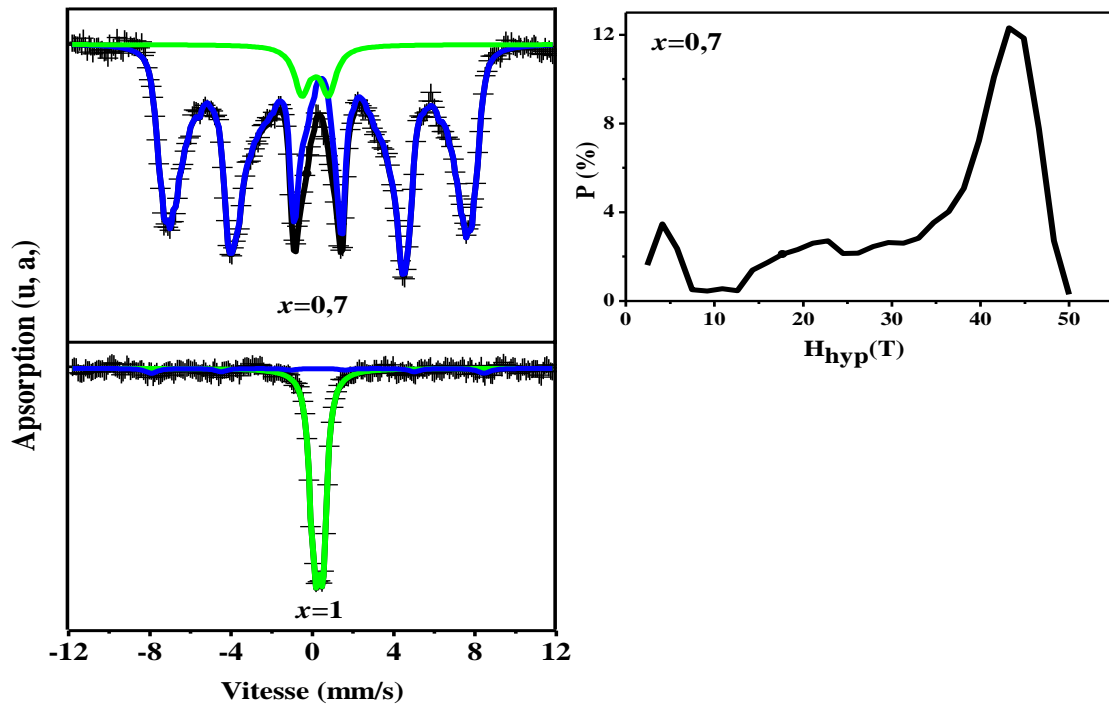


Figure IV. 16: Spectres Mössbauer, enregistrés à 77K, des échantillons de  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  et distribution du champ relative à la composition  $x=0,7$ .

Tableau IV. 6: Paramètres hyperfins déduits de l'ajustement des spectres Mössbauer de la figure IV.16.

		$H_{\text{hyp}}$ (T)	$\Delta E_Q$ ( $\text{mm.s}^{-1}$ )	$\Gamma$ ( $\text{mm.s}^{-1}$ )	A (%)	IS ( $\text{mm.s}^{-1}$ )
$x=0,7$	Site B <i>Distribution</i>	38,74	0	0,20	93,50	0,48
	Site A <i>Doublet</i>	//	1,22	0,44	6,50	0,46
$x=1$	Site B <i>Sextuplet</i>	50,54	0	0,35	8,13	0,48
	Site A <i>Doublet</i>	//	0,37	0,23	91,87	0,51

Il ressort de cette analyse les conclusions suivantes :

- Les valeurs des déplacements isomériques,  $IS$ , confirment la présence des ions  $\text{Fe}^{3+}$ , cependant elles sont plus importantes à celles relatives aux spectres enregistrés à 300K. Cette augmentation de  $IS$  est attribuée à la variation de l'environnement électronique des échantillons.
- Un fort recouvrement spectral entre les sites A et B, ce qui rend difficile l'estimation des poids de chaque site.

Nous pouvons donc retenir que même en mesurant les échantillons à 77K, nous avons toujours une faible résolution spectrale. Nous allons donc et à l'image de ce que nous avons fait pour l'échantillon de composition  $x=0,5$  procéder à des mesures Mössbauer sous champ magnétique.

### VII.3 Spectres Mössbauer réalisés sous un champ magnétique extérieur

La **Figure IV.17** illustre les spectres Mössbauer relatifs aux échantillons de compositions 0,7 et 1, enregistrés à très basse température,  $T=11\text{K}$ , et sous un champ magnétique appliqué  $B=8\text{T}$ .

A l'image du spectre réalisé pour l'échantillon de composition  $x=0,5$ , l'ajustement du spectre pour  $x=0,7$  est réalisé par la superposition de deux sextuplets bien résolus pour chaque site attribués aux ions de fer en site A et B. Par contre pour le spectre relatif à la composition  $x=1,0$ , l'ajustement est effectué par la superposition de deux distributions de champ magnétique.

L'existence des pics intermédiaires 2 et 5 pour ces spectres confirme la présence d'un effet de canting des moments magnétiques. En effet les moments du cœur des nanoparticules sont colinéaires avec le champ magnétique appliqué, tandis que ceux réparties en surface sont non colinéaires, c'est le modèle *Core shell* [43]. Ce résultat justifie la structure magnétique non colinéaire de nos échantillons  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

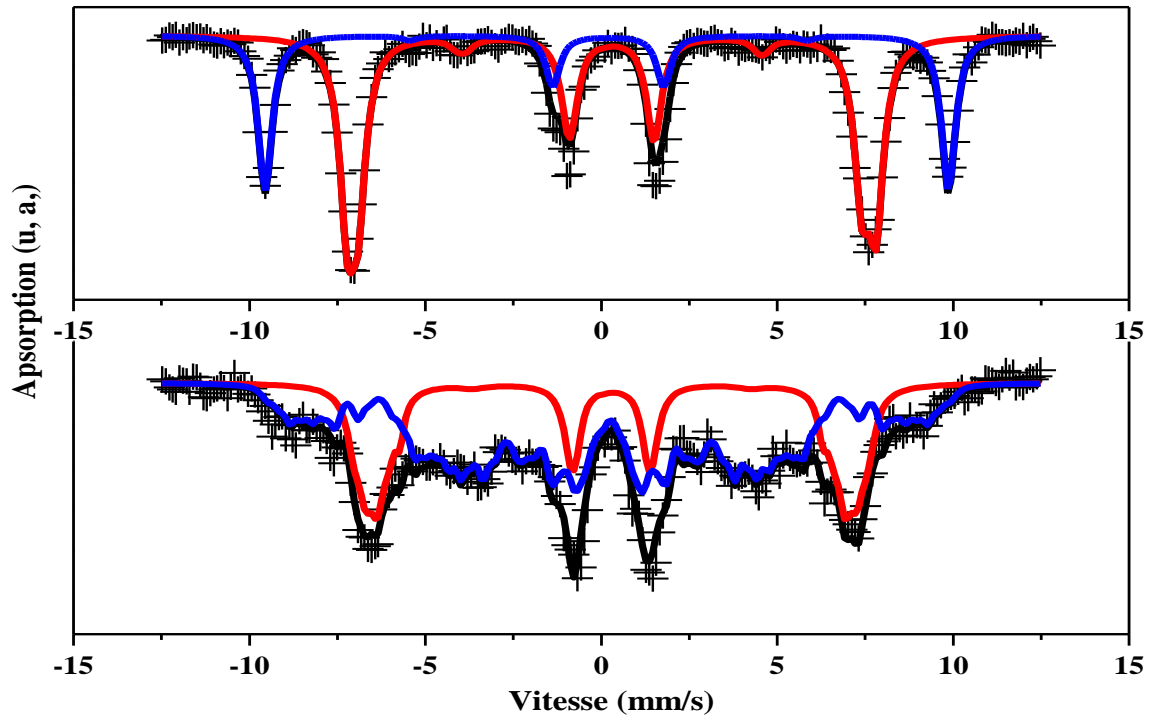


Figure IV. 17: Spectres Mössbauer mesurés, à 11K, un sous champ magnétique de 8T des échantillons de  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Le **Tableau IV.7** regroupe les paramètres hyperfins déduits des ajustements des spectres.

En utilisant le pourcentage d'aire de chaque site, nous pouvons facilement déterminer le degré d'inversion des compositions  $x=0,5$  et  $x=0,7$  qui est respectivement 0,62 et 0,23 . Toutefois, il est difficile pour la composition  $x=1,0$  à cause du fort recouvrement spectrale entre les sites A et B.

**Tableau IV. 7:** Paramètres hyperfins déduits de l'ajustement des spectres Mössbauer sous champ des échantillons de  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

		A (%)	$H_{\text{eff}}$ (T)	$H_{\text{hyp}}$ (T)	$\theta$ ( $^\circ$ )	IS ( $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$x=0,7$	Site B					
	Sextuplet 1	49,57	43,5	51,2	19	0,47
	Sextuplet 2	25,30	45,5	53,5	2,4	0,49
	Valeurs moyennes de site B	74,92	44,5	52,3	8,3	0,48
	Site A					
	Sextuplet 1	15,53	60,6	52,7	9,0	0,33
Sextuplet 2	9,54	59,0	51,0	0	0,26	
Valeurs moyennes de site A	25,08	60	51,8	4,5	0,29	
$x=1$	Distribution	31,93	10,9	3,3	10	0,45
	Distribution	68,07	48,6	40,6	4,7	0,39



### VIII. Mesures magnétiques par VSM

Dans cette partie nous allons étudier le comportement magnétique des échantillons de  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Pour ce faire, des cycles d'hystérésis représentant la réponse de l'aimantation du matériau suite à l'application d'un champ magnétique extérieur appliqué  $H$ , soit  $M(H)$  sont collectés à 300 et 1,8K. Le champ magnétique appliqué  $H$  varie entre -9 et +9T. La **Figure IV.18** présente les résultats de ces mesures.

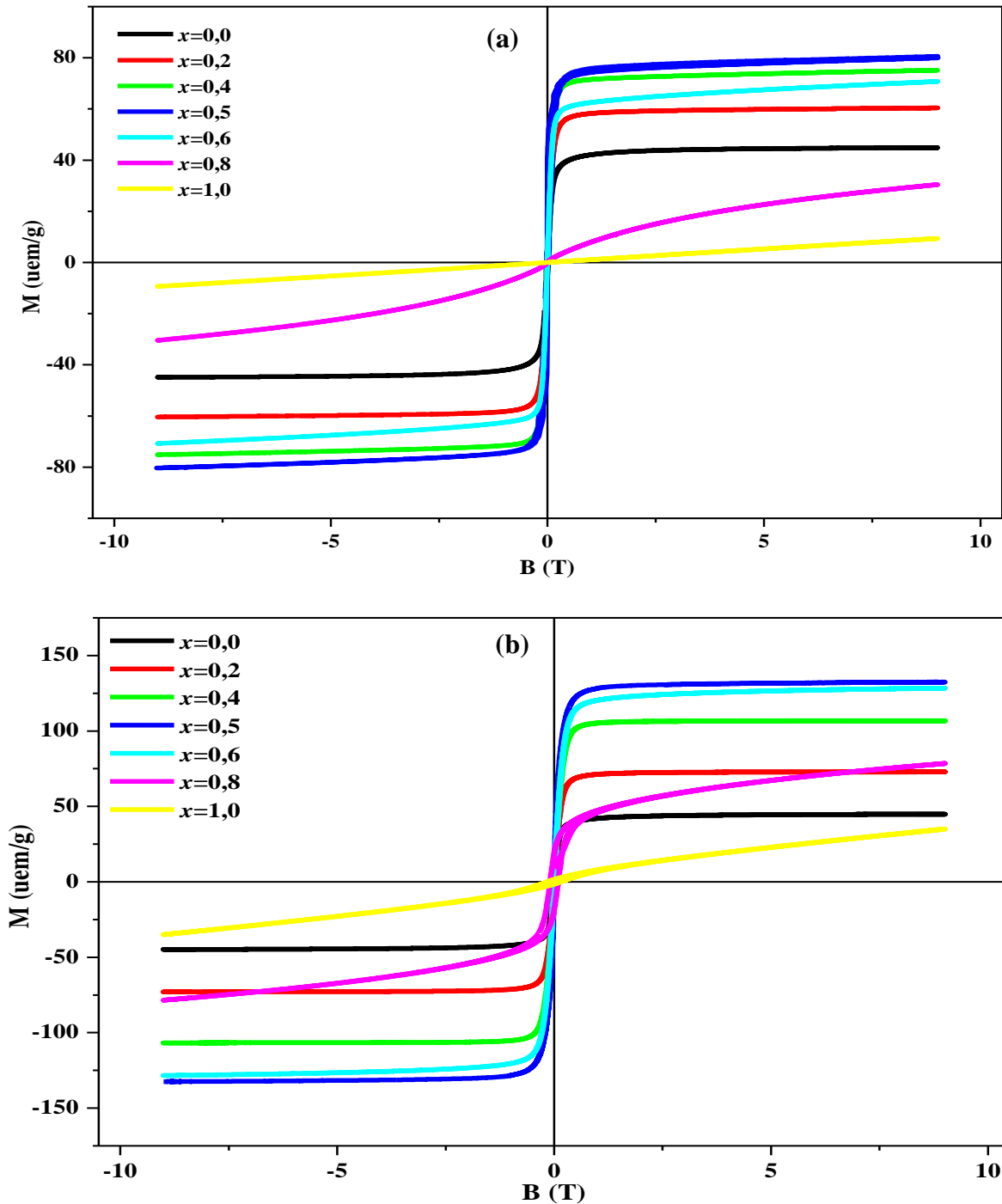


Figure IV. 18: Cycles d'hystérésis des échantillons  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  mesurés à 300 (a) et à 1,8K (b).

D'après la **Figure IV.18 (a, b)**, on remarque que l'aimantation des échantillons mesurés à 1,8K est plus importante que celle mesurée à la température ambiante. Elle augmente, aux deux températures de mesures, avec la composition  $x$  jusqu'à  $x=0,5$  puis elle diminue. A 300K, les cycles d'hystérésis relatifs aux échantillons de compositions  $0 \leq x \leq 0,5$  affiche une augmentation rapide de l'aimantation suivie d'une saturation et ceci pour des champs faibles. Pour l'échantillon de composition  $x \geq 0,6$ , l'aimantation augmente lentement en fonction du champ appliqué sans atteindre la saturation. A 1,8K et pour  $x \leq 0,6$ , on assiste à une saturation de l'aimantation des échantillons. Par contre, pour les autres compositions, l'aimantation ne présente pas de saturation même pour des champs appliqués élevés. La **Figure IV.19** représente l'évolution de l'aimantation à saturation,  $M_S$ , et du champ coercitif  $H_C$  en fonction de  $x$  et ce à la température ambiante.

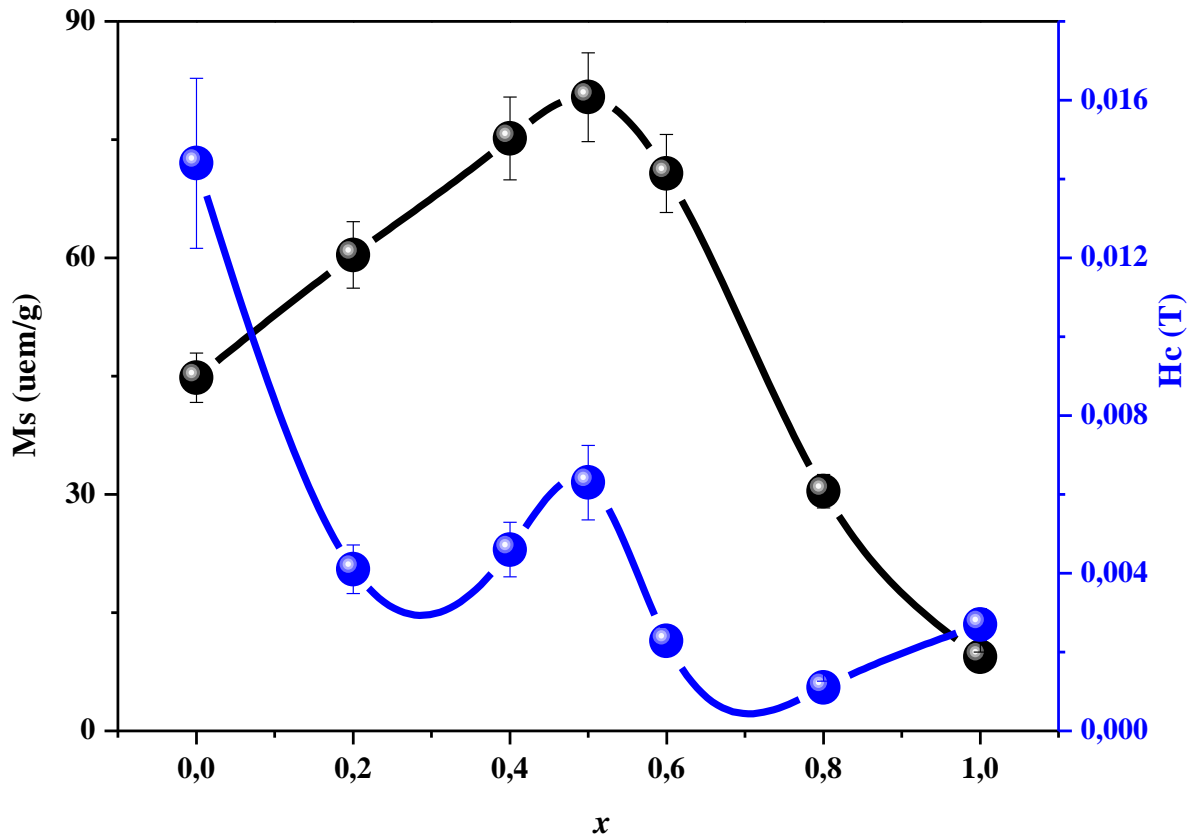


Figure IV. 19 : Variation, à  $T=300\text{K}$ , de l'aimantation à saturation,  $M_S$ , et du champ coercitif,  $H_C$ , en fonction de la composition  $x$  du zinc.

D'après la **Figure IV.19**,  $M_S$  présente une augmentation en fonction de  $x$  jusqu'à atteindre un maximum ( $M_S^{max}=80,4\text{uem}$ ) pour  $x=0,5$  puis diminue par la suite. Comme il a été déjà vu pour les spinelles  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , les ions  $\text{Ni}^{2+}$  occupent préférentiellement les sites B et les ions  $\text{Fe}^{3+}$  sont distribués entre les sites A et B. La substitution des ions magnétiques de  $\text{Ni}^{2+}$  par les ions

non magnétiques de  $\text{Zn}^{2+}$  a pour effet de déplacer les ions  $\text{Fe}^{3+}$  du site A vers le site B, ce qui augmente le moment magnétique du site B et par conséquent l'aimantation à saturation augmente. Quand la composition  $x$  dépasse 0,5, les ions  $\text{Zn}^{2+}$  ont tendance d'occuper les sites B, ce qui entraîne une diminution de son moment magnétique et par conséquent l'aimantation à saturation  $M_S$  diminue. Ce résultat est en accord avec ceux trouvés par *Gabal et al.* et *Nan-Nan Jiang et al.* [44, 45]. En comparaison avec les spinelles  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  dans l'état massif, les faibles valeurs de l'aimantation à saturation  $M_S$  des nanoparticules de nos échantillons sont dues à plusieurs facteurs, y compris l'effet de taille et l'effet de canting des spins à la surface des nanoparticules (modèle Core Shell) qui conduit à une diminution du couplage d'échange.

Le champ coercitif est fortement lié à l'anisotropie magnétocristalline [46] qui à son tour dépend de la distribution des moments magnétiques des ions situés à la surface des nanoparticules. La constante d'anisotropie magnétocristalline des ferrites de Ni est supérieure à celle des ferrites de Zn [47,48]. Alors, le remplacement des ions  $\text{Ni}^{2+}$  par des ions  $\text{Zn}^{2+}$  conduit à une diminution des valeurs de  $H_c$  (**Figure IV.19**). L'augmentation observée pour les compositions  $x=0,4$  et  $0,5$  peut être attribuée à des facteurs extrinsèques de microstructure [49, 50].

## IX. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats relatifs à l'étude des propriétés structurales, optiques, diélectriques et magnétiques des nanoparticules de ferrites spinelles *Ni-Zn* calcinées à  $1000^\circ\text{C}$ . L'étude structurale par diffraction des rayons X a mis en évidence la présence d'une phase spinelle pure ainsi que l'évolution du paramètre de maille avec l'augmentation de la composition  $x$  du zinc. En outre, les mesures structurales par microscope électronique en transmission ont montré que les nanoparticules formées sont bien cristallisées avec une forme en majorité sphérique. De son côté, l'analyse par spectroscopie infrarouge a mis en évidence la présence de deux bandes dans la plage du nombre d'ondes allant de  $400$  à  $600\text{cm}^{-1}$  qui se déplacent vers les basses fréquences lorsque la composition  $x$  augmente, ces bandes sont relatives à la vibration des liaisons métal-oxygène dans les sites octaédrique et tétraédrique. Des mesures optiques, les valeurs prises par l'énergie de gap  $E_g$  pour toutes les compositions  $x$  ont été déterminées et traduisent le caractère semiconducteur de nos échantillons. De leur côté, les propriétés diélectriques ont révélé que la dépendance en fréquence de la constante diélectrique et des pertes diélectriques sont maximales aux basses

## Chapitre IV : Propriétés structurales, optiques, diélectriques et magnétiques des spinelles de $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ( $0 \leq x \leq 1$ )

---

fréquences. Les mesures par spectrométrie Mössbauer à 300K ont montré que les échantillons dont la composition  $x \leq 0,7$  sont magnétiquement ordonnés alors qu'au-delà de cette composition ils sont paramagnétiques. Les valeurs ainsi trouvées du déplacement isomérique,  $IS$ , montrent que les ions du fer ont une valence +3. De son côté le champ hyperfin moyen  $\langle H_{hyp} \rangle$  diminue lorsque la composition  $x$  augmente. Les spectres Mössbauer enregistrés aussi bien à la température ambiante qu'à 77K présentent une faible résolution spectrale à cause du fort recouvrement entre les sites A et B, de ce fait des mesures des spectres Mössbauer sous un champ magnétique appliqué ont été réalisées et ce afin d'évaluer correctement le poids de chaque site (sites A et B). Afin de compléter l'étude, des mesures magnétiques aux VSM ont été réalisées, elles mettent en exergue l'augmentation de l'aimantation à saturation  $M_S$  avec l'augmentation de la composition  $x$  du zinc jusqu'à atteindre un maximum pour  $x=0,5$  puis elle diminue.

## Références

- [1] C. Venkataraju, G. Sathishkumar, K. Sivakumar, J. Magn. Magn. Mater., 322 (2010), P. 230.
- [2] A. S.Džunuzović, N.I. Ilić, M. M.Vijatović Petrović, J.D. Bobić, B. Stojadinović, Z. Dohčević-Mitrović, B.D. Stojanović, J. Magn. Magn. Mater., 374 (2015), P. 245.
- [3] Ch. Srinivas, B.V.Tirupanyam, A. Satish, V. Seshubai, D. L. Sastry, O.F.Caltun, J. Magn. Magn. Mater., 382 (2015), P.15.
- [4] V. Raghavan, Mater. Sci. Eng., fifth ed., Prentice-Hall of India, New Delhi, 2004.
- [5] L. Vegard, Z. Phys., 5 (1921), P. 17.
- [6] K. Velmurugan, V. S. K. Venkatachalapathy, S. Sendhilnathan, Mat. Res., 13 (2010), P. 1516.
- [7] A. Verma, T.C. Goel, R.G. Mendiratta, P. Kishan, J. Magn. Magn. Mater., 208 (2000), P.13.
- [8] U. Wongpratad, S. Meansiri, E. Swatsitang, Microelectron. Eng., 126 (2014), P.19.
- [9] M. A. Gabal, S. Kosa, T. S. Al Mutairi, J. Mol. Struct., 1063 (2014), P. 269.
- [10] C. Upadhyay, H.C. Verma, S. Anand, J. Appl. Phys., 95 (2004), P. 5746.
- [11] I.S. Ahmed Farag, M.A. Ahmed, S.M. Hammad, A. M. Moustafa, Egypt. J. Solid., 24(2001), P. 215.
- [12] P. Priyadharsini, A. Pradeep, G. Chandrasekaran, J. Magn. Magn. Mater., 321 (2009), P. 1898.
- [13] M.A. Gabal, R. M. El-Shishtawy, Y.M. AlAngari, J. Magn. Magn. Mater., 324 (2012), P. 2258.
- [14] B. S. Mitchell, An Introduction to Materials Engineering and Science for Chemical and Materials Engineers, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2004.
- [15] R. D.Waldron, Phys. Rev. , 99 (1995), P. 1727.
- [16] V. K. Lakhani, T. K. Pathak, N. H. Vasoya, K. B. Modi, Sol. State Sci., 13 (2011), P. 539.
- [17] R. Sharma, S. Singhal, Physica B, 414 (2013), P. 83.
- [18] S. M. Chavan, M. K. Babrekar, S. S. More, K. M. Jadhav, J. Alloys Compd., 507 (2010), P. 21.
- [19] R. Tholkappiyan, K. Vishista, Sol. Energy., 106 (2014), P. 118.
- [20] H. Lv, L. Ma, P. Zeng, D. Ke, T. Peng, J. Mater. Chem., 20 (2010), P. 3665.

- [21] R. Tholkappiyan, K. Vishista, *Phys. B Condens. Matter.*, 448 (2014), P. 177.
- [22] S. Sirohi, T.P. Sharma, *Opt. Mater.*, 13(1999), P. 267.
- [23] F.T. Shahbaz, V. Daadmehr, A. TRezakhani, R.H. Akbarnejad, S. Gholipour, *J. Supercond.*, 25 (2012), P. 2443.
- [24] S. Chakrabarty, M. Pal, A. Dutta, *Mater. Chem. Phys.*, 153 (2015), P. 221.
- [25] P. Chand, S. Vaish, P. Kumar, *Phys B: Phys. Cond. Matt*, 524(2017), P. 53.
- [26] P. Picart, *Optique pour l'ingénieur*, (2009), Physique des semi-conducteurs : Fondamentaux,  
[http://www.optiqueingenieur.org/fr/cours/OPI\\_fr\\_M05\\_C02/co/Contenu\\_02.html](http://www.optiqueingenieur.org/fr/cours/OPI_fr_M05_C02/co/Contenu_02.html).
- [27] M. Shoba, S. Kaleemulla, *J. Phys. Chem. Solids.*, 111 (2017), P. 447.
- [28] A.T. Raghavender, K. M. Jadhav, *Bull. Mater. Sci.*, 32 (2009), P 575.
- [29] M. Shoba, S. Kaleemulla, *J. Phys. Chem. Solids*, 111(2017), P.447.
- [30] S. Chakrabarty , M. Pal, A. Dutta, *Mater. Chem. Phys.*, xxx (2015), P.1.
- [31] K.Verma, A. Kumar, D.Varshney, *Curr. Appl. Phys.*, 13 (2013), P. 467.
- [32] M.E. Hajlaoui, R. Dhahri, N. Hnainia, A. Benchaabane, E. Dhahri, K. Khirouni, *RSC Adv.*, 9(2019), P.32395.
- [33] K. Verma, A. Kumar, D. Varshney, *Curr. Appl. Phys.*, 13 (2013), P. 467.
- [34] L. Ajroudi, *Ferrites de cobalt nanostructurés ; élaboration, caractérisation, propriétés catalytiques, électriques et magnétiques*, Université de Toulon; Université de Tunis, Faculté des sciences de Tunis, 2011, France.
- [35] E.J.W. Verwey, P. W. Haayman, F. C. Romeyn, G. W. Van Oosterhout, *Philips Res. Rep.*, 5(1950), P. 173.
- [36] C. C Wu, S. Kumarkrishanan, T. O Mason, *J. Solid State chem.*, 37(1981), P.144.
- [37] M. E. Hajlaoui, R. Dhahri, N. Hnainia, A. Benchaabane, E. Dhahria, K. Khirounie, *RSC Adv.*, 9(2019), P. 32395
- [38] R. N. Bhowmik, I. P. Muthuselvam, *J. Magn. Magn. Mater.*, 335 (2013), P. 64.
- [39] S. K. Mandal, S. Singh, P. Dey, J.N. Roy, P. R. Mandal, T.K. Nath, *J. Alloys Compd.*, 656 (2016), P. 887.
- [40] D. Johnson, *Zview, Impedance software, Version 2.1a*, Scribner Associates Inc, (1990-1998).
- [41] M. Kurian, D. Nair, *J. Saudi. Chem. Soc*, 20 (2013), P.517
- [42] M. A. Gabal, Y. M. Al Angari, *Mater. Chem. Phys.*, 115 (2009), P. 578.

## Chapitre IV : Propriétés structurales, optiques, diélectriques et magnétiques des spinelles de $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ( $0 \leq x \leq 1$ )

---

- [43] E. Manova, D. Paneva, B. Kunev, E. Rivière, C. Estournés, I. Mitov, J. Phys. Conf. Ser. (JPCS), 217 (2010), P.742.
- [44] M. A. Gabal, S. Kosa, T. S. Al Mutairi, J. Mol. Struct, 1063 (2014), P. 269.
- [45] N. N. Jiang, Y. Yang, Y. X. Zhang, J. P. Zhou, P. Liu, C.Y. Deng, J. Magn. Magn. Mater., 401(2016), P. 370.
- [46] M. Sertkol, Y. Kseoglu, A. Baykal, H. Kavas, A. Bozkurt, M.S. Toprak, J. Alloys Compd., 486 (2009), P. 325.
- [47] Y. Liu, J. J. Li, F.F. Min, J. boZhu, M. Zhang, J. Magn. Magn. Mater., 354 (2014), P. 295.
- [48] B. D. Cullity, C. D. Graham, Introduction to Magnetic Materials, IEEE press, 2nd ed, Wiley, 2009.
- [49] L.I.X. Sean, IEEE Transactions on Magnetics, 22 (1986), P. 14.
- [50] H. Igarashi, K. Okazaki, Journal of the American Ceramic Society, 60 (1977), P. 51.

*Chapitre V : Applications des ferrites spinelles de  
 $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  en magnéto-calorie et en hyperthermie*



## I. Introduction

De toutes les ferrites spinelles, celles de nickel dopées avec du zinc ont attiré plus l'attention des chercheurs et des industriels et ce en raison de l'influence considérable de la composition du zinc sur leurs propriétés, ce qui conduit donc à la naissance de nouvelles propriétés intermédiaires entre les ferrites spinelles de Ni et de Zn ce qui ouvre le champ à de nouveaux domaines d'application. Parmi ces applications, nous citons la réfrigération magnétique et l'hyperthermie.

Pour ces ferrites, la substitution du nickel, un ion magnétique par un ion diamagnétique le zinc a un effet remarquable sur leurs propriétés magnétiques dont nous citons le contrôle de la température de Curie et de l'aimantation à saturation. Ainsi, la stabilité chimique, la pureté de la phase spinelle, la forme plus au moins sphérique de taille nanométrique ainsi que la dispersion des nanoparticules, nous ont poussés à étudier ces matériaux en tant que candidats pour la réfrigération magnétique et pour le traitement des tumeurs par hyperthermie.

## II. Application en magnéto-calorie

### II.1 Introduction

Les mesures de l'aimantation en fonction de la température et du champ magnétique appliqué, nous permettent de déterminer respectivement la température de Curie et la variation de l'entropie magnétique. Nous nous intéressons par la suite à la détermination des valeurs de la puissance relative au refroidissement de nos échantillons qui seront par la suite comparées avec la littérature.

### III.2 Courbes de l'aimantation en fonction de la température

La **Figure V.1** représente l'évolution de l'aimantation,  $M$ , en fonction de la température sous un champ magnétique appliqué  $\mu_0 H$  égale à 50mT pour, pour les échantillons de compositions  $0,4 \leq x \leq 0,7$ . Une observation attentive de ces courbes met en exergue la présence d'une transition ferrimagnétique-paramagnétique aux alentours de leurs températures de Curie  $T_C$ . Pour des températures inférieures à  $T_C$ , l'aimantation est maximale alors qu'au-delà de  $T_C$  l'aimantation baisse pour se stabiliser à des valeurs trop basses. Une comparaison de l'évolution de  $M(T)$  relative aux quatre échantillons montre une augmentation de l'aimantation avec l'augmentation de la teneur,  $x$ , en Zn jusqu'à l'échantillon de composition 0,5 et diminue par la suite. Un tel comportement peut être expliqué comme suit: dans les ferrites  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , les ions  $\text{Ni}^{2+}$  occupent de préférence les sites B, tandis que les ions  $\text{Fe}^{3+}$  sont répartis entre les sites A et B. La substitution de l'ion magnétique  $\text{Ni}^{2+}$  par l'ion non

magnétique  $\text{Zn}^{2+}$  entraîne le passage des ions  $\text{Fe}^{3+}$  des sites A vers les sites B, ce qui augmente le moment magnétique des sites B ; par conséquent, l'aimantation augmente. Ce comportement subsiste jusqu'à  $x=0,5$ . Lorsque  $x$  dépasse cette concentration de zinc, les ions  $\text{Zn}^{2+}$  ont tendance à occuper les sites B, ce qui diminue le moment magnétique dans ce site et par conséquent l'aimantation décroît. En effet, la diminution du nombre d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  dans le site A conduit à une diminution des interactions A-B et par conséquent un renforcement des interactions intra-réseau B-B, conduisant à l'effet de "canting des spins" en site B, c'est le modèle de "Yafet-Kittel". Le même comportement a été décrit par *Anwar et al.* ainsi que *Sattar et al.* dans leurs travaux [1, 2].

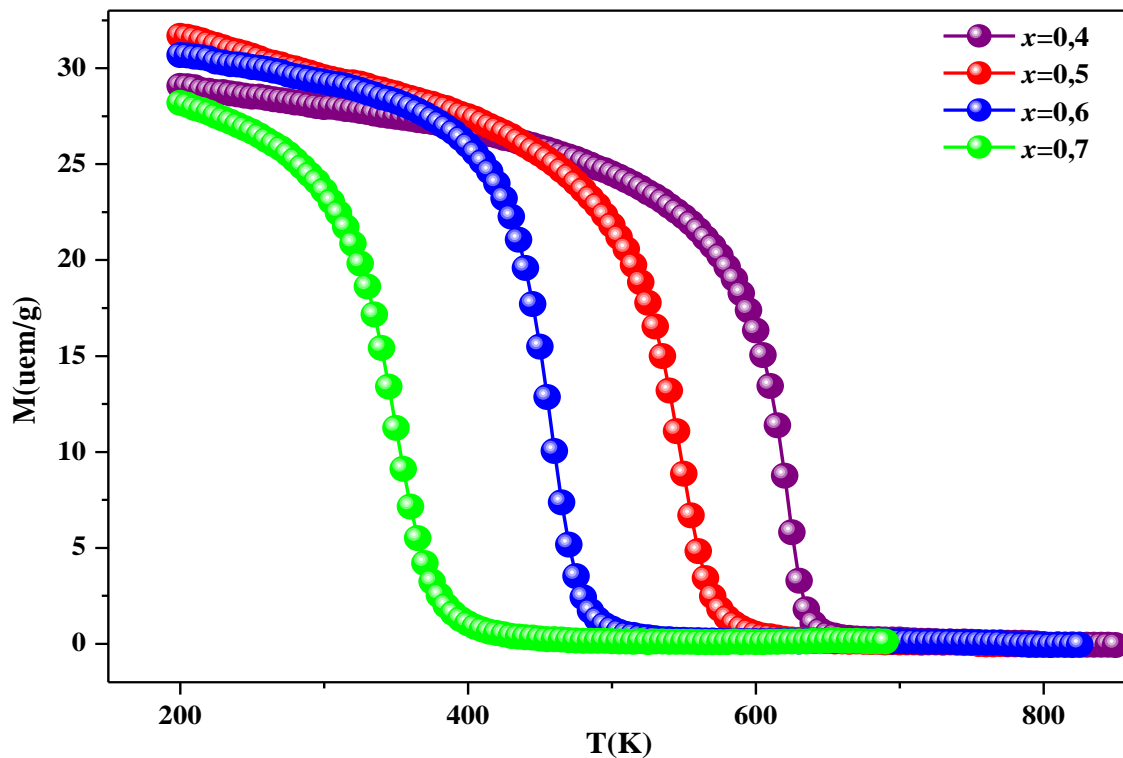


Figure V. 1: Dépendance thermique de l'aimantation M de  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  sous un champ magnétique de 50 mT.

La dérivée de  $M(T)$  par rapport à la température  $T$  permet de déterminer avec exactitude la valeur de la température de Curie  $T_C$  qui correspond au minimum de  $dM(T)/dT$  (Figure V.1). De ces courbes, nous avons tracé l'évolution de  $T_C$  en fonction de  $x$  (Figure V.2).

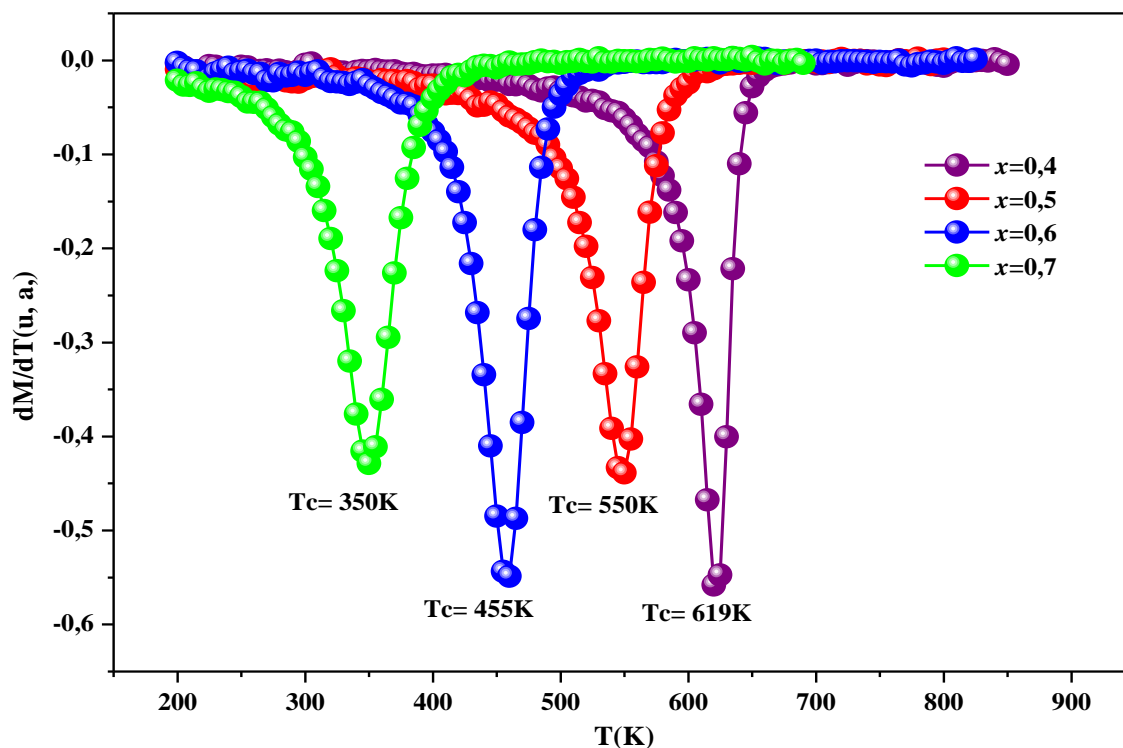


Figure V. 2: Tracés de  $dM/dT$  relatif aux échantillons  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

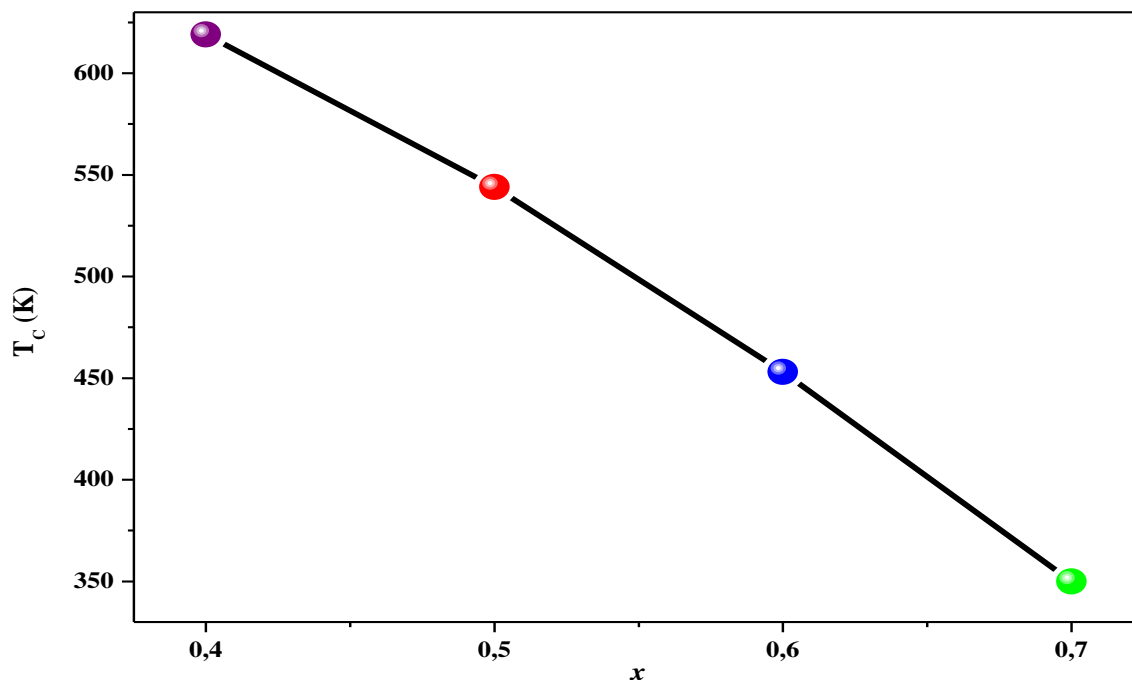


Figure V. 3: Evolution de  $T_C$  en fonction de  $x$ .

Il est à remarquer que la substitution de Ni par Zn influence fortement  $T_C$ , ainsi elle passe de 619 à 350K pour  $x$  allant de 0,4 à 0,7. Cette forte baisse  $T_C$  est attribuée à la diminution des

interactions entre les sites A et B à cause de la diminution de la concentration des ions  $\text{Fe}^{3+}$  en site A. Pour comparaison,  $T_C$  déterminée pour l'échantillon de composition  $x = 0,7$  est proche de celle annoncée par *Gass et al.* [3].

La **Figure V.4** représente l'évolution thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique  $1/\chi=(M/H)^{-1}$  de nos échantillons dans la région paramagnétique ( $T>T_C$ ). Il en ressort qu'à haute température, l'inverse de la susceptibilité paramagnétique varie linéairement avec la température selon la loi de *Curie-Weiss* [4] qui s'écrit :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (\text{V.1})$$

Où  $\theta$  est la température paramagnétique (positive, négative ou nulle, respectivement selon le comportement ferromagnétique, antiferromagnétique ou paramagnétique) et  $C$  est la constante de Curie. Les valeurs de  $T_C$  et  $\theta$  pour tous les échantillons de  $x$  sont regroupées dans le **Tableau V.1**.

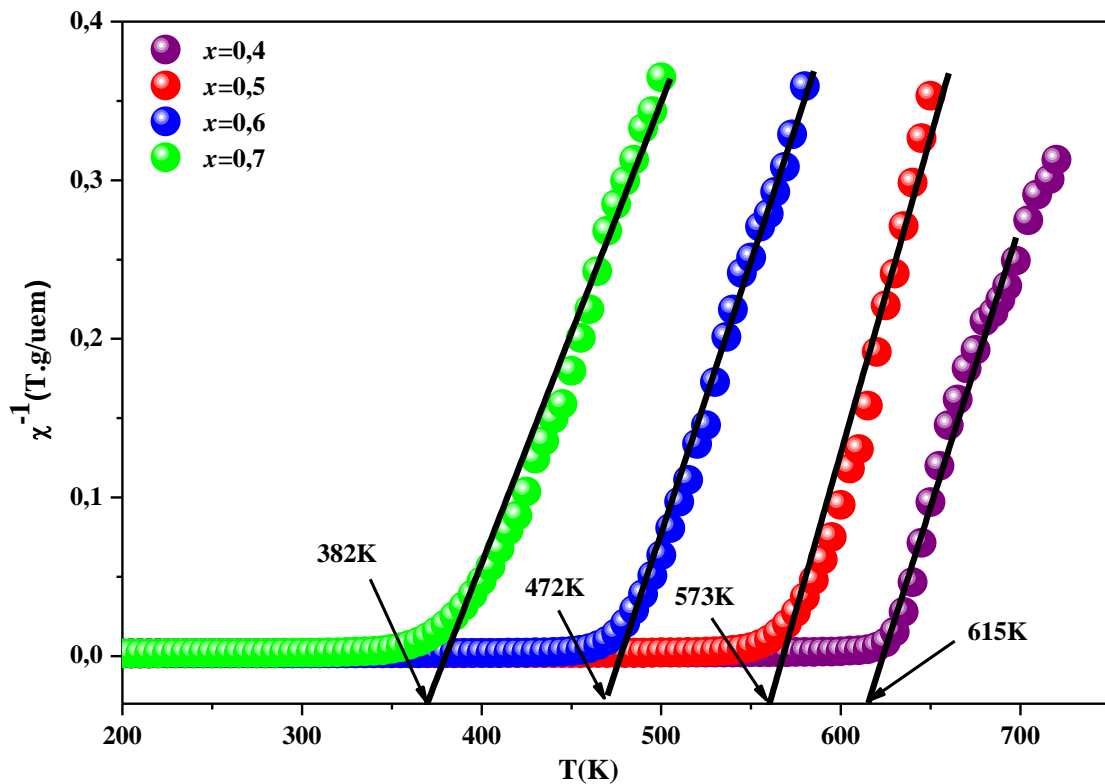


Figure V. 4: Variation de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température pour les échantillons  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

## Chapitre V : Applications des ferrites spinelles de $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ en magnétocalorie et en hyperthermie

**Tableau V. 1: Température paramagnétique,  $\theta$ , et température de Curie,  $T_C$ , des échantillons  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ .**

$x$	0,4	0,5	0,6	0,7
$\theta(\text{K})$	615	573	472	382
$T_c (\text{K})$	619	550	453	350

Des valeurs du **Tableau V.1**, nous remarquons que les valeurs de  $\theta$  sont positives, ce qui prouve le comportement ferromagnétique de nos échantillons. Aussi, les valeurs de  $\theta$  sont plus importantes que celles de  $T_C$ . Cette différence peut être due à la présence d'une inhomogénéité magnétique [5].

Connaissant le type de transition magnétique, il est aisé d'opter la méthode employée ultérieurement pour déterminer le comportement de l'entropie magnétique en fonction de la composition  $x$  du zinc. Rappelons que les matériaux présentant une transition de premier ordre se caractérisent par une forte variation d'entropie magnétique ( $\Delta S_m$ ) mais sur un faible domaine de température  $\delta T_{FWHM}$ . C'est cette famille de matériaux qui présentent des effets magnétocaloriques géants. Toutefois, ce type de transition est irréversible et sa cinétique est lente, cependant la relation de Maxwell ne peut être utilisée pour ce type de transition, car son application hors équilibre peut conduire à des surestimations de  $\Delta S_m$ . D'autre part, les matériaux ayant une transition du second ordre possèdent une faible variation de l'entropie magnétique qui s'étend sur un large domaine de température  $\delta T_{FWHM}$ , pour ce type de transition, l'entropie magnétique est généralement calculée par la relation de *Maxwell* [6, 7].

### II.3 Aimantation en fonction du champ magnétique

Pour déterminer le type de l'ordre magnétique de nos échantillons, nous avons effectué des mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué à différentes températures et ce de part et d'autre de  $T_C$ . Les isothermes ainsi mesurées sont représentées dans la **Figure V.5**.

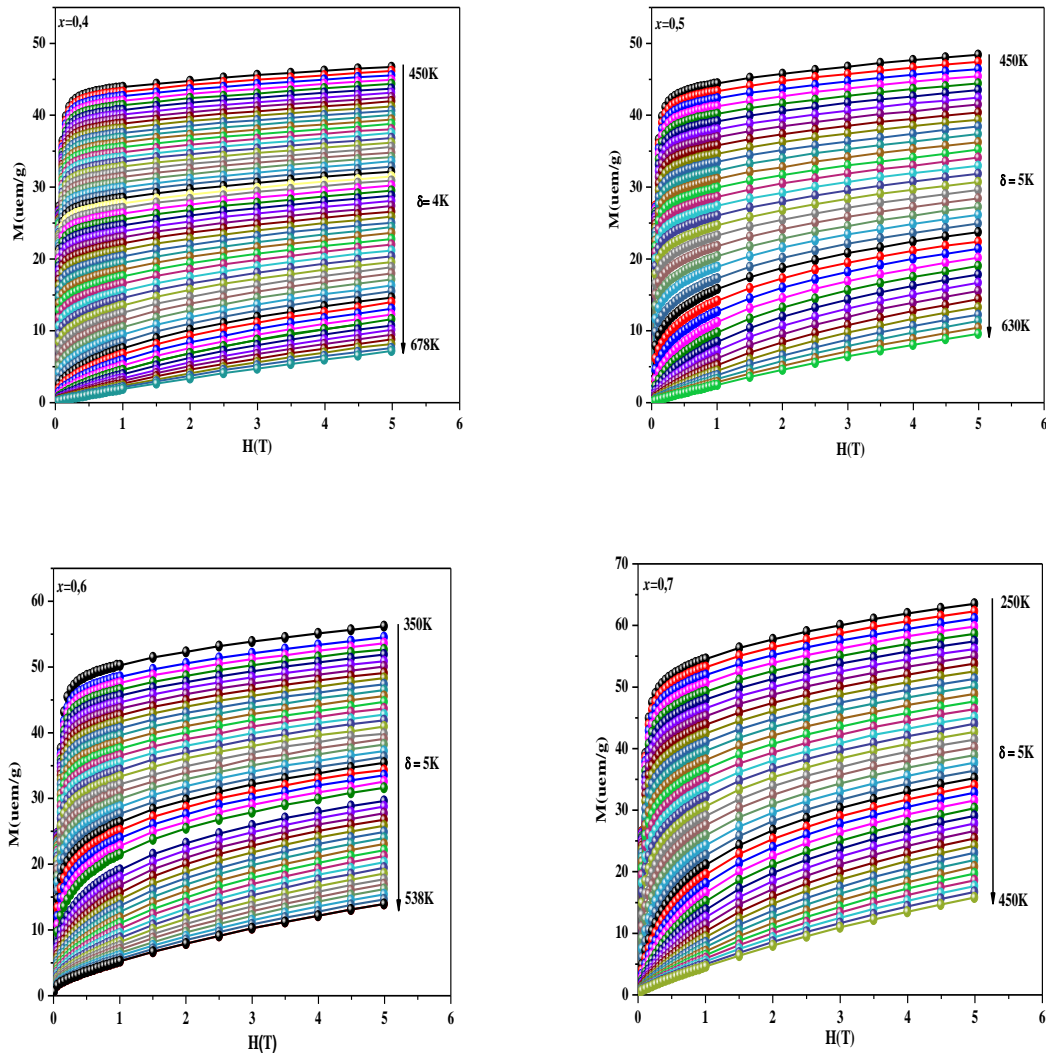


Figure V. 5 : Isothermes de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué pour  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0,4 \leq x \leq 0,7$ ).

L'analyse des courbes de la **Figure V.5** montre que :

Pour  $T < T_C$ , l'aimantation augmente rapidement pour les champs magnétiques faibles, puis évolue lentement au fur et à mesure que le champ magnétique augmente sans atteindre la saturation pour les champs élevés. Lorsque la température augmente, les isothermes d'aimantation gardent la même allure toute fois les valeurs prises par l'aimantation diminuent à cause de l'agitation thermique qui cherche à désorienter progressivement les moments magnétiques dans chaque site (site A et site B). Ceci conduit à une diminution de l'aimantation totale lors de l'augmentation de la température. De tel comportement confirme la nature ferrimagnétique de nos échantillons.

## Chapitre V : Applications des ferrites spinelles de $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ en magnétocalorie et en hyperthermie

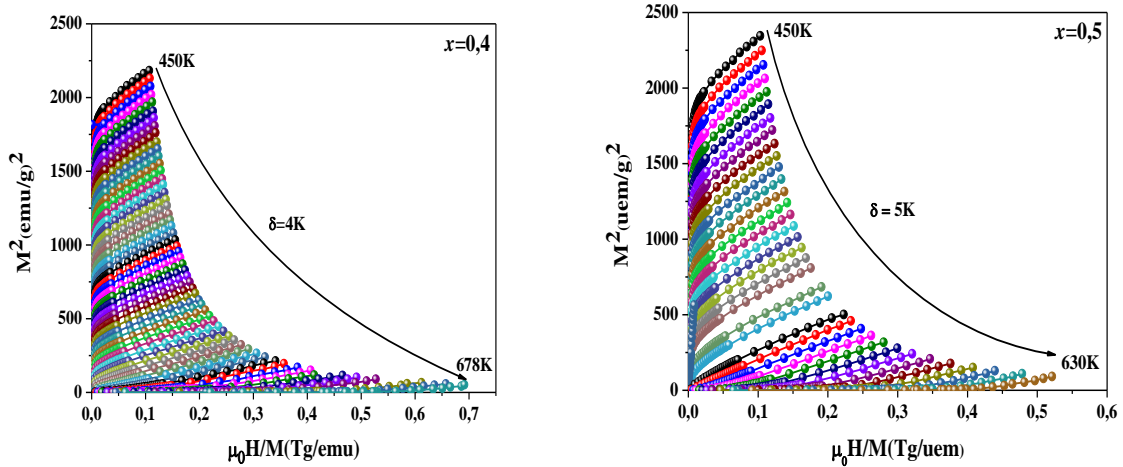
Pour  $T > T_C$ , les échantillons sont paramagnétiques et l'aimantation varie lentement avec le champ magnétique appliqué. Les isothermes magnétiques deviennent de plus en plus linéaires.

Pour déterminer l'ordre d'une transition de phase, les courbes d'Arrott seront alors tracées [8]. Elles permettent de caractériser expérimentalement la transition de phase. De façon purement magnétique et en se basant sur l'énergie libre dont la dérivée par rapport à l'aimantation, pour un système en équilibre thermodynamique, est donnée par la relation suivante :

$$2a(T - T_C)M + 4bM^3 + 6cM^5 - \mu_0 H = 0$$

$$\Rightarrow 2a(T - T_C) + 4bM^2 + 6cM^4 = \mu_0 H/M \quad (\text{V.2})$$

Partant de cette équation, nous pouvons facilement déterminer le type de transition magnétique de nos échantillons. En effet, si le coefficient  $b$  est positif ou négatif, la transition de phase est respectivement de deuxième ou de premier ordre. Autour de la température de transition de phase, les mesures isothermes de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué peuvent être tracées sous la forme de  $M^2$  en fonction de  $\mu_0 H/M$  (courbe d'Arrott). D'après l'équation ci-dessus et pour de faibles valeurs de  $M$ , les courbes d'Arrott d'une transition de phase de premier ordre devraient présenter une pente négative alors que pour celle de deuxième ordre une pente positive [9]. La **Figure V.6** représente les tracées des isothermes d'Arrot pour les différentes compositions  $x$  en zinc.





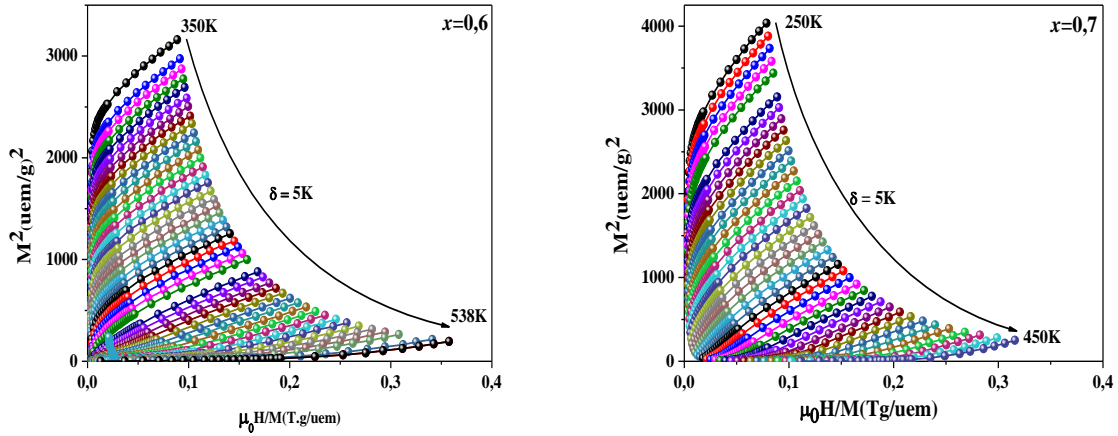


Figure V. 6: Tracés d'Arrott relatifs aux échantillons  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Pour tous les échantillons, les tracés de la **Figure V.6** présentent une pente positive pour les faibles aimantations attestant la présence d'une transition de phase de deuxième ordre. Ainsi, nous pouvons calculer le changement d'entropie magnétique totale par la relation de *Maxwell* suivante [10]:

$$\Delta S_m = \int_0^H \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \cdot dH \quad (\text{V.3})$$

Qui peut aussi s'écrire :

$$\Delta S_m = \sum_i \frac{M_i - M_{i+1}}{T_i - T_{i+1}} \Delta H_i \quad (\text{V.4})$$

Avec  $M_i$  et  $M_{i+1}$  sont les valeurs expérimentales de l'aimantations respectivement aux températures  $T_i$  et  $T_{i+1}$  et ce sous un champ magnétique  $H_i$ .

Utilisant la relation *Maxwell-Weiss* et à partir des isothermes magnétiques, nous avons pu tracer l'évolution de l'entropie magnétique  $\Delta S_m(T)$  (**Figure V.5**). Ceci revient à calculer l'aire comprise entre deux isothermes autour d'une température donnée sur la plage de champ considérée  $\mu_0\Delta H$ , normalisée par la différence de température entre ces deux isothermes.

La **Figure V.7** montre les allures de l'entropie magnétique des échantillons et ce pour différents champs 1, 2, 3, 4 et 5T.



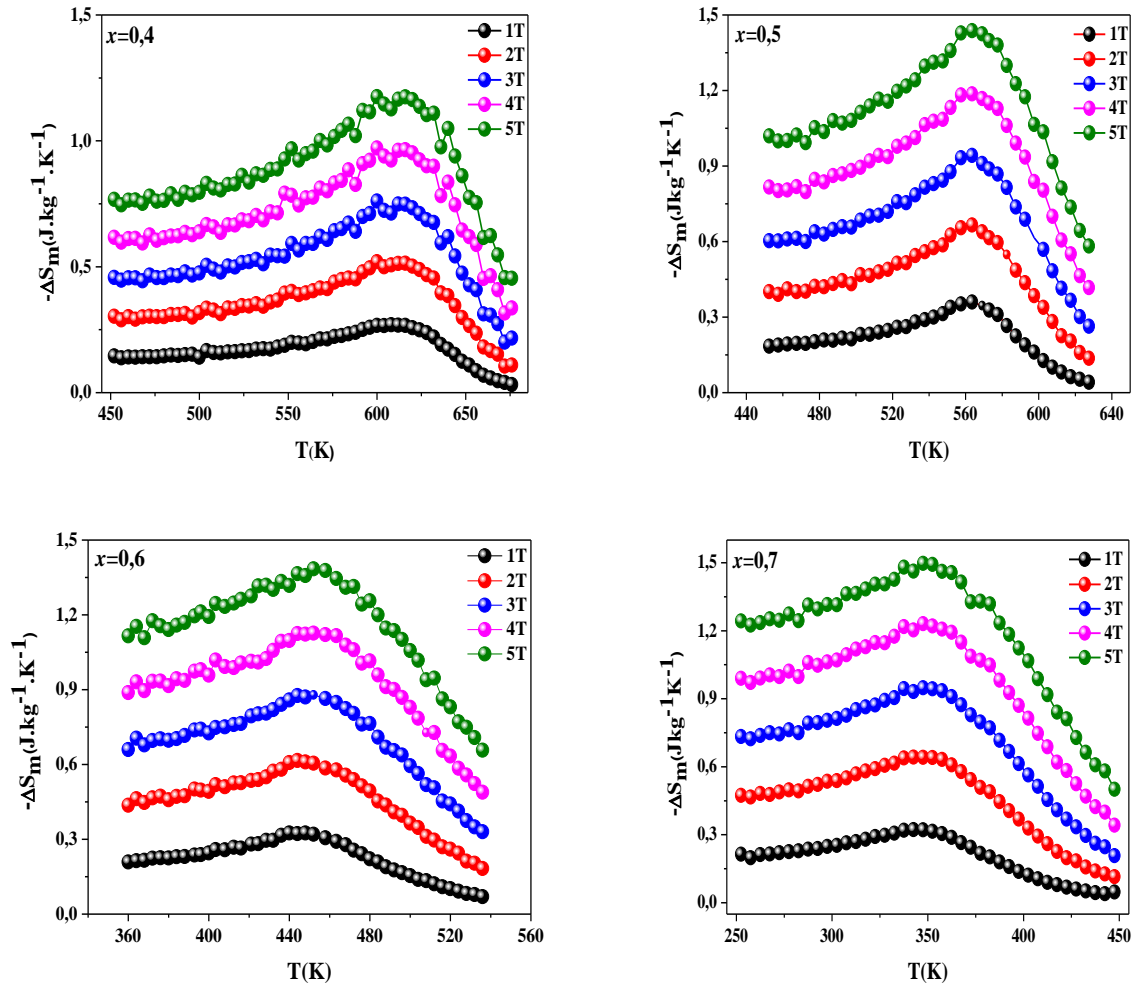


Figure V. 7 : Courbes  $-\Delta S_m(T)$  des échantillons  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  pour différents champs magnétiques.

En analysant les courbes de la **Figure V.7**, nous observons une augmentation monotone du maximum d'entropie magnétique en fonction de la valeur prise par  $\mu_0\Delta H$  autour de la température de Curie. Comme on peut le voir, la forme de ces courbes est typique d'une transition de deuxième ordre.

Afin de montrer l'influence de la composition  $x$  sur le comportement de l'entropie magnétique, nous avons présenté sur la **Figure V.8** les courbes  $-\Delta S_m(T)$  pour les différentes compositions  $x$  de zinc sous un champ magnétique de 1T.

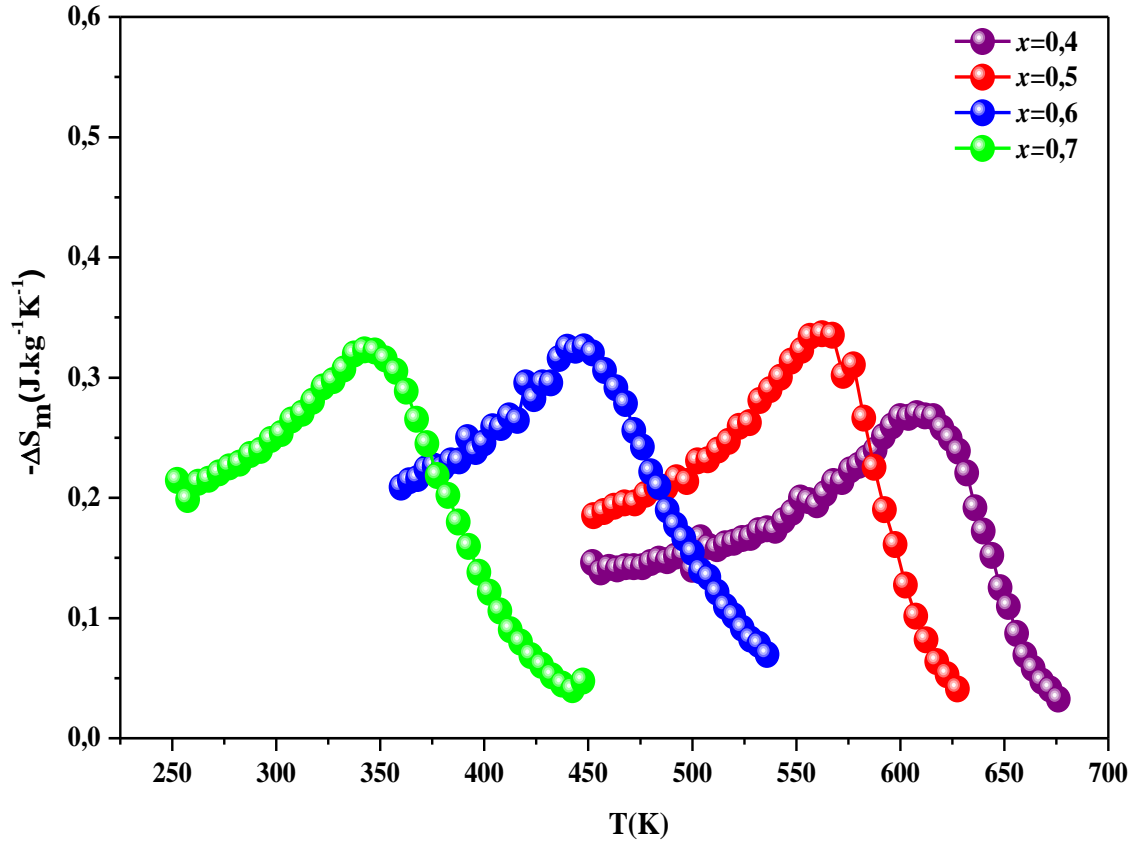
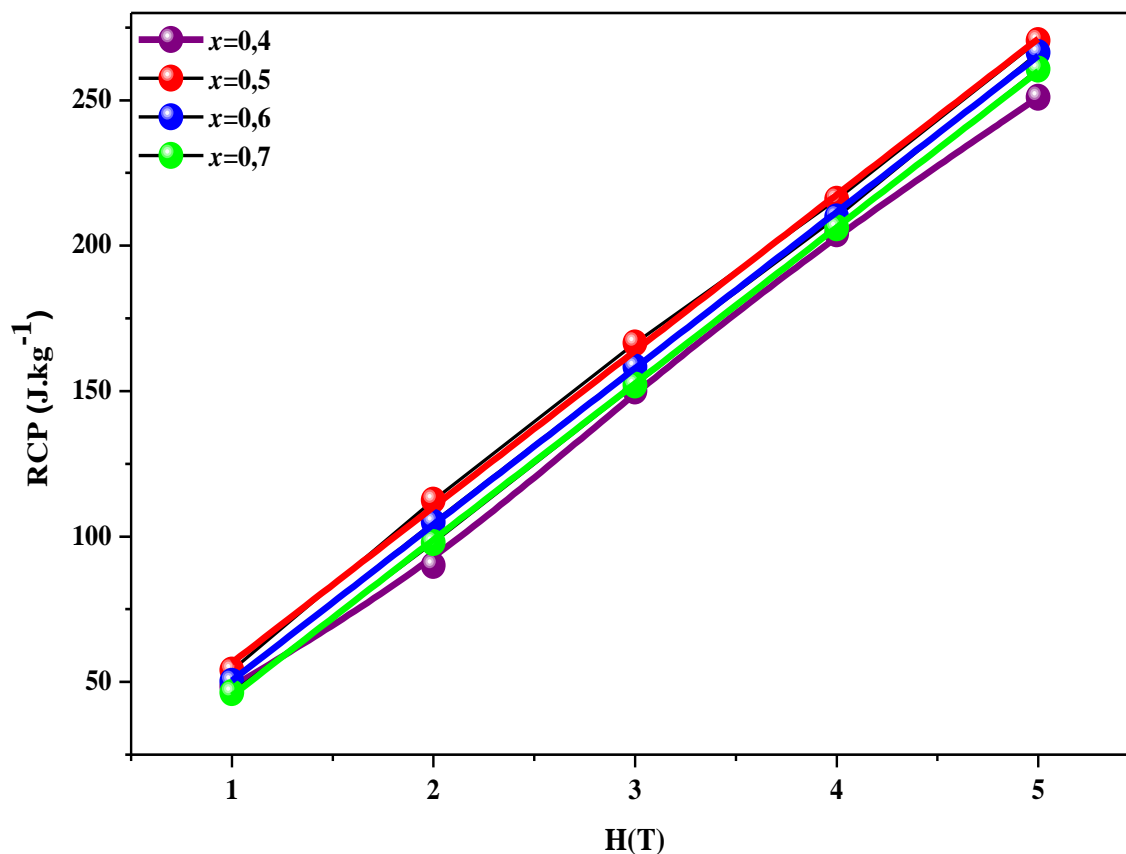


Figure V. 8 : Courbes  $-\Delta S_m(T)$  à  $\Delta(H)= 1\text{T}$  pour les différentes compositions des échantillons  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Comme nous pouvons l'observer sur la **Figure V.8**, les courbes de variation de l'entropie magnétique de toutes les compositions étudiées s'étendent sur un large domaine de température  $\delta T_{FWHM}$  et par conséquent un intervalle de température de travail important. Aussi, nous remarquons un déplacement de ces courbes vers les basses températures avec l'augmentation de la composition  $x$  de zinc. Les valeurs maximales de  $-\Delta S_m$  à un champ  $\Delta(H)= 1\text{T}$  pour les échantillons de compositions 0,4, 0,5, 0,6 et 0,7 sont respectivement 0,27, 0,33, 0,32 et 0,32  $\text{J.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Ces valeurs augmentent avec  $x$  pour prendre une valeur maximale relative à la composition 0,5 puis diminuent. La valeur maximale de  $-\Delta S_m$  ainsi que le profil de la courbe  $-\Delta S_m(T)$  nous ont permis de calculer la puissance relative de refroidissement ( $RCP$ ) qui correspond à la quantité de chaleur qui peut être transférée de la source froide vers la source chaude d'un réfrigérateur.  $RCP$  est définie comme étant le produit de  $-\Delta S_m^{max}$  par la largeur à mi-hauteur de la courbe  $-\Delta S_m(T)$  selon la relation suivante [11]:

$$RCP = -\Delta S_m^{max} \times \delta T_{FWHM} \quad (\text{V.5})$$

La **Figure V.9** illustre la variation du paramètre RCP en fonction du champ magnétique appliqué pour les différentes compositions de  $x$  de zinc.



**Figure V. 9:** Evolution de  $RCP$  en fonction de  $H$  des échantillons  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0,4 \leq x \leq 0,7$ )

Il ressort de l'analyse de la **Figure V.9** que la valeur de  $RCP$  augmente linéairement avec l'augmentation du champ magnétique appliqué comme conséquence de l'augmentation de  $-\Delta S_m^{max}$ . Il croît aussi avec  $x$  jusqu'à la concentration  $x=0,5$  et diminue par la suite. Pour un champ de 5T,  $RCP$  prend les valeurs 251, 270, 266 et 260  $\text{J.kg}^{-1}$ , respectivement pour les échantillons de composition 0,4, 0,5, 0,6 et 0,7. Remarquons que ces échantillons présentent des  $RCP$  comparables du fait qu'ils ont presque le même profil de courbes  $\Delta S_m(T)$ . Dans le tableau suivant, nous avons regroupé pour comparaison les valeurs des paramètres magnétocaloriques déterminées pour nos échantillons et celles relatives à d'autres matériaux de la littérature.

## Chapitre V : Applications des ferrites spinelles de $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ en magnétocalorie et en hyperthermie

**Tableau V. 2: Données magnétocaloriques des échantillons  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  et celles d'autres matériaux de la littérature.**

	$\mu_0 H$ (T)	$T_C$ (K)	$-\Delta S_m^{max}$ ( $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	RCP ( $\text{Jkg}^{-1}$ )	Méthode de synthèse	Refs
$\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	2,00	619	0,51	90,00	Co-précipitation	Ce travail
$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	2,00	550	0,67	112,50	Co-précipitation	Ce travail
$\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	2,00	453	0,62	104,80	Co-précipitation	Ce travail
$\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$	2,00	350	0,64	97,90	Co-précipitation	Ce travail
$\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$	2,00	325	0,58	175,00	Réaction solide	[12]
$\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	2,00	450	0,64	272,00	Réaction solide	[12]
$\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$	2,00	302	0,67	90,00	Réaction solide	[13]
$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	2,00	481	1,04	138,00	Réaction solide	[13]
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	2,00	-	0,18	-	Broyage mécanique	[14]
$\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1,35	305	0,98	-	Réaction solide	[15]
$\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1,35	407	0,88	-	Réaction solide	[15]
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	1,30		0,23	-	Sol-gel	[16]
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	3,00	10	0,18	-	Sol-gel	[16]
$\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$	2,00	327	0,67	112,00	Sol-gel	[5]
$\text{Zn}_{0,7}\text{Ni}_{0,1}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	2,00	282	0,62	124,00	Sol-gel	[5]
$\text{M}_{n0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$	2,00	300	0,35	-	Hydrothermal	[17]
Gd	2,00	293	-	164,00	-	[18]

Il est à remarquer que les valeurs de  $RCP$  calculées pour nos échantillons sont comparables avec celles des échantillons de  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  obtenues par d'autres méthodes de synthèse (sol gel, réaction solide) et ne sont pas moins importantes que celle obtenue pour Gd [18], matériau de référence dans la réfrigération magnétique. Ainsi, nous considérons que nos échantillons présentent des performances leurs permettant d'être utilisés pour des applications dans la réfrigération magnétique. Cependant, leurs  $T_C$  est loin de la température ambiante, à l'exception de l'échantillon  $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$  qui affiche une  $T_C$  de 350K. Ce résultat fait de l'échantillon  $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$  un bon candidat pour la réfrigération magnétique et ce sur une large plage de température aux alentours de 350K.

## II.4 Conclusion

En résumé, la substitution du nickel par le zinc dans les ferrites de  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0,4 \leq x \leq 0,7$ ) conduit au control de la température de Curie. Ainsi,  $T_C$  passe de 619 à 350K lorsque la composition du zinc passe de 0,4 à 0,7. Les diagrammes d'Arrott montrent que ces échantillons présentent une transition magnétique du second ordre. Les courbes de variation de l'entropie magnétique pour tous les échantillons affichent un maximum autour de  $T_C$  et évolue linéairement avec l'augmentation du champ magnétique appliqué et avec la teneur en zinc et ce jusqu'à  $x=0,5$ , puis diminue. Les valeurs calculées de  $RCP$  sont comparables avec la littérature, néanmoins les températures de Curie restent un peu loin de la température ambiante à l'exception de l'échantillon de composition  $x=0,7$  ( $T_C=350\text{K}$ ) qui peut être considéré comme matériau candidat pour la réfrigération magnétique à l'ambiante.

## III. Application en hyperthermie

### III.1 Introduction

Le traitement par hyperthermie, en tant que nouvelle méthode de traitement du cancer malin, a suscité un intérêt considérable en raison de son potentiel de réduire les effets secondaires des chirurgies et également détruire les tumeurs cancéreuses. Dans ce traitement, les nanoparticules magnétiques appropriées et optimisées sont placées sous un champ magnétique alternatif et la chaleur ainsi dégagée entraîne destruction des tissus cancéreux. La plage de température optimale d'opération d'un tel processus est comprise entre 41 et 47°C [19]. La génération de la chaleur par des nanoparticules magnétiques dispersées dans un milieu liquide ou dans un système biologique, sous l'application d'un champ magnétique, est due ; comme nous l'avons déjà signalé dans le chapitre 1 (§ IV.3.3.4) ; à trois mécanismes différents [20] :

- Perte par hystérésis ;
- Relaxation de *Brown* ;
- Relaxation de *Néel*.

Pour les nanoparticules superparamagnétiques, les mécanismes dominants dans la production de la chaleur sont la relaxation de Néel et la relaxation de *Brown* [21-23]. Alors que, pour les fluides de faible viscosité, le mécanisme de Brown est le plus prédominant pour la génération de la chaleur [24].

### III.2 Paramètres expérimentaux d'hyperthermie

Le terme  $SAR$  « Débit d'absorption spécifique et en terminologie anglaise Specific Absorption Rate » est un concept scientifique pour indiquer la quantité d'énergie magnétique transformée

en chaleur par les nanoparticules magnétiques placées sous un champ magnétique [25]. En plus de la stabilité chimique et la biocompatibilité, les nanoparticules magnétiques utilisées en hyperthermie doivent présenter une valeur élevée de  $SAR$  et ce sous un champ magnétique de faibles fréquence et amplitude. Toutefois, la valeur prise par le  $SAR$  est dépendante de divers paramètres intrinsèques et extrinsèques. Les facteurs intrinsèques concernent le comportement magnétique, la composition chimique de surface, la taille, la distribution et la forme des nanoparticules, .... Pour ce qui est des paramètres extrinsèques, nous citons la viscosité du milieu environnant, et la fréquence et l'amplitude du champ magnétique appliqué [26]. Les valeurs prises par le  $SAR$  sont déterminées par la méthode calorimétrique qui s'appuie sur la mesure cinétique de l'échauffement  $dT/dt$  produit par les nanoparticules soumises à une excitation magnétique. L'expression du  $SAR$  est une fonction de  $dT/dt$  et est donnée par la relation suivante [27] :

$$SAR = \frac{C_{l+c}}{m_{NP}} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (\text{V.6})$$

avec  $dT/dt$  est la pente de la courbe  $T(t)$ ,  $C_{l+c}$  est la capacité thermique du liquide où les nanoparticules son dispersées et  $m_{NP}$  est la masse des nanoparticules.

La dépendance du taux  $SAR$  des paramètres du champ magnétique appliqué (la fréquence et l'amplitude) ne permet pas de prédire le comportement du même NP magnétique sous différents champs magnétique appliqués. *Pankhurst et al.* [28] ont introduit une nouvelle grandeur nommée pouvoir intrinsèque de perte  $ILP$  (Intrinsic Loss Power) qui consiste à normaliser la valeur  $SAR$  par le carré de l'amplitude du champ  $H$  et la fréquence  $f$  de l'excitation magnétique exercée sur le ferrofluide. L'expression d' $ILP$  est donnée par la relation suivante :

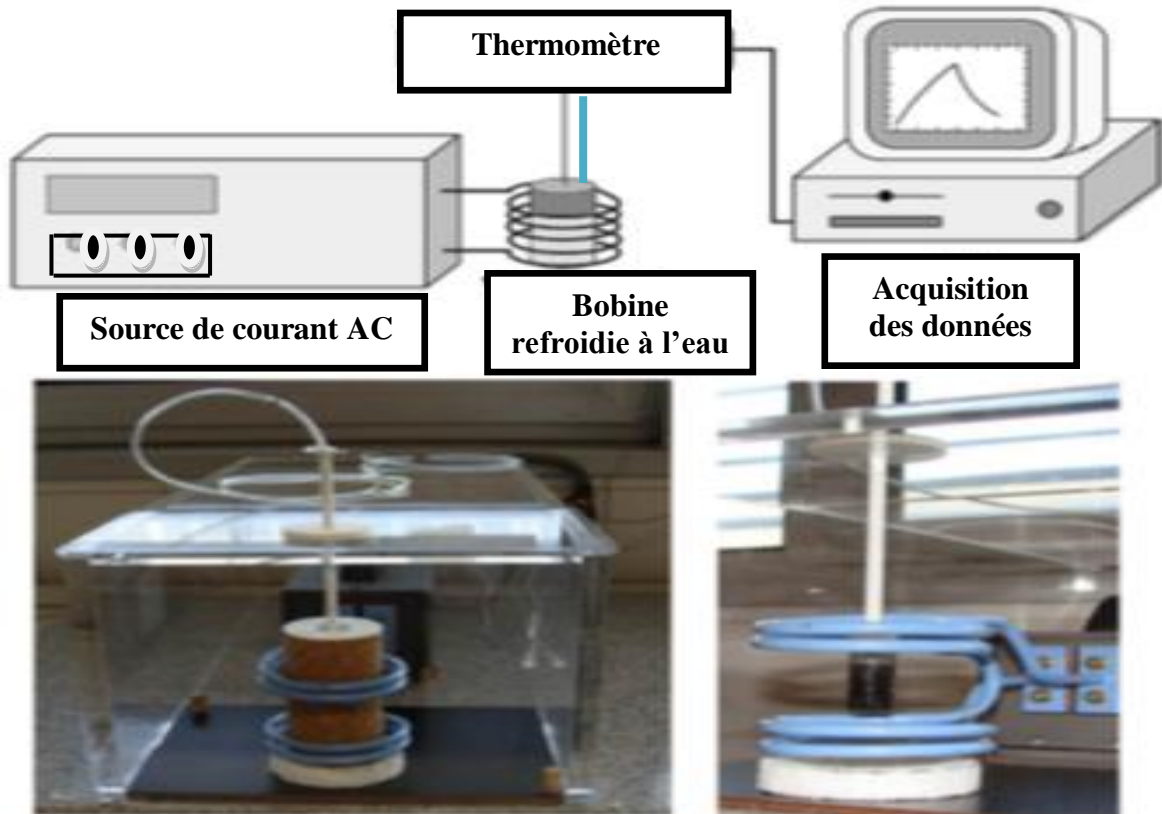
$$ILP = \frac{SAR}{fH^2} \quad (\text{V.7})$$

Le paramètre  $ILP$  permet de comparer l'efficacité thermique des nanoparticules magnétiques dans différentes conditions expérimentales.

### III.3 Matériel et mesures calorimétriques

Pour déterminer le pouvoir chauffant de nos nanoparticules de  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0 \leq x \leq 1$ ), les échantillons calcinés à  $1000^\circ\text{C}$  ont été dispersés dans un milieu aqueux, puis ils étaient placés dans une bobine connectée à un générateur de puissance. Un champ magnétique variable d'amplitude de  $14\text{kAm}^{-1}$  et de fréquence de  $276\text{kHz}$  est généré pour chauffer les échantillons. La température ainsi produite pendant l'application du champ magnétique est enregistrée par

un capteur de température. Le champ magnétique a été appliqué pendant 300s et les mesures sont répétées deux ou trois fois, après que l'équilibre thermique avec la température ambiante est atteint, comme le montre la **Figure V.10**. Les mesures ainsi obtenues sont des courbes de variation de la température générée par les nanoparticules en fonction du temps de mesure.



**Figure V. 10:** Montage expérimental typique pour les mesures d'hyperthermie (le haut du schéma) et montage adopté pour effectuer nos mesures d'hyperthermie (le schéma du bas).

#### III.4 Résultats des mesures calorimétriques

Les variations de la température en fonction du temps de mesures relatives aux différents échantillons de composition  $x$  sont enregistrées sur la **Figure V.11**.

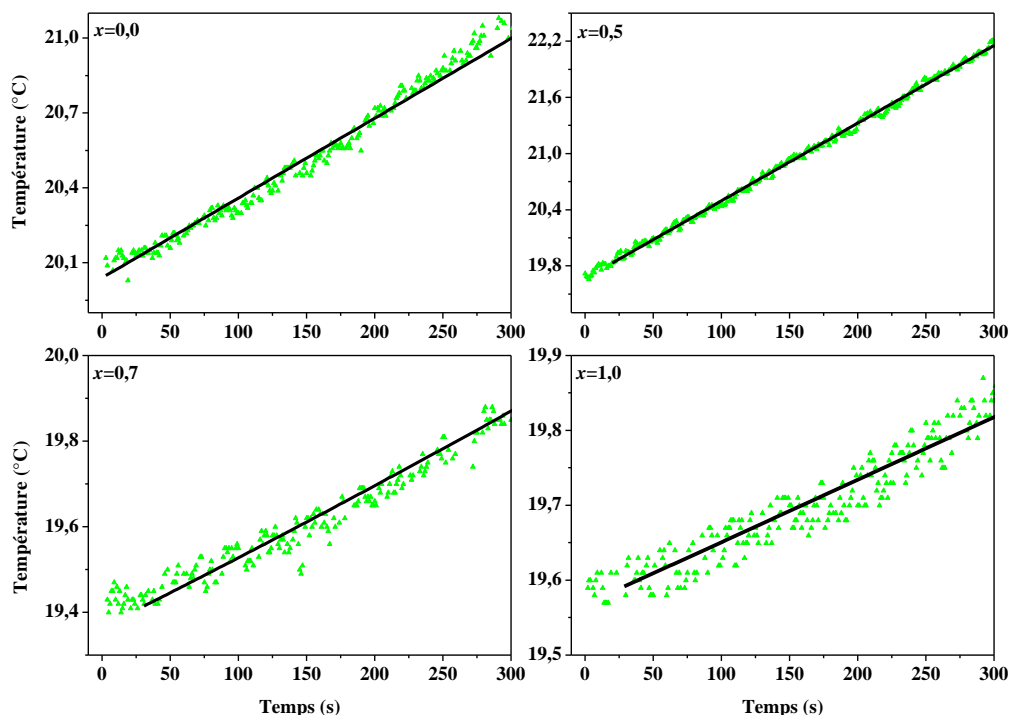


Figure V. 11: Courbes Variations des températures en fonction du temps pour les échantillons  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  et ce pour les différentes compositions  $x$ .

Ces courbes montrent une évolution linéaire de la température en fonction du temps et ce pour tous les échantillons. La température augmente de 20, 19,8, 19,4 et 19,6°C à environ 21, 22,2, 19,9 et 19,85°C respectivement des compositions  $x=0,0$ , 0,5, 0,7 et 1,0. Comme nous pouvons le voir, la température produite par les échantillons augmente aussi en fonction de  $x$  pour atteindre un maximum d'environ 1,56°C pour l'échantillon correspondant à  $x=0,5$ , puis diminue par la suite. Ce comportement suit la même évolution que celle déjà observée pour l'aimantation à saturation  $M_S$  en fonction de  $x$ . Un tel résultat concorde avec des travaux antérieurs sur le même système [29]. Il faut noter que le champ magnétique appliqué n'est pas suffisant pour atteindre la plage de température appropriée capable de détruire les cellules tumorales. Une telle température devrait être comprise entre 40 à 47°C. Par conséquent, il est nécessaire de déterminer les valeurs  $SAR$  et  $ILP$  des échantillons étudiés afin que nous puissions juger leur efficacité hyperthermique. Les valeurs ainsi déduites du  $SAR$  et de  $ILP$  sont regroupées dans le tableau suivant.



## Chapitre V : Applications des ferrites spinelles de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ en magnétocalorie et en hyperthermie

**Tableau V. 3: Valeurs de C, SAR et ILP de différentes compositions de  $x$ .**

	C (g/ml)	SAR (W/g)	ILP (nH m <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup> )
$x=0,0$	0,0012	16	0,3
$x=0,5$	0,0015	23	0,5
$x=0,7$	0,0046	10	0,2
$x=1,0$	0,0025	3	0,1

Comme rapporté dans [30], le taux SAR évolue, en fonction de  $x$ , de la même manière que  $M_s$ . Il prend une valeur maximale de 23W/g pour  $x=0,5$ , puis diminue.

Afin d'évaluer l'efficacité de nos échantillons en hyperthermie, nous avons rassemblé dans le tableau qui suit les valeurs du SAR et d'ILP obtenues pour nos échantillons ainsi que celles correspondantes à d'autres matériaux réalisés par d'autres auteurs.

**Tableau V. 4 : Valeurs de SAR et ILP de nos échantillons ainsi que celles calculées pour d'autres ferrites spinelles de la littérature.**

	H (Am <sup>-1</sup> )	f (kHz)	SAR (w/g)	ILP (nH m <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup> )	Références
<b>NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	14000	276	16	0,3	Ce travail
<b>Ni<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>			23	0,5	
<b>Ni<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>			10	0,2	
<b>ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>			03	0,1	
<b>Ni<sub>0,4</sub>Zn<sub>0,6</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	4400	216	8	0,019	[31]
<b>NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	10030	222	35	1,56	[32]
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	7	880	45	0,99	[33]
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	6370	178	7	0,60	[34]
<b>Zn<sub>0,2</sub>Co<sub>0,8</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	12000	265	15	0,39	[35]

Il ressort de ce tableau que les valeurs d'ILP, déduits des mesures réalisées sur nos échantillons, sont comparables à celles calculées pour les nanoparticules des ferrites de Zn<sub>0,2</sub>Co<sub>0,8</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, et Ni<sub>0,4</sub>Zn<sub>0,6</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et restent moins importantes à celles relatives aux nanoparticules NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Une telle différence peut être attribuée à la taille des nanoparticules. Pour une taille monodomaine, les relaxations de Néel et Brown sont importantes ce qui donne un taux de SAR élevé.

En comparant nos valeurs *ILP* avec celle relative à des nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , matériau le plus utilisé en hyperthermie, nous pouvons conclure que seulement l'échantillon relatif à  $x=0,5$  est le plus performant pour des applications en hyperthermie.

#### IV. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, le système  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  a été étudié pour des applications en magnétocalorie et en hyperthermie. Il ressort des mesures magnétocaloriques des échantillons de composition  $0,4 \leq x \leq 0,7$  sont rendues possibles par des mesures d'aimantation en fonction de la température et en fonction du champ magnétique appliqué. Ces mesures mettent en évidence le control de la température de Curie, elle passe de 619 à 350K, pour  $x$  variant de 0,4 à 0,7. Aussi, les valeurs de *RCP*, pour un champ magnétique  $\Delta H=2\text{T}$ , présentent un maximum de  $112,50\text{J.kg}^{-1}$  pour l'échantillon de composition  $x=0,5$ . Les valeurs mesurées sont comparables ne s'éloignent pas de trop à celle mesurée pour gadolinium qui est  $164\text{J.kg}^{-1}$  à  $\Delta H=2\text{T}$  [17]. Ainsi les valeurs de *RCP* pour nos échantillons montrent qu'ils sont de bons candidats pour des applications en réfrigération magnétique et plus particulier l'échantillon de composition  $x=0,7$  et ce du fait de sa température de Curie qui est proche de la température ambiante. Pour ce qui est du pouvoir hyperthermique, des mesures calorimétriques de la température libérée par les nanoparticules  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  pour  $x=0, 0,5, 0,7$  et 1, sous un champ magnétique appliqué montrent que les valeurs prises par le *SAR* et l'*ILP* pour l'échantillon relatif à  $x= 0,5$  sont les plus adaptées pour des applications dans le traitement des tumeurs. Il reste donc à étudier sa biocompatibilité.

### Références

- [1] M. S. Anwar, Faheem Ahmed, B. Heun Koo, *Acta Mater.*, 71 (2014), P.100.
- [2] A. A. Sattar, *Phys. Solid State*, 171(1999), P.563.
- [3] J. Gass, *Functional Magnetic Nanoparticles (2012) Graduate Theses and Dissertations*.
- [4] M. Kochmański, T. Paszkiewicz, S. Wolski, *Eur. J. Phys.*, 34(6) (2013), P.1555.
- [5] R. Felhi, H. Omrani, M. Koubaa, W. Cheikhrouhou Koubaa, A. Cheikhrouhou, *J. Alloys Compd.*, 758(2018), P.237.
- [6] J. Mira, J. Rivas, F. Rivadulla, C. Vázquez-Vázquez, MA. López-Quintela, *Phys. Rev. B*, 60 (1999), P.2998.
- [7] H. Saito, T. Yokoyama, K. Fukamichi, *J. Phys: Condens. Matter.*, 9 (1997), P 9333.
- [8] A. Arrott, *Phys. Rev.*, 108 (1957), P.1394.
- [9] S. K. Banerjee, *Phys. Lett.*, 12 (1964), P.16.
- [10] K.V. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr., *J. Magn. Magn Mater.*, 200 (1999), P.44.
- [11] A. Verma, T.C. Goel, R.G. Mendiratta, P. Kishan, *J. Magn. Magn. Mater.*, 208 (2000), P. 13.
- [12] A. Jerbi, R. Thaljaoui, A. Krichene, W. Boujelben, *Physica B*, 442 (2014), P.21.
- [13] E. Warburg, *Magnetische Untersuchungen, Annalen der Physik*, 249(5) (1881), P.141
- [14] J. Gass, H. Srikanth, N. Kislov, S. S. Srinivasan, Y. Emirov, *J. Appl. Phys.*, 07B309 (2008), P.103.
- [15] N. Chau, N.K. Thuan, D.L. Minh, N.H. Luong, *VNU J. Sci. Mathematics – Phys.* 24 (2008), P.155.
- [16] E.V. Gopalan, I.A. Al-Omari, D. Sakthi Kumar, Y. Yoshida, P.A. Joy, M.R. Anantharaman, *Appl. Phys. A*, 99 (2010), P.497.
- [17] V. Chaudhary, R. V. Ramanujan, *MRS Proceedings*, 1708 (2014), P.527
- [18] S.Yu Dan'kov, A.M. Tishin, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, *J. Phys. Rev.*, B57 (1998), P.3478.
- [19] J. Makni, K. Riahi, F. Ayadi, V. Nachbaur, W. Cheikhrouhou-Koubaa, M. Koubaa, M. Asif Hamayun, E.K. Hlil, A. Cheikhrouhou, *J. Alloys Compd.*, 746 (2018), P.626.

## Chapitre V : Applications des ferrites spinelles de $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ en magnétocalorie et en hyperthermie

---

- [20] A. B. Salunkhe, V.M. Khot, S.H. Pawar, *Curr. Top. Med.Chem.*, 14 (2014), P.572.
- [21] I. Sharifi, H. Shokrollahi, S. Amiri, *J. Magn. Magn. Mater.*, 324 (2012), P.903.
- [22] S. Gyergyek, D. Makovec, M. Jagodič, M. Drogenik, K. Schenk, O. Jordan, J. Kovač, G. Dražič, H. Hofmann, *J. Alloys Compd.*, 694 (2017), P.261.
- [23] A. E. Deatsch, B. A. Evans, *J. Magn. Magn. Mater.*, 354 (2014), P.163.
- [24] V. N. Nikiforov, *Russ. Phys. J.*, 50 (2007), P.913.
- [25] M. Szekeres, I.Y. Tóth, E. Illés, A. Hajdú, I. Zupkó, K. Farkas, *Int. J. Mol. Sci.*, 14 (2013), P.14550.
- [26] M. Ma, Y. Wu, J. Zhu, Y. Sun, Y. Zhang, N. Gu, Size dependence of specific power.
- [27] R. Hergt, W. Andrä, CG. d'Ambly, I. Hilger, *IEEE Transactions on Magnetism* 34, 5 (1998), P.3745.
- [28] M. Kallumadil, M. Tada, T. Nakagawa, M. Abe, P. Southern, Q. a. Pankhurst, *J. Magn. Magn. Mater.*, 321(2009), P.1509.
- [29] V. Blanco-Gutierrez, E. Climent-Pascual, R. Saez-Puche, M.J. Torralvo-Fernandez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18 (2016), P.9186.
- [30] H. Ghayour, M. Abdellahi, N. Ozada, S. Jabbrzare, A. Khandan, *J. Phys. Chem. Solids*, (2017).
- [31] A. Ahmad , H. Bae , I. Rhee, S. Hong, *J. Magn. Magn. Mater.*, 447 (2018), P.42.
- [32] P.M.A. Caetano, A.S. Albuquerque, L.E. Fernandez-Outon, W.A.A. Macedo, J.D. Ardisson, *J. Alloys Compd.*, (2018).
- [33] Au. Rashid, A. Ahmed, S.N. Ahmad, S.A. Shaheen, S. Manzoor, *J. Magn. Magn. Mater.*, 347 (2013), P.39.
- [34] P.T. Phong, N.X. Phuc, P.H. Nam, N.V. Chien, D.D. Dung, P.H. Linh, *Condens. Matter.*, 531 (2018), P.30.
- [35] V. Pilati, R.C. Gomes, G. Gomide, P. Coppola, F., G. Silva, F. L. O. Paula, R. Perzynski, G F. Goya, R. Aquino, J. Depeyrot, *J. Phys. Chem., C* 122 (2018), P.30280.

## Conclusion générale et perspectives

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de nanoparticules ferrites spinelles  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) et nous avons étudié leurs propriétés structurales, optiques, diélectriques et magnétiques. Ces matériaux présentent des propriétés intéressantes pour des applications dans la réfrigération magnétique à la température ambiante et en hyperthermie pour le traitement des tumeurs cancéreuses.

L'analyse structurale de l'échantillon  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  calciné à 600, 800, 900 et 1000°C montre que la phase spinelle pure est obtenue pour une température de calcination de 1000°C. La taille des cristallites évolue de 11nm pour l'échantillon non traité à 83nm pour celui calciné à 1000°C. L'analyse des échantillons par microscopie électronique en transmission montre que les nanoparticules sont plus ou moins sphériques et dispersées. Aussi, les spectres de microanalyse *EDS* témoignent la pureté des échantillons et confirment leurs stœchiométries. Les spectres Mössbauer, enregistrés à la température ambiante, ont mis en évidence la présence des ions de fer<sup>3+</sup> et aussi l'augmentation du champ hyperfin moyen  $\langle H_{hyp} \rangle$  en fonction de la température de calcination. Le spectre Mössbauer collecté sous champ magnétique appliqué de l'échantillon calciné à 1000°C a rendu possible la séparation des composantes relatives aux sites A et B et d'évaluer leurs proportions. De ces dernières, nous avons estimé le paramètre d'inversion, soit  $\delta = 0,62$ . Les mesures magnétiques réalisées par *VSM* ont montré l'augmentation de l'aimantation à saturation,  $M_S$ , en fonction de la taille des nanoparticules et la présence d'une couche superficielle de 0,91nm d'épaisseur dans laquelle les spins sont désordonnés.

Les études structurale et physique des échantillons  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) calcinés à 1000°C en fonction de la concentration du zinc,  $x$ , nous ont permis de conclure que l'analyse des spectres de diffraction X témoigne la présence d'une phase spinelle pure pour tous les échantillons. L'affinement Rietveld de ces spectres confirme la phase spinelle de Ni-Zn avec le groupe d'espace *Fd3m*. Le paramètre de maille,  $a$ , déduit de ces spectres évolue linéairement avec la composition de zinc. En appliquant la relation de Scherrer, nous avons conclu que la taille des cristallites évolue de 70 à 130nm pour  $x$  allant de 0 à 1, et que leurs morphologies varient d'une forme plus au moins sphérique et rectangulaire à une forme irrégulière.

Les spectres *IR* réalisés sur ces échantillons ont montré la présence de deux bandes d'absorption relatives à la vibration de la liaison métal-oxygène en site A et B de la phase

spinelle. De leurs côtés, les mesures optiques par *UV-Visible* ont permis l'estimation de la bande interdite,  $E_g$ , traduisant le caractère semi-conducteur de nos échantillons. Un tel comportement a été confirmé à partir de l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la température.

Des mesures par spectrométrie Mössbauer, réalisées à la température ambiante, nous avons montré que les échantillons dont la composition  $x \leq 0,7$  sont magnétiquement ordonnés alors que ceux relatif à  $x \geq 0,8$  sont paramagnétiques. Les valeurs des déplacements isomériques déduits des ajustements des spectres Mössbauer sont caractéristiques d'un état trivalent pour les atomes de fer. Il est à souligner que le champ hyperfin moyen calculé est une fonction décroissante de  $x$ . Par ailleurs, les mesures magnétiques réalisées sous un champ magnétique appliqué ont permis de suivre l'évolution de l'aimantation à saturation,  $M_S$ , en fonction de la composition  $x$  du zinc. Il en ressort que  $M_S$  affiche un maximum pour  $x=0,5$ . De l'évolution thermique de l'aimantation, nous avons pu contrôler la température de Curie  $T_C$ . Cette dernière varie en sens inverse de  $x$ .

Les mesures réalisées sur les échantillons  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $0,4 \leq x \leq 0,7$ ) ont conduit à l'évaluation de leurs pouvoirs magnétocaloriques. Ainsi, les pouvoirs de refroidissement,  $RCP$ , déduits des mesures de variation de l'entropie pour un champ  $\Delta H=2T$  appliqué ont été estimés à 60,60, 112,50, 104,80 et 97,90 J.kg<sup>-1</sup> pour  $x$  allant 0,4 à 0,7. De telles valeurs ne s'éloignent pas beaucoup de celle trouvées pour le gadolinium, le matériau de référence en magnétocalorie ( $RCP=164J.kg^{-1}$  pour un  $\Delta H=2T$ ). Ces résultats nous poussent donc à considérer que les matériaux, objets de notre travail, sont de bons candidats pour la réfrigération magnétique, et en particulier l'échantillon relatif à  $x=0,7$  présentant un  $T_C=350K$ . Dans la même optique, des mesures hyperthermiques ont été réalisées sur les échantillons relatifs à  $x=0, 0,5, 0,7$  et 1, desquelles nous avons conclu que l'échantillon relatif à  $x=0,5$  est un candidat prometteur pour l'hyperthermie. Sa vitesse spécifique d'absorption,  $SAR$ , ainsi que son pouvoir intrinsèque de perte,  $ILP$ , sont respectivement égales à 23W.g<sup>-1</sup> et 0,5nH.m<sup>2</sup>kg<sup>-1</sup>. De telles valeurs sont comparables à celles du matériau prototype  $Fe_3O_4$  (45,0W.g<sup>-1</sup> vs 0,99 nH.m<sup>2</sup>kg<sup>-1</sup>).

Les études menées dans le cadre de ce travail, nous ont permis de caractériser les ferrites spinelles *Ni-Zn* tout en étudiant l'influence de la température de calcination et du taux de substitution du zinc sur leurs propriétés structurales et physiques. Comme applications, nous avons pu conclure que certains de ces échantillons sont de bons candidats pour la réfrigération magnétique à la température ambiante et pour une thérapie par hyperthermie.

## Conclusion générale et perspectives

---

En perspectives, nous projetons étudier plus en détail les propriétés magnéto-caloriques de ces nanoferrites en fonction de la température de calcination et d'optimiser les paramètres qui gouvernent les propriétés hyperthermiques de ces matériaux. Cette optimisation concerne la taille des nanoparticules et la concentration du ferrofluide.