



UNIVERSITE SULTAN MOULAY SLIMANE

Faculté des Sciences et Techniques

Centre d'Études Doctorales : Sciences et Techniques

Formation Doctorale : Mathématiques et Physique

Appliquées

Béni-Mellal



Thèse de doctorat

Présentée par

Ounacer Mohamed

Discipline : Physique

Spécialité : Physique des Matériaux

Synthèse et caractérisation de nanoparticules magnétiques spinelles à base de fer

Soutenue le 25/12/2021 à 10h30 devant le jury composé de :

Président :

Mustapha Ijjaali

Professeur, FST, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Fès

Rapporteur 1 :

Adel Bouajaj

Professeur, ENSA, Université Abdelmalek Essaadi, Tanger

Rapporteur 2 :

Bouchaib Manoun

Professeur, FST, Université Hassan 1^{er}, Settat

Rapporteur 3 :

Ahmed Ihlal

Professeur, FS, Université Ibn Zohr, Agadir

Examineur 1 :

Mohammed Sahlaoui

Professeur, FST, Université Sultan Moulay Slimane, Béni Mellal

Examineur 2 :

Abdelati Razouk

Professeur Habilité, FP, Université Sultan Moulay Slimane, Béni-Mellal

Co-directeur de thèse :

Abdellatif Essoumhi

Professeur Habilité, FP, Université Sultane Moulay Slimane, Béni-Mellal

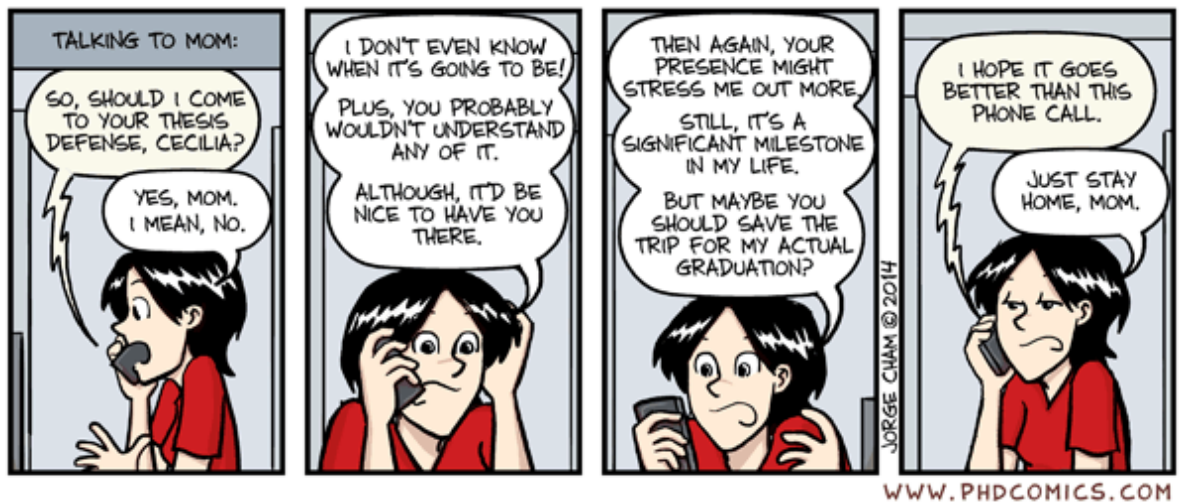
Directeur de thèse :

Mohammed Sajieddine

Professeur, ENSA, Université Sultane Moulay Slimane, Khouribga

Dédecace à :

- A mes Parents, à **ma Mère!**



Quoique j'écrive, je ne saurais vous exprimer l'amour que j'ai pour vous.
Sans votre patience et soutien, je n'aurais jamais pu achever mes études.

- A ma chère Tante **Ounaceur Mimouna**
Pour votre soutien et vos sacrifices.
- A mes Soeurs et Frères
Pour votre soutien et vos encouragements.
Je vous souhaite un avenir plein de succès, de joie et de bonheur.
Que la vie ne puisse jamais nous séparer.
- A mes amis et collègues
Pour les discussions et des bons moments que nous avons eues ensemble.

Remerciements

Remerciements

La thèse est une chose qui nous rend heureux ou malheureux selon les résultats obtenus et qui se termine par faire changer le petit étudiant en jeune chercheur en acquérant diverses compétences. Tout ceci paraît très personnel, mais la thèse ne saurait être achevée sans ceux qui vous aident, ceux qui vous encouragent, ceux qui vous critiquent et ceux qui vous jugent, C'est à ces personnes que j'adresse mes sincères remerciements !

Cette thèse n'aurait pu avoir lieu sans le Professeur **Mohammed Sajieddine**, directeur du Laboratoire de Physiques des Matériaux (*LPM*) et mon directeur de thèse. Je vous remercie chaleureusement, Professeur, pour vos précieux conseils, pour m'avoir confié ce sujet, pour m'avoir laissé la liberté de mener ma thèse et de l'avoir dirigée avec beaucoup d'enthousiasme et d'attention. Encore, je vous exprime ma profonde reconnaissance pour votre disponibilité, votre vif intérêt pour l'avancement de mes travaux, les discussions très intéressantes que nous avons pu avoir et des idées bien aidant dans la préparation de ce travail. A vrai dire, malgré vos occupations comme directeur de l'*Ecole Nationale des Sciences Appliquées de Khouribga*, j'ai pu apprécier au cours de ces années votre esprit critique, votre culture scientifique et vos larges compétences. Merci infiniment !

Je remercie également le Professeur **Abdellatif Essoumhi** mon co-directeur de thèse, pour sa contribution, ses encouragements, ses qualités humaines et le partage scientifique que vous m'avez fait bénéficier.

Un grand merci aux membres du jury qui ont bien voulu consacrer une partie de leur temps pour juger mon travail. Je voudrais tout d'abord remercier les Professeurs **Adel Bouajaj**, **Bouchaïb Manoun** et **Ahmed Ihlal** d'avoir accepté la lourde tâche qu'est celle des rapporteurs pour l'évaluation de mon travail. Merci à Monsieur le Professeur **Mustapha Ijjaali** d'avoir accepté la présidence de mon jury de thèse. Un grand merci également aux Professeurs **Mohammed Sahlaoui** et **Abdelati Razouk**, qui m'ont fait l'honneur de participer à ce jury en tant qu'examineurs.

Je profite de cette occasion pour remercier le Professeur **S.M. Dubiel** de m'avoir accueilli dans son laboratoire à l'*Université AGH des Sciences et Technologies de Cracovie - Pologne*, pour réaliser des mesures par spectrométrie Mössbauer aux très basses températures. Je lui exprime ma profonde gratitude pour sa disponibilité et pour sa grande culture scientifique en spectrométrie Mössbauer, dont il a bien voulu me faire profiter pendant mon stage. De même,

Remerciements

je remercie **Jan Zukrowski** Professeur à la même Université pour son aide et éclaircissement sur l'ajustement des spectres Mössbauer par le logiciel *PMos*.

Mes remerciements s'adressent aussi à nos collaborateurs :

- Professeur **Benilde Costa** de l'*Université de Coïmbra en Portugal* pour des mesures magnétiques par *VSM* et aussi pour des observations morphologiques par *Microscopie Electronique à Balayage*.
- Professeur **Abdeslem Fnidiki** de l'*Université de Rouen en France* pour des mesures magnétiques par *SQUID*.
- Professeurs **Jaafar Ghanbaja** et **Mélanie Emo** de l'*Institut Jean Lamour de l'Université de Lorraine en France* pour des observations microscopiques à haute résolution réalisées par *Microscopie Electronique en Transmission*.

Je saisis, aussi, cette occasion pour remercier tous les Professeurs du *LPM*, en particulier le Professeur **El Hocine Agouriane** pour l'initiation aux affinements des spectres de diffraction des rayons X, pour son aide à la réalisation des mesures Mössbauer et aussi pour ses qualités humaines.

Je tiens à remercier **ma famille**, mes parents (Mina & Salah), mes sœurs (Zhor & Ftéma) et mes frères (Abdellatif & Ali), pour leur soutien, leur patience, leur persistance et leur confiance en moi.

Merci à tous les thésards du laboratoire pour leur soutien de toujours et surtout dans des occasions difficiles.

Pour finir, je remercie du fond de mon cœur mes collègues *Mössbauerists* du *LPM* pour leurs soutiens amicaux et aussi pour l'ambiance qui régnait au sein de notre équipe.

Résumé

Ce travail porte sur la synthèse et la caractérisation de nanoparticules (*NPs*) magnétiques spinelles à savoir la magnétite (*2FO*) et le ferrite de cobalt (*CFO*). Nous avons étudié l'effet du recuit sur la stabilité thermique de nos échantillons et aussi l'influence de la substitution par des ions Mg^{2+} et Al^{3+} sur les propriétés physico-chimiques de *CFO*. Pour sa part, l'échantillon *2FO* a subi deux oxydations, la première a conduit à la formation de la maghémite et ce pour une température de recuit de $250^{\circ}C$ alors que la seconde a conduit à l'hématite après un recuit à $850^{\circ}C$. En revanche, le *CFO* présente une bonne cristallinité pour un recuit, sous l'air, de $850^{\circ}C$. Ainsi, nous avons procédé par la suite à étudier l'effet de la substitution par les deux ions cités auparavant sur *CFO*, soient $Co_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ et $CoAl_xFe_{2-x}O_4$ avec x variant de 0 à 1, et ce pour un recuit de $850^{\circ}C$. L'analyse structurale, par diffraction des rayons X, nous a permis de conclure que la structure de nos échantillons est de type spinelle avec une diminution de la taille des cristallites lorsque x augmente. La forme des *NPs* ainsi que les analyses chimiques ont été réalisées par microscopie électronique. Les courbes magnétiques, mesurées à 300K et aux basses températures, des échantillons magnétite et maghémite montrent que ces matériaux présentent, respectivement, des comportements super-paramagnétique et ferrimagnétique, tandis que pour l'échantillon hématite, il fait apparaître en plus une transition dite transition de *Morin* à 230K. La substitution par l'ion Mg^{2+} et Al^{3+} a affecté le magnétisme du ferrite *CFO*, nous avons ainsi observé une dilution du paramètre magnétique (M_s) qui dépend aussi bien de la nature magnétique du substituant que la taille des cristallites. Un comportement dit *wasp-waist* a été révélé par *CFO* substitué par Mg^{2+} à une température de 5K. Aussi, l'effet de surface dit *spin-canting* et l'effet d'interparticules ont été observés dans nos échantillons. Les spectres Mössbauer, collectés à 300K, de *2FO* et maghémite sont des spectres caractérisant une relaxation superparamagnétique induite par la taille nanométrique de *NPs* (8nm), cette relaxation a été aussi observée pour des spectres de *CFO* fortement substitué $x_{Mg}=x_{Al}=1$. Pour l'échantillon hématite, les mesures Mössbauer ont été réalisées à 300, 80 et 6K, et confirment la présence du phénomène de *Morin*. Par ailleurs, les spectres relatifs aux échantillons *CFO*, substitués par l'ion Mg^{2+} , ont été ajustés par deux sextuplets traduisant l'occupation des sites (A) et [B] de la spinelle par le fer. Quant à la substitution par l'ion Al^{3+} , l'ajustement des spectres est rendu possible par la superposition de plusieurs sextuplets et doublets paramagnétiques, et ce en raison de la diminution du taux des atomes de fer dans le système ferrite-CoAl. De l'ajustement des spectres, nous avons constaté une diminution du champ hyperfin au fur et à mesure que la teneur du substituant (Mg^{2+} et Al^{3+}) augmente. Aussi, les valeurs des déplacements isomériques obtenues sont caractéristiques des ions Fe^{3+} .

Mots clés : Ferrites spinelles, coprécipitation, nanoparticule, *ATD-TG*, diffraction des rayons X, Microscopies électroniques à balayage et en transmission, spectrométrie Mössbauer, Magnétisme, *wasp-waist*, transition de *Morin*, *spin-canting*.

Abstract

This work focuses on the synthesis and characterization of spinel magnetic nanoparticles (*NPs*), namely magnetite (*2FO*) and cobalt ferrite (*CFO*). The effect of annealing on the thermal stability of our samples, and also the influence of substitution by Mg^{2+} and Al^{3+} on the physicochemical properties of *CFO* have been studied. For its part, the *2FO* sample underwent two oxidations, the first led to the formation of maghemite at an annealing temperature of $250^{\circ}C$, while the second led to hematite after annealing at $850^{\circ}C$. In contrast, *CFO* exhibits a good crystallinity for annealing, under air, at $850^{\circ}C$. Thus, we subsequently proceeded to study the effect of the substitution by the two ions mentioned above on *CFO*, with annealing at $850^{\circ}C$, namely $Co_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ and $CoAl_xFe_{2-x}O_4$ with x varying from 0 to 1. The structural analysis allowed us to conclude that the structure of samples is the spinel type showing a decrease in crystallite size versus substituent content. The shape of the *NPs* as well as the chemical analysis were investigated by electron microscopies *TEM* and *SEM*. The magnetic curves of the magnetite and maghemite samples show that these phases exhibit superparamagnetic behavior at 300K, while for the hematite phase; it also shows a *Morin* transition at 230K. Substitution by Mg^{2+} and Al^{3+} ions have been affected the magnetism of the *CFO* ferrite, thus we observed a diminution of the magnetic parameters, which depends on the magnetic nature of the substituent as well as the crystallite size. A so-called *wasp-waist* behavior was revealed by *CFO* substituted by Mg^{2+} ions at 5K. Also, the so-called *spin canting* surface effect and the interparticle effect were observed in the studied samples. The Mössbauer spectra at room temperature of *2FO* and maghemite are characterizing a superparamagnetic relaxation induced by the nanometric size (8nm), this relaxation was also observed for highly substituted *CFO* spectra ($x_{Mg}=x_{Al}=1$). For the hematite phase, Mössbauer measurements were performed at 300, 80 and 6K, and confirm the presence of *Morin's* phenomenon. In addition, the spectra related to Mg^{2+} ion substituted *CFO* samples were fitted by two sextuplets reflecting the iron occupation of spinel (A) and [B] sites. As for the substitution by Al^{3+} ion, the fit of the spectra is made possible by the superposition of several sextuplets and doublets, due to the decrease of iron content in the CoAl-ferrite system. From the fitted spectra, we observed a decrease in the hyperfine field with the increasing of content of both Mg^{2+} and Al^{3+} . Also, the value of the isomeric shift shows only the presence of Fe^{3+} ions.

Keywords: Spinel ferrites, coprecipitation, nanoparticle, *TG-DTA*, X-ray diffraction, Scanning and transmission electron microscopies, Mössbauer spectrometry, ferrimagnetic, *wasp-waist* behavior, *Morin* transition and *spin canting*.

<i>Dédicace</i>	
<i>Remerciement</i>	
<i>Résumé</i>	
<i>Abstract</i>	
<i>Tables des matières</i>	
<i>Liste des Figures</i>	
<i>Liste des tableaux</i>	
<i>Introduction générale</i>	1
<u>Chapitre I : Rappel bibliographique sur les ferrites spinelles</u>	
I. Magnétisme	5
I.1. Electron et magnétisme.....	5
I.2. Différentes classes de matériaux magnétiques.....	6
I.2.1. Matériau diamagnétique.....	6
I.2.2. Matériau paramagnétique.....	6
I.2.3. Matériaux ferromagnétiques, antiferromagnétiques et ferrimagnétiques.....	6
I.3. Aimantation et cycle d’hystérésis.....	8
I.3.1. Courbe de la première aimantation.....	8
I.3.2. Cycle d’hystérésis.....	8
I.4. Champ coercitif (ou coercivité).....	9
I.5. Anisotropie magnétique.....	10
I.5.1. Anisotropie magnétocristalline.....	10
I.5.2. Anisotropie magnétoélastique (ou de forme).....	11
I.5.3. Anisotropie de surface.....	11
II. Matériaux de type ferrite.....	11
II.1. Ferrites hexagonaux (ou hexaferrites).....	12
II.2. Ferrites grenats.....	12
II.3. Ferrites spinelles.....	12
II.3.1. Ferrites spinelles normales.....	13
II.3.2. Ferrites spinelles inverses.....	14
II.3.3. Ferrites spinelles mixtes.....	14
III. Magnétisme de ferrites spinelles.....	15
III.1. Couplage super-échange.....	15
III.2. Moment magnétique à saturation de ferrites spinelles.....	16
IV. Effet de la réduction de la taille : comportement monodomaine et superparamagnétisme..	17
IV.1. Comportement monodomaine.....	17
IV.2. Superparamagnétisme.....	18
V. Méthodes de synthèse de nano-ferrites spinelles.....	21
V.1. Elaboration selon l’approche ‘ <i>Top-down</i> ’.....	21
V.1.1. La méthode mécanosynthèse.....	22
V.1.2. La méthode céramique.....	22
V.2. Synthèse par approche ‘ <i>Bottom-up</i> ’.....	23
V.2.1. La méthode de coprécipitation.....	23
V.2.2. La méthode sol-gel.....	24
V.2.3. La méthode sol-gel autocombustion.....	24
VI. Etudes bibliographiques rapportées dans la littérature sur magnétite et Co-ferrite.....	25
VI.1. Influence de la méthode et conditions de préparation.....	25
VI.1.1. Magnétite.....	25
VI.1.2. Ferrite de cobalt.....	28
VI.2. Paramètres influençant les propriétés structurale et magnétique des ferrites spinelles	31

VI.2.1. Effet de la température de recuit.....	31
VI.2.2. Influence de la substitution sur les propriétés de CoFe_2O_4	32
<u>Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques de caractérisation</u>	
I. Préparation d'échantillons.....	39
I.1. Méthode de coprécipitation.....	39
I.2. Synthèse des nanoparticules Fe_3O_4 et CoFe_2O_4	40
I.3. Synthèse de CoFe_2O_4 substitués par Mg^{2+} et Al^{3+}	40
I.4. Démarche suivie pour la préparation des échantillons.....	41
I.5. Recuit des échantillons synthétisés.....	43
II. Techniques de caractérisation.....	44
II.1. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie.....	44
II.1.1. Principe.....	44
II.1.2. Description de l'appareillage.....	44
II.2. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	45
II.2.1. Principe.....	45
II.2.2. Appareillage et informations issues de la mesure.....	46
II.2.3. Affinement par méthode <i>Rietveld</i>	48
II.3. Microscopie électronique en transmission et microscopie électronique à balayage....	49
II.3.1. Microscopie électronique en transmission.....	49
II.3.1.1. Principe de fonctionnement.....	49
II.3.1.2. Différents modes d'utilisation du <i>MET</i>	50
II.3.1.3. Appareillages utilisés pour l'observation.....	52
II.3.2. Microscopie électronique à balayage.....	52
II.3.2.1. Principe de fonctionnement.....	52
II.3.2.2. Appareillage du <i>MEB</i> utilisé.....	54
II.4. Techniques de mesures magnétiques.....	54
II.4.1. Magnétomètre à échantillon vibrant.....	54
II.4.1.1. Principe de <i>VSM</i>	54
II.4.1.2. Appareillage <i>VSM</i>	55
II.4.2. Magnétomètre à <i>SQUID</i>	56
II.4.2.1. Principe.....	56
II.4.2.2. Appareillage de magnétomètre à <i>SQUID</i>	57
II.5. Spectrométrie Mössbauer.....	57
II.5.1. Définition et principe.....	57
II.5.2. Effet Mössbauer.....	58
II.5.3. Interactions hyperfines.....	58
II.5.4. Intensités relatives.....	61
II.5.5. Acquisition des spectres Mössbauer.....	61
II.5.5.1. Enregistrement des spectres Mössbauer.....	63
II.5.5.2. Etalonnage du spectromètre Mössbauer.....	63
II.5.5.3. Ajustement des spectres Mössbauer.....	64
<u>Chapitre III : Etude structurale, morphologique, magnétique et hyperfines de nanoparticules d'oxydes de fer</u>	
I. Etude thermique par <i>ATD-TG</i>	67
II. Caractérisation structurale et morphologique.....	69
II.1. Résultats <i>DRX</i>	69
II.1.1. Evolution en fonction de la température de recuit des spectres <i>DRX</i>	69
II.1.2. Indexation des spectres <i>DRX</i>	69
II.1.3. Affinement des spectres <i>RX</i> de la magnétite, la maghémite et l'hématite.....	71
II.1.4. Estimation de la taille moyenne des cristallites.....	74

Table des matières

II.2. Investigation par la microscopie électronique.....	75
II.2.1. Analyse par <i>MET</i>	75
II.2.1.1. Observations.....	75
II.2.1.2. Analyse élémentaire par <i>EDS</i>	77
II.2.2. Analyse par <i>MEB</i>	78
II.3. Mesures magnétiques par <i>VSM</i>	78
II.3.1. Dépendance de l'aimantation avec la température.....	78
II.3.2. Evolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué.....	82
II.3.2.1. Cycles d'hystérésis magnétiques des phases magnétite et maghémite.....	82
II.3.2.2. Cycles d'hystérésis de l'hématite.....	84
II.4. Caractérisation par la spectrométrie Mössbauer.....	86
II.4.1. Spectres Mössbauer de la magnétite et maghémite.....	86
II.4.2. Spectres Mössbauer de l'hématite.....	88
Chapitre IV : Etude de ferrite spinelle de cobalt : effets du recuit et de la substitution par les ions Mg^{2+}	
I. Ferrites spinelles de cobalt non-substitués.....	93
I.1. Analyse différentielle thermique et thermogravimétrie.....	93
I.2. Caractérisation structurale.....	94
I.2.1. Etude de $CoFe_2O_4$ par la diffraction des rayons X.....	94
I.2.2. Microscopie électronique.....	95
I.2.2.1. Investigations par <i>MET</i>	95
I.2.2.2. Analyse par <i>MEB</i>	98
I.3. Mesures magnétiques par magnétomètre à <i>SQUID</i>	98
I.3.1. Dépendance de l'aimantation en fonction de température.....	98
I.3.2. Cycles d'hystérésis magnétiques, $M(H)$	100
I.4. Spectrométrie Mössbauer à 300K.....	101
II. Etude de la substitution de $CoFe_2O_4$ par introduction de l'élément magnésium.....	102
II.1. Analyse différentielle thermique et thermogravimétrie.....	102
II.2. Caractérisation par la <i>DRX</i>	103
II.3. Observation par microscopie électronique en transmission.....	107
II.4. Mesures magnétiques.....	108
II.4.1. Dépendance de l'aimantation en température.....	109
II.4.2. Dépendance de l'aimantation en champ.....	110
II.5. Etude par spectrométrie Mössbauer.....	113
II.5.1. Spectres Mössbauer à 300K.....	113
II.5.2. Spectres Mössbauer enregistrés aux basses températures.....	116
Chapitre V : Influence de la substitution des ions Al^{3+} sur les propriétés de ferrites spinelles de cobalt	
I. Caractérisation par la <i>DRX</i>	121
II. Caractérisation par microscopie électronique.....	124
II.1. Analyse par <i>MET</i>	124
II.2. Observations par <i>MEB</i>	128
III. Mesures magnétiques par <i>VSM</i>	130
III.1. Dépendance de l'aimantation en température.....	130
III.2. Dépendance de l'aimantation en champ.....	132
IV. Etude Mössbauer.....	134
Conclusion générale et perspectives	139
Références	143

Liste des Figures

Liste des Figures

Chapitre I

- Figure I-1 :** Différents comportements magnétiques des matériaux ; paramagnétique (a), 7
ferromagnétique (b), antiferromagnétique(c) et ferrimagnétique (d).
- Figure I-2 :** Courbe relative à la première aimantation (a) ; cycle d'hystérésis d'un matériau 8
ferromagnétique ou ferrimagnétique, en-dessous de T_C (b).
- Figure I-3 :** Représentation schématique des cycles d'hystérésis pour des matériaux 9
ferromagnétiques doux (a) et durs (b).
- Figure I-4 :** Différentes axes d'aimantation possibles dans un cristal de symétrie cubique à faces 10
centrées. Dans cet exemple l'axe facile est la direction $\langle 111 \rangle$, alors que la direction $\langle 100 \rangle$ est l'axe difficile.
- Figure I-5.** Représentation schématique d'une structure spinelle (a) ; exemple d'une FS de cobalt 13
(Me=Co) (b).
- Figure I-6 :** Schéma représentant le super-échange (a) ; angles entre les différentes paires d'ions 15
dans la spinelle (b). Atomes A sont en (A) et atomes B sont en [B].
- Figure I-7 :** Moment théorique et expérimental de la magnétite, la maghémite, le ferrite de Mn et le 17
ferrite de Co.
- Figure I-8 :** Taille maximale de quelques nanoparticules monodomaine et superparamagnétisme 18
pour différents composés.
- Figure I-9 :** Nanoparticule de moment magnétique (μ) présentant une anisotropie uniaxiale (a) ; 19
représentation de son énergie en fonction de θ pour un champ magnétique appliqué nul ($H=0$ kOe) (b).
- Figure I-10 :** Représentation du profil ZFC/FC pour une nanoparticule magnétique (a) ; 20
comportement superparamagnétique des nanoparticules en présence d'un champ magnétique appliqué (b).
- Figure I-11 :** Comparaison entre les différentes méthodes (physique, chimique et biologique) utilisées 21
pour la préparation des nanoferrites spinelles.
- Figure I-12 :** Spectres de DRX de la magnétite calcinée sous vide à 200 (a), 250 (b), 300 (c), 400°C 26
(d) (A) ; spectres de DRX de la magnétite obtenue par un recuit sous vide (a), la magnétite calcinée à l'air à 300°C (b), la magnétite traitée à 500°C (c) et la magnétite calcinée à 900°C (d) (B).
- Figure I-13 :** Image MET de nanoparticules magnétiques obtenues par la méthode de coprécipitation 27
où on voit bien les formes ; nanosphères (avec 0gramme de SDS) (a), nanoaiguilles (0,4g de SDS) (b) et nanocubes (0,8g de SDS) (c).
- Figure I-14 :** Courbes ZFC/FC mesurées sous un champ de 100Oe, pour la magnétite (a) et la 28
maghémite (b).
- Figure I-15 :** Courbes $M(H)$ de ; Co-ferrite brut mesuré à 10K (a) et Co-ferrite calcinés et mesurée à 31
300K (b).
- Figure I-16 :** Spectres DRX (a) et spectres Mössbauer sur ^{57}Fe (b) de CoFe_2O_4 recuit à différentes 32
températures.
- Figure I-17 :** Mesures à 300K de M_s et H_C (a) et spectres Mössbauer (b) du Co-ferrite substitué par 34
différentes compositions (x) de l'ion Mg.
- Figure I-18 :** Spectres Mössbauer sur ^{57}Fe obtenus pour le système $\text{CoAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ à 300K. 35
- #### Chapitre II
- Figure II-1 :** Taux d'utilisation de la méthode de coprécipitation depuis l'année 1970 jusqu'à 2020 39
(selon *Scopus*).
- Figure II-2 :** Four *Nabertherm B180* (a) et schéma représentative du programme relatif à son réglage 43
(b).
- Figure II-3 :** Représentation de l'appareil en configuration d'ATD-TG couplées (a). Photographie de 45
l'appareil ATD-TG couplées utilisée pour nos mesures (b).
- Figure II-4 :** Photo du diffractomètre utilisé (a), agrandissement de la partie source, échantillon et 47
détecteur (b), schéma de principe de l'appareil RX (c) et FWHM d'une raie de diffraction (d).
- Figure II-5 :** Représentation schématique d'une colonne de MET. 50
- Figure II-6 :** Imagerie en mode ; champ clair (a) et champ sombre (b). Les images *champ clair* (a') 51
et *champ sombre* (b') de l'un de nos échantillons.
- Figure II-7 :** Photographies des METs utilisés ; celui du CNRST-UATRS (Rabat) (a) et celui du CC- 52
3M de l'Institut Jean-Lamour (Nancy) (b).

Liste des Figures

Figure II-8 :	Schéma de principe du <i>MEB</i> (a) ; photographie de l'équipement utilisé du Centre de Physique de l'Université de Coimbra (<i>CFisUC</i>) (b).	53
Figure II-9 :	Diverses émissions d'un échantillon en réponse à une excitation par un faisceau d'électrons.	53
Figure II-10 :	Configuration schématique de l'équipement <i>VSM</i> .	55
Figure II-11 :	Dispositif <i>PPMS-Dynacool Quantum Design</i> installé au <i>CFisUC</i> .	56
Figure II-12 :	Schéma de principe d'un magnétomètre à <i>SQUID</i> .	57
Figure II-13 :	Principe de la résonance entre un émetteur et un absorbeur : analogie avec la résonance acoustique (a) et résonance nucléaire (b).	58
Figure II-14 :	Niveaux d'énergie nucléaire du noyau ^{57}Fe et spectres Mössbauer en fonction des interactions hyperfines présentes : déplacement isométrique (a), interaction quadripolaire (b) et interaction magnétique (c).	60
Figure II-15 :	Cartographie δ -valence du fer.	60
Figure II-16 :	Schéma de principe du spectromètre Mössbauer.	62
Figure II-17 :	Schéma de peuplement de l'état excité $I=3/2$ du ^{57}Fe à partir de ^{57}Co instable.	62
Figure II-18 :	Dispositif expérimental de la spectroscopie Mössbauer.	63
Figure II-19 :	Spectre Mössbauer non-replié (a) ; spectre Mössbauer expérimental replié (<i>Exp</i>) et spectre ajusté (ou calculé, <i>Cal</i>) d'une feuille de Fe- α (b).	64
Chapitre III		
Figure III-1 :	Analyse thermique par <i>ATD-TG</i> réalisée sur l'échantillon brut.	68
Figure III-2 :	Spectres de diffraction des rayons X relatifs aux échantillons ; brut (a) et calcinés 250 (b), 450 (c), 650 (d) et 850°C (e).	70
Figure III-3 :	Spectre <i>RX</i> de la phase hématite ajusté par la méthode <i>Rietveld</i> .	72
Figure III-4 :	Images <i>MET</i> et distribution de taille des grains de la maghémite (a,d) et l'hématite (b,e) ; grossissement de quelques grains de l'hématite (c).	76
Figure III-5 :	Analyse élémentaire, obtenue par <i>EDS</i> couplé au <i>MET</i> , sur les phases maghémite (a) et hématite (b).	78
Figure III-6 :	Images <i>MEB</i> des poudres ; magnétite (a), maghémite (b) et hématite (c).	79
Figure III-7 :	Courbes <i>ZFC/FC</i> de la magnétite (a) et la maghémite (b).	80
Figure III-8 :	Courbes <i>ZFC/FC</i> correspondantes à la phase hématite.	81
Figure III-9 :	Détermination de la température de <i>Morin</i> , T_M .	82
Figure III-10 :	Courbes $M(H)$ de la magnétite (a) et de la maghémite (b), collectées à différentes températures de mesures.	83
Figure III-11 :	Variation de M_s en fonction de la température de mesure, T_m , pour la magnétite et maghémite.	83
Figure III-12 :	Cycles d'hystérésis relatifs à la phase hématite collectés à 300 et 240K (a) et 1,8 et 100K (b).	84
Figure III-13 :	Spectres Mössbauer expérimentaux ainsi que leurs ajustements ; de la magnétite (a,a') et de la maghémite (b,b') à 300K.	86
Figure III-14 :	Distribution de champ hyperfin typique, $P(H_{hyp})$, de la phase Fe_3O_4 mesurée à 300K.	88
Figure III-15 :	Spectres Mössbauer de l'hématite collectés à 300 (a), 80 (b) et 6K (c).	90
Figure III-16 :	Dépendance du champ hyperfin moyen, à 300K, en fonction de la température de recuit.	90
Chapitre IV		
Figure IV-1 :	Courbe de l' <i>ATD-TG</i> relative à l'échantillon CoFe_2O_4 brut.	94
Figure IV-2 :	Spectres <i>DRX</i> de ferrite spinelle de cobalt ; brut (a) et calciné à 850°C (b).	95
Figure IV-3 :	Images <i>MET</i> dans deux échelles d'observation 200nm (a) et 100nm (b). Cliché de diffraction électronique (c).	96
Figure IV-4 :	Ensemble de grains analysés (a) et spectre <i>EDS</i> du grain (006) (b).	97
Figure IV-5 :	Image <i>MEB</i> (a) ainsi que le spectre relatif à la microanalyse X (b) de l'échantillon CoFe_2O_4 calciné à 850°C.	98
Figure IV-6 :	Courbes <i>ZFC/FC</i> de ferrite cobalt calciné à 850°C.	99
Figure IV-7 :	Cycles d'hystérésis de CoFe_2O_4 enregistrés à 5 et 300K (a) ; agrandissement de la courbe $M(H)$ dans l'intervalle restreint [-1,1] kOe (b).	101
Figure IV-8 :	Spectre Mössbauer sur ^{57}Fe de ferrite spinelle de cobalt mesuré à 300K.	101
Figure IV-9 :	Courbes <i>ATD-TG</i> correspondantes à $\text{Co}_{0,4}\text{Mg}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ brut.	103
Figure IV-10 :	Spectres <i>DRX</i> de $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinés à 850°C, $x=0$ (a), 0,2 (b), 0,4 (c), 0,6 (d), 0,8 (e) et 1 (f).	104
Figure IV-11 :	Affinement <i>Rietveld</i> établi sur le spectre expérimental pour $x=0$.	104
Figure IV-12 :	Variation de la taille moyenne, D_{DRX} , et du paramètre de maille, a , du système CoMg -ferrite en fonction de la teneur, x , en Mg.	105

Liste des Figures

Figure IV-13 :	Images MET et distributions de la taille des grains, respectivement, pour $x=0$ (a,b), $x=0,4$ (a',b') et $x=1$ (a'',b'').	108
Figure IV-14 :	Analyse qualitative et quantitative obtenues par EDS effectuée sur les échantillons relatifs à $x=0$ (a), 0,4 (b) et 1 (c).	109
Figure IV-15 :	Courbes ZFC/FC de $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ où $x=0$ (a), 0,2 (b), 0,4 (c), 0,6 (d), 0,8 (e) et 1 (f).	110
Figure IV-16 :	Cycles d'hystérésis de $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ avec $x=0$ (a), 0,2 (b), 0,4 (c), 0,6 (d), 0,8 (e) et 1 (f) mesurés à 5K.	110
Figure IV-17 :	Cycles d'hystérésis mesurés à 300K pour les échantillons $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ avec $x=0$ (a), 0,2 (b), 0,4 (c), 0,8 (d) et 1 (e).	111
Figure IV-18 :	Ajustement des données expérimentales pour $x=1$ selon LAS (a) et évolution de l'aimantation à saturation en fonction de la teneur, x , de Mg (b).	113
Figure IV-19 :	Spectres Mössbauer sur ^{57}Fe , enregistrés à 300K, pour des échantillons $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ avec $x=0$ (a), 0,2 (b), 0,4 (c), 0,6 (d), 0,8 (e) et 1 (f).	114
Figure IV-20 :	Evolution, en fonction de x , du champ hyperfin, H_{hyp} , calculés pour les sites (A) et [B].	115
Figure IV-21 :	Spectres Mössbauer ^{57}Fe de CoFe_2O_4 et MgFe_2O_4 enregistrés à 6K (a,b) et 80K (c,d).	117
Figure IV-22 :	Représentation schématique des plus-proches-voisins de Fe^{3+} localisés dans le site-(A) (a) et dans le site-[B] (b).	117
Chapitre V		
Figure V-1 :	Spectres de DRX de $\text{CoAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ avec $x=0$ (a), 0,2 (b), 0,4 (c), 0,6 (d), 0,8 (e) et 1 (f).	122
Figure V-2 :	Positions de la raie 311 pour chaque spectre RX ; $x=0$ (a), 0,2 (b), 0,4 (c), 0,6 (d), 0,8 (e) et 1 (f) (A). Dépendance du paramètre de maille, a , en teneur d'Al (B).	123
Figure V-3 :	Représentation de l'ajustement du pic 311 pour $x=0$ (a). Variation de la taille des cristallites, D_{DRX} , avec la teneur en aluminium (b).	125
Figure V-4 :	Images MET relatives aux spinelles $\text{CoAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ avec $x=0$ (a), 0,2 (b), 0,4 (c), 0,6 (d), 0,8 (e) et 1 (f). Clichés de diffraction électronique correspondant à $x=0$ (g), 0,4 (h) et 0,8 (i). Les annotations à droite des clichés (g-i) indiquent les plans (hkl).	126
Figure V-5 :	Spectres EDS obtenus des analyses STEM relatives aux $\text{CoAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ avec taux d'Al $x=0,2$ et 1.	127
Figure V-6 :	Images obtenues par MEB pour le ferrite $\text{CoAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$; $x=0$ (a), 0,2 (b), 0,4 (c), 0,6 (d), 0,8 (e) et 1 (f).	128
Figure V-7 :	Spectres de microanalyses X obtenus à partir de l'analyse des échantillons $\text{CoAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0$ (a), 0,2 (b), 0,4 (c), 0,6 (d), 0,8 (e) et 1 (f)) par MEB ; le pic symbolisé par (*) correspond à la détection de l'élément Al.	129
Figure V-8 :	Cartographie de la distribution des éléments (Co (cyan), Al (vert), Fe (Bleu) et O (rouge)) relatifs à l'échantillon $\text{CoAl}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$.	129
Figure V-9 :	Courbes de $M(T)$ de système $\text{CoAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ avec $x=0$ (a), 0,2 (b), 0,4 (c), 0,6 (d), 0,8 (e) et 1 (f).	130
Figure V-10 :	Cycles d'hystérésis magnétiques recueillis à 4 et 300K du système $\text{CoAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$; $x=0$ (a), 0,2 (b), 0,4 (c), 0,6 (d), 0,8 (e) et 1 (f).	131
Figure V-11 :	Influence de la substitution par Al sur H_C (a), et M_r (b), à 4 et 300K de système ferrite CoAl.	132
Figure V-12 :	Ajustement selon LAS établi sur l'échantillon relatif à $x=1$ (a). Variation de M_s en fonction de la teneur d'Al à 4 et 300K (b).	133
Figure V-13 :	Spectres Mössbauer ^{57}Fe de $\text{CoAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ enregistrés à 300K ; $x=0$ (a), 0,2 (b), 0,4 (c), 0,6 (d), 0,8 (e) et 1 (f).	135
Figure V-14 :	Evolution du champ hyperfin moyen, $\langle H_{hyp} \rangle$, en fonction de la teneur en Al.	137

Liste des Tableaux

Liste des Tableaux

Chapitre I

Tableau I-1 : Méthode de synthèse (M_{Syn}), paramètre de maille (a), distribution cationique (D_{Cat}) et degré d'inversion (t) de certaines ferrites. 14

Tableau I-2 : Moment magnétique de spin des cations Fe, Co, Ni et Mn à 0K. 17

Chapitre II :

Tableau II-1 : Réactifs utilisés pour la synthèse par coprécipitation. 40

Tableau II-2 : Quelques exemples de fichiers standards JCPDS. 47

Chapitre III

Tableau III-1 : Positions des raies pour les spectres relatifs à l'échantillon brut et calciné à 250°C. 69

Tableau III-2 : Valeurs des paramètres structuraux ainsi que les facteurs de fiabilité issus de l'affinement par la méthode *Rietveld* des trois phases. 74

Tableau III-3 : Atomes, positions de *Wyckoff* (Pos. Wyck.), positions des atomes (x , y et z) et occupation atomique (Occ.). 75

Tableau III-4 : Analyse quantitative de la maghémite et l'hématite. 77

Tableau III-5 : Paramètres magnétiques (M_s , H_C et M_r) des phases magnétite et maghémite mesurées à différentes températures. 85

Tableau III-6 : Paramètres hyperfines, à 300K, déduits des calculs des spectres Mössbauer relatifs aux phases magnétite et maghémite. 87

Tableau III-7 : Paramètres hyperfines déduits des ajustements des spectres Mössbauer relatif à l'hématite collectés à 300, 80, 6K. (Γ désigne la largeur à mi-hauteur). 89

Chapitre IV

Tableau IV-1 : Distances inter-réticulaires obtenues par diffraction des rayons X et par diffraction des électrons. 96

Tableau IV-2 : Pourcentages atomiques relevées de l'analyse indiquée sur **Figure IV-4 (a)**. 97

Tableau IV-3 : Paramètres magnétiques du ferrite de cobalt collectés à 5 et 300K. 100

Tableau IV-4 : Paramètres hyperfins déduits de l'ajustement du spectre de CoFe_2O_4 . 102

Tableau IV-5 : Paramètres structuraux, facteurs de fiabilité, positions atomiques et leurs occupations relatifs à l'échantillon $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. 106

Tableau IV-6 : Rayons ioniques des ions de système $\text{CoMg-Fe}_2\text{O}_4$. 107

Tableau IV-7 : Paramètres magnétiques, obtenus à 5K, du système $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. 112

Tableau IV-8 : Paramètres hyperfins déduits des calculs des spectres Mössbauer de $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ collectés à 300K. 116

Tableau IV-9 : Paramètres hyperfins déduits des calculs des spectres de CoFe_2O_4 et MgFe_2O_4 enregistrés à $T_m=6$ et 80K. 118

Chapitre V

Tableau V-1 : Paramètres structuraux de $\text{CoAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ tels que le paramètre de maille a , le volume V , la densité volumique ρ_{RX} , la taille des cristallites D_{DRX} et la taille des nanoparticules G_{MET} . 122

Tableau V-2 : Distances inter-réticulaires, d_{DRX} , obtenues à partir des spectres *DRX* et celles déduites des clichés de diffraction des électrons (d_{DE}). 125

Tableau V-3 : Compositions chimiques déduites des analyses *MET* et *MEB* de $\text{CoAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$. 127

Tableau V-4 : Paramètres magnétiques à savoir l'aimantation à M_s , le moment magnétique expérimental μ^{exp} , l'aimantation rémanente M_r , M_r/M_s et le champ coercitif H_C déterminés à partir des cycles d'hystérésis collectés à 4 et 300K pour toutes les teneurs en Al. 132

Tableau V-5 : Paramètres hyperfins déduits du calcul des spectres Mössbauer enregistrés à 300K. 136

Introduction générale

De nos jours, les nanotechnologies concernent de nombreux domaines technologiques en relation avec la taille nanométrique des structures. Elle constitue une propriété majeure dans la recherche des nanomatériaux tant pour des études fondamentales que pour des applications industrielles. La notion de nanomatériau (dans notre cas nanoparticules), qui d'après terminologie pré-normative telle que *ISO/TS 277687*, est défini comme un domaine de matériaux dont les dimensions peuvent aller de 1 à 100nm et les nano-objets sont définis en tant que des matériaux d'une, de deux ou de trois dimensions tout en restant dans le domaine nanométrique [1].

En effet, nous confrontons une vaste gamme d'exploitations potentielles des matériaux nanométriques ayant diverses formes, à savoir les nano-couches ou couches minces, les nanofibres, et les nanoparticules, et ce pour un grand nombre d'applications physiques, physicochimiques, pharmaceutiques, Il est à souligner que la réduction de la taille de ces nanomatériaux induit des changements dans les propriétés physiques et/ou chimiques et ce est lié principalement à deux facteurs à savoir le rapport surface-volume, facteur très primordiale ainsi que l'effet de confinement quantique [2], [3].

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés aux nanoparticules de structure spinelle et dont l'élément principale est le fer à savoir les ferrite MeFe_2O_4 où $\text{Me}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Cu}$, etc. Ainsi, les ferrites spinelles possèdent déjà plusieurs domaines d'utilisations qui découlent de leurs propriétés magnétiques intéressantes, de leur faible coût de fabrication par rapport aux matériaux magnétiques à base de métaux très coûteux. Parmi les applications les plus marquantes, nous trouvons les ferrofluides, l'hyperthermie magnétique, les agents de contraste pour le diagnostic par imagerie par résonance magnétique, l'enregistrement magnétique, les dispositifs de micro-ondes, la réfrigération magnétique, le traitement des eaux usées, les capteurs à effet magnétostriction, la batterie Li-ion, etc [4]–[9]. Ces applications sont intimement dépendantes de la composition chimique des ferrites, de la forme des grains ainsi que de leurs tailles, qui peuvent conduire à des propriétés physico-chimiques différents comme l'apparition du comportement superparamagnétique des nanoparticules dans le cas des poudres. Par rapport aux applications de ferrites spinelles, tout récemment une nouvelle application de leurs utilisations comme matériaux pour la catalytique en présence de gaz réducteurs dont nous citons entre autres le monoxyde de carbone et le méthane [10]–[12]. De ce fait, ils peuvent servir pour des applications comme capteurs de gaz réducteurs.

Dans ce mémoire de thèse essentiellement expérimental, nous nous intéressons, en particulier, à l'étude de la magnétite et le ferrite spinelle de cobalt. D'après la bibliographie, différentes équipes de recherches ont contribué par leurs travaux de recherche à l'étude des ferrites tout en s'intéressant à l'effet de la méthode de synthèse, l'effet du recuit ou la composition chimique et ce afin de comprendre au mieux les mécanismes qui gouvernent leurs propriétés physique sachant que la magnétite (Fe_3O_4), le ferrite de cobalt (CoFe_2O_4) et le ferrite de magnésium (MgFe_2O_4) sont de bons candidats pour des applications dans le domaine de l'hyperthermie magnétique. Ainsi, nous avons choisi d'étudier l'influence de la composition chimique sur le ferrite de cobalt tout en étudiant, dans le cas de cette dernière, l'effet de la substitution par l'ion Mg^{2+} et par l'ion Al^{3+} .

Pour ce faire, la production de nos échantillons a été réalisée par la technique de coprécipitation, une méthode chimique permettant la synthèse de produits homogènes et de tailles nanométriques dans un milieu alcalin (habituellement hydroxyde de sodium) et générant par conséquent des produits cristallisés très intéressants pour être utilisés dans diverses applications.

Le but donc de notre travail pour ces poudres nanométriques est la caractérisation structurale, magnétique et hyperfine et ce en utilisant un ensemble de techniques de caractérisation complémentaires.

Ce document sera organisé en cinq chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous faisons un bref rappel sur le magnétisme atomique et des nanoparticules, une description des ferrites spinelles et nous présentons une étude bibliographique où ils seront exposés les résultats les plus marquants obtenus sur les ferrites que nous étudions.
- Le second chapitre s'attache d'une part à la synthèse de nos échantillons et d'autre part à une présentation et un rappel des principes de fonctionnement de l'ensemble des techniques expérimentales que nous avons utilisé pour investiguer les échantillons synthétisés.
- Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'effet de la calcination de la magnétite et ce à différentes températures, à une description des résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations.

- Le quatrième chapitre consiste en une étude du Co-ferrite ainsi que sa substitution par un élément diamagnétique divalent (Mg^{2+}). Ici l'ion Mg^{2+} est inséré dans la matrice cobalt, $Co_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$). On s'intéresse dans ce cas à l'effet de la composition et de ce qu'elle peut induire comme changement dans les propriétés magnétiques sur les échantillons étudiés.
- Le dernier chapitre est consacré à l'effet de la substitution par un élément diamagnétique trivalent (Al^{3+}) qui remplacera les atomes de fer dans la structure spinelle étudiée, soit $CoAl_xFe_{2-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$).

Enfin, le manuscrit se termine par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus ainsi que les perspectives envisagées pour la poursuite de ce travail.

**Chapitre I : Rappel bibliographique sur les ferrites
spinelles**

Introduction

Ce chapitre présente une synthèse bibliographique dans laquelle nous présentons, dans premier temps, un rappel sur les caractéristiques des matériaux magnétiques ainsi qu'une généralité sur les ferrites tout en nous intéressons aux ferrites spinelles connus sous le nom de MeFe_2O_4 avec Me est un ion métallique divalent. Par ailleurs, nous décrivons le comportement monodomaine ainsi que celui superparamagnétique qui sont liés à la réduction de la taille des nanoparticules magnétiques. Ensuite, nous évoquons les différentes techniques de synthèse des nano-ferrites spinelles. Enfin, nous établissons une étude bibliographique sur la magnétite (Fe_3O_4) et les ferrites de cobalt (CoFe_2O_4) tout en donnant plus détail sur les résultats les plus marquants obtenus pour ces ferrites. Aussi, une présentation de l'intérêt et des objectifs et applications des ferrites Fe_3O_4 et CoFe_2O_4 seront décrits.

I. Magnétisme

I.1. Electron et magnétisme

Le comportement magnétique d'un matériau trouve son origine dans la nature de l'atome ou l'ion, qui le constitue, *i.e.* s'il présente un moment magnétique ou non. En effet, le moment magnétique d'un atome résulte de la contribution de ses couches électroniques incomplètes dites aussi couches de valences ($3d$ et $4f$, respectivement pour les métaux de transitions et ceux de terres rares), il s'exprime en magnéton de *Bohr* (μ_B).

La contribution des électrons explique pratiquement toutes les propriétés magnétiques de la matière, car l'électron est une charge électrique en mouvement, qui induit par conséquent un champ magnétique. Ainsi, l'électron est principalement caractérisé par deux mouvements, un mouvement autour du noyau défini d'une part le moment cinétique orbital (μ_L) et d'autre part l'électron tourne autour de lui-même conduisant au moment cinétique de spin (μ_S). Ces moments cinétiques donnent lieu au moment magnétique atomique, et par conséquence, le moment magnétique total d'un matériau n'est autre que la somme vectorielle de tous ses moments magnétiques atomiques. La distribution spatiale des moments magnétiques est liée à l'aimantation (M) du matériau magnétique. En outre, les propriétés magnétiques d'un matériau ne sont pas uniquement caractérisées par l'ordre de grandeur et le signe de M , mais aussi par la réponse de M à l'excitation du champ magnétique (H), où la susceptibilité magnétique (χ) représente cette réponse comme l'exprime l'**Equation I.1** [13].

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \tag{I.1}$$

De ce fait, selon la valeur de χ , les substances ont été classées en différentes catégories à savoir les matériaux diamagnétiques, les matériaux paramagnétiques, les matériaux ferromagnétiques, les matériaux antiferromagnétiques et les matériaux ferrimagnétiques.

I.2. Différentes classes de matériaux magnétiques

I.2.1. Matériau diamagnétique

Ce matériau est composé d'atomes qui ne comportent aucun moment magnétique permanent ($0\mu_B$), parmi ces atomes on trouve ceux de l'aluminium, le chrome, le magnésium, le zinc, etc. Aussi, le manque de moment magnétique permanent explique l'absence de l'aimantation de la substance diamagnétique. L'origine de ce comportement provient de la déformation des orbites électroniques sous l'action du champ magnétique appliqué H , cette déformation est réversible et disparaît donc en l'absence du champ appliqué H . Une substance diamagnétique montre une très faible aimantation dans le sens opposé du champ appliqué conduisant donc à une susceptibilité magnétique constante, indépendante de la température, et négative ($\chi < 0$) de l'ordre de 10^{-5} . Bien que le diamagnétisme se produit dans tous les matériaux, il reste trop faible par rapport aux autres comportements magnétiques qui seront discutés dans les paragraphes suivants.

I.2.2. Matériau paramagnétique

Ce genre de substance magnétique se caractérise par des atomes portant des moments magnétiques, qui sont orientés indépendamment les uns par rapport aux autres, l'orientation aléatoire, *i.e.* l'absence de l'ordre magnétique à longue portée, de ces moments conduit à une aimantation nulle et donc à un désordre magnétique ($M=0\text{uem/g}$) (*cf.* **Figure I-1 (a)**). Lorsque le matériau est soumis à l'action d'un champ appliqué H , l'aimantation résultante tend à s'orienter dans le même sens que celui-ci. Au contraire du diamagnétisme, un matériau paramagnétique présente une susceptibilité magnétique positive ($\chi > 0$), de l'ordre de 10^{-5} et inversement proportionnelle à la température du matériau ($\chi = C/T$, où C désigne la constante de Curie).

I.2.3. Matériaux ferromagnétiques, antiferromagnétiques et ferrimagnétiques

Lorsque les atomes possèdent des moments magnétiques et présentent de plus un ordre magnétique à longue portée. Dans les matériaux ferromagnétiques, les moments magnétiques interagissent entre eux de sorte à aboutir à un alignement parallèle et spontané de ces moments, même en absence d'un champ appliqué H (*cf.* **Figure I-1 (b)**). Un tel ordre magnétique est une

conséquence de l'énergie d'échange entre les moments magnétiques voisins dans ces matériaux qui est plus importante que l'énergie relative à l'agitation thermique. Cette énergie entraîne un alignement parallèle des moments en un seule domaine et comme le matériau ferromagnétique se présente sous forme de plusieurs domaines (structure multidomaine), l'aimantation spontanée est dans ce cas non nulle au-dessous de la température de Curie (T_C).

Par ailleurs, lorsque l'orientation entre les proches voisins présente un alignement antiparallèle des moments magnétiques et selon l'amplitude de ces moments, deux comportements magnétiques des matériaux peuvent se présenter ; matériaux antiferromagnétiques et matériaux ferrimagnétiques. Dans le cas de l'antiferromagnétisme, l'interaction d'échange entre les moments magnétiques conduit à l'alignement antiparallèle et spontané et ces moments caractérisés par une même amplitude mais ayant des sens opposé (cf. **Figure I-1 (c)**). Par conséquent, les matériaux antiferromagnétiques montrent une aimantation résultante non nulle en-dessous d'une température de transition, appelée température de Néel (T_N). Il est à noter que pour $T > T_N$, les moments magnétiques se trouvent perturbés sous l'effet de l'agitation thermique favorisant ainsi le désordre des moments magnétiques.

Dans le matériau ferrimagnétique, les moments magnétiques ont des intensités différentes (amplitudes inégales) et sont toujours de sens opposés de la même manière que l'antiferromagnétisme (**Figure I-1 (d)**). Le moment résultant pour ce type de matériaux étant positif ou négatif. De même, l'ordre ferrimagnétique disparaît à une certaine température T dépassant le point de Curie. C'est ce dernier type de comportement magnétique qui est observé dans nos échantillons, ferrites spinelles, et sera discuté dans ce chapitre.

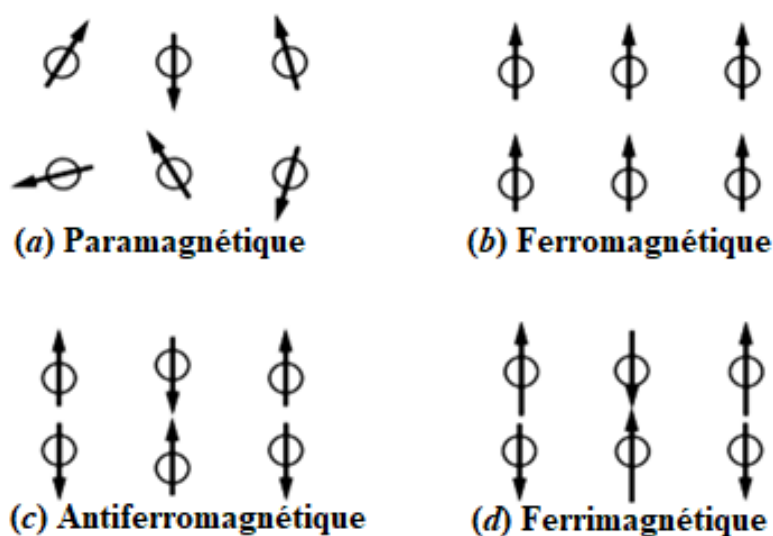


Figure I.1 : Différents comportements magnétiques des matériaux ; paramagnétique (a), ferromagnétique (b), antiferromagnétique(c) et ferrimagnétique (d).

I.3. Aimantation et cycle d'hystérésis

I.3.1. Courbe de la première aimantation

En l'absence de toute excitation extérieure ($H=0$), le matériau magnétique possède différents domaines magnétiques, dits domaines de *Weiss*, séparés par des parois de *Bloch*. Chaque domaine présente une aimantation spontanée propre et orientée dans une direction aléatoire. L'application du champ H se traduit par l'introduction d'un nouveau terme d'énergie qui modifie l'état primitif d'équilibre énergétique du matériau créant une nouvelle configuration des moments magnétiques. Ainsi, en présence du champ H , le matériau suit une courbe de première aimantation où les domaines disparaissent progressivement sous l'action de H et ce au fur et à mesure que l'intensité de celui-ci augmente (**Figure I-2 (a)**). De ce fait, la structure multidomaine initiale se réduit en un seul domaine où les moments magnétiques sont tous orientés dans la même direction que le champ H .

I.3.2. Cycle d'hystérésis

En réduisant le champ H après ce que le matériau ait atteint la saturation, le matériau tend à retrouver son état magnétique initiale par déplacement des parois de *Bloch* ainsi que la réapparition à nouveau des domaines de *Weiss*. Lorsque le champ, H , est annulé, il reste une aimantation rémanente (M_r) au sein du matériau puisqu'une partie des déplacements des parois

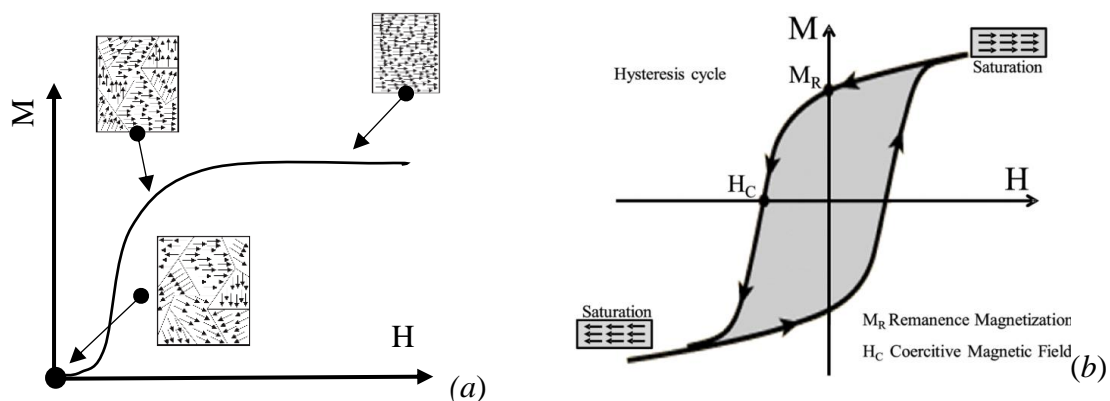


Figure I-2 : Courbe relative à la première aimantation (a) ; cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique, en-dessous de T_C (b).

n'est pas réversible. L'élimination de M_r nécessite donc un champ H qui sera appliqué dans le sens inverse, ce champ est appelé champ coercitif (H_C). La courbe illustrant l'évolution de l'aimantation (M) d'un matériau magnétique en fonction du champ appliqué (H), appelée cycle d'hystérésis, ne peut avoir lieu qu'en-dessous de la température de *Curie* T_C (**Figure I-2 (b)**). L'aire du cycle d'hystérésis représente l'énergie dissipée lors des processus irréversibles. Plus

encore, ce cycle permet de remonter aux propriétés magnétiques essentielles des matériaux magnétiques.

En effet, la plupart des applications technologiques sont basées sur certains paramètres tirés de ces cycles à savoir M_s , M_r , H_C et la valeur maximale de l'aimantation, M_{max} , atteinte sous l'application du champ maximal.

I.4. Champ coercitif (ou coercivité)

Le champ coercitif, H_C , est le champ qu'il faut appliquer au matériau aimanté dans une direction donnée, afin d'annuler son aimantation résiduelle. Ce champ est une propriété microstructurale qui dépend principalement de la taille des cristallites, des défauts structuraux, et de l'énergie de l'anisotropie magnétique [14]. Selon la valeur atteinte par H_C , les matériaux magnétiques peuvent être de nature douce, faible valeur de H_C , comme ils peuvent être de nature dure qui se caractérisent par une forte coercivité (**Figure I-3**). Bien qu'il n'y ait pas de limite bien précise qui permet de distinguer entre les matériaux doux et durs, cette limite peut se différencier par une valeur seuil de H_C qui selon certains auteurs, elle de l'ordre de 100Oe [15], alors que d'autres rapportent que la propriété douce est atteinte pour de valeurs de $H_C < 0,130\text{Oe}$ et dure lorsque $H_C > 3,70\text{Oe}$ [16].

En effet, les matériaux doux ($H_C < 100\text{Oe}$) se caractérisent par leur facilité à être aimantés sous l'action d'un champ magnétique faible, et sont utilisés pour la conception des moteurs ou les transformateurs ainsi que les électroaimants. Parmi les matériaux doux, nous trouvons les ferrites spinelles et certains alliages à base de fer [17], [18].

Les matériaux magnétiquement durs, dont H_C varie de quelques centaines d'Oe à quelques dizaines de kOe, sont très sollicités pour des applications dans les aimants permanents, les enregistrements magnétique et magnéto-optique. En particulier, les ferrites hexagonaux sont des matériaux magnétiques durs comme par exemple $\text{Sr}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ présentant un H_C de 6202,6Oe [19].



Figure I-3 : Représentation schématique des cycles d'hystérésis pour des matériaux ferromagnétiques doux (a) et durs (b).

I.5. Anisotropie magnétique

La notion d'anisotropie magnétique décrit l'influence de l'énergie interne d'un matériau magnétique sur la direction de l'aimantation, conduisant à la formation d'axe de facile aimantation selon lequel l'énergie interne est minimale et l'axe de difficile aimantation suivant lequel le matériau manifeste une énergie maximale, la **Figure I-4** illustre trois axes (axe facile, axe intermédiaire et axe difficile) d'aimantation pour un cristal de symétrie cubique à faces centrées [20]. Pour des matériaux massifs, l'énergie d'anisotropie dépend principalement de la structure cristalline (cubique, hexagonale, ...) et la composition chimique (*c-à-d.*, couplage spin-orbite qui se traduit par l'anisotropie magnétocristalline). Nous notons que dans le cas de nanoparticules d'autres facteurs influencent cette anisotropie à savoir la forme de la nanoparticule (*i.e.*, anisotropie de forme) et le rapport surface-volume (*i.e.*, anisotropie de surface). Ils doivent donc être pris en considération dans l'analyse magnétique de ces matériaux. Dans ce qui suit, nous présentons une courte discussion sera accordée aux anisotropies les plus importantes dans un système de nanoparticule magnétique.

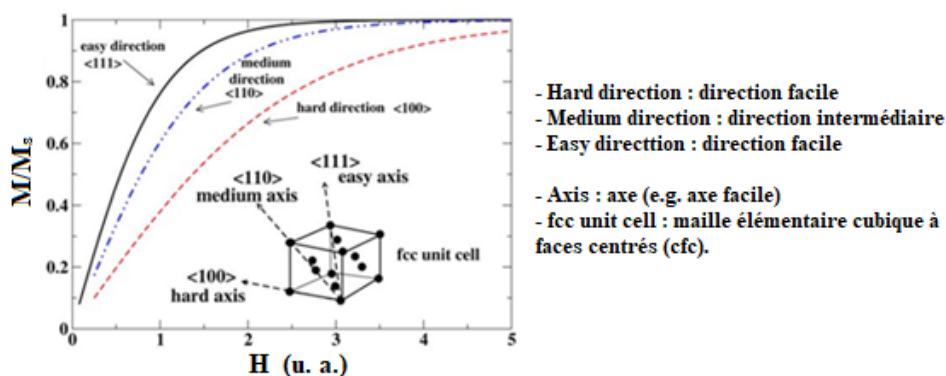


Figure I-4 : Différentes axes d'aimantation possibles dans un cristal de symétrie cubique à faces centrées. Dans cet exemple l'axe facile est la direction $\langle 111 \rangle$, alors que la direction $\langle 100 \rangle$ est l'axe difficile.

I.5.1. Anisotropie magnétocristalline

Vue que toutes les directions d'un cristal ne sont pas équivalentes en raison de la symétrie réduite du réseau cristallin, l'orientation des spins le long de certains axes cristallographiques préférentiels est due au couplage dit spin-orbite qui lie le spin de l'électron à l'orbite électronique qui lui est associé, une telle anisotropie est dite anisotropie magnétocristalline [20]. Autrement dit, cette anisotropie provient de l'interaction entre l'aimantation et le réseau cristallin contribuant ainsi à l'alignement des spins selon la direction privilégiée, c'est l'axe de facile aimantation. Il est à noter que les contraintes et les déformations qui se produisent au niveau des interface/surfaces de nanoparticules engendrent une autre sorte d'anisotropie connue sous la forme d'anisotropie magnétoélastique. Comme ces contraintes peuvent

influencer sur les orientations des moments magnétiques à travers l'interaction magnétoélastique, elles affectent de ce fait l'anisotropie magnétocristalline.

I.5.2. Anisotropie magnétoélastique (ou de forme)

Comme son nom l'indique, cette anisotropie dépend de la géométrie de l'échantillon. Sa contribution est due à la présence de pôles magnétiques libres à la surface du corps aimanté. Ces pôles induisent un champ dans le système, champ démagnétisant, qui est responsable de l'énergie (ou l'anisotropie) magnétoélastique. Par conséquent, l'ordre de grandeur de cette dernière est déterminée à partir de la forme, c'est pour cette raison que cette anisotropie est appelée anisotropie de forme [21]. Dans le cas d'une couche mince, l'anisotropie de forme tend toujours à orienter les spin dans le plan de la couche.

I.5.3. Anisotropie de surface

Etant donné que les atomes de surface des nanoparticules présentent une symétrie inférieure à celle des atomes situés au sein du volume, ceci conduit donc à la brisure de la symétrie et par la suite à la réduction de la coordination des plus proches-voisins au niveau de la surface donnant ainsi lieu à la naissance d'un autre terme supplémentaire d'anisotropie, dite anisotropie de surface. Cette dernière devient importante, dans le cas des nanoparticules, et augmente avec l'augmentation du rapport surface-volume lors de la réduction de la taille des nanoparticules. D'après la littérature, elle peut être prédominant pour des tailles de nanoparticules inférieures à 10nm [2], [3]. En réalité, l'anisotropie de surface peut être déduite de l'anisotropie effective via l'expression suivante [22]:

$$K_{eff} = \frac{S}{V}K_S + K_V \quad (I.2)$$

où, K_{eff} est la constante d'anisotropie effective, K_S et K_V représentent les composantes d'anisotropies magnétiques respectivement de surface et de volume, et S/V est le rapport surface-volume de la nanoparticule.

II. Matériaux de type ferrite

Les ferrites sont des céramiques magnétiques qui présentent un aspect ferrimagnétique comme l'indique leurs noms, et dont l'élément principal est le fer. Dans ce qui suit, nous allons décrire succinctement les trois familles de ferrites tout en donnant plus d'importance aux ferrites spinelles. Partant de leurs structures cristallines, les ferrites peuvent être classées en trois catégories principales à savoir les hexaferrites, les grenats et les spinelles. La structure cristalline de chaque type peut accommoder une variété de cations dans leurs sites interstitiels

apportant de remarquables modifications dans leurs propriétés. Bien que, ces ferrites possèdent des propriétés tout à fait différentes, ils sont importantes d'un point de vue application et constituent des sujets de recherche qui restent d'actualité pour nombreux chercheurs [23].

II.1. Ferrites hexagonaux (ou hexaferrites)

Ce type de ferrites est identifié par la formule générale $MeFe_{12}O_{19}$ avec, Me, est un métal qui peut être l'un des éléments Sr, Ba, Pb, etc. L'hexaferrite de Ba est la plus connue vue sa forte absorption due à ses pertes diélectrique et magnétique dans la bande de fréquence correspondante aux micro-ondes [24]. La structure de l'hexaferrite est un hexagonale formé d'atome d'oxygènes définissant trois sites interstitiels différents tels qu'un tétraédrique, un octaédrique et une bipyramide. Il existe plusieurs types de hexaferrites à savoir *M*-, *U*-, *W*-, *X*-, *Y*- et *Z*-type [23]. En général, ces hexaferrites sont remarquablement complexes et considérés parmi les matériaux magnétiques durs avec une anisotropie uniaxiale de $3,3 \cdot 10^5 J \cdot m^{-3}$ (comme par exemple $BaFe_{12}O_{19}$, [25]) et une coercivité de 6202,5Oe (cas de $Sr_{0,9}Sm_{0,1}Fe_{12}O_{19}$ [19]). Ce genre de ferrites est utilisé en particulier pour des applications dans le domaine de fabrication des aimants permanent, l'enregistrement magnétique, ... [26]–[28].

II.2. Ferrites grenats

Les ferrites grenats ont pour formule générale $Me_3Fe_5O_{12}$, où Me est souvent un métal de terre rare comme Gd, Eu, La, etc. Un cas de ferrites grenats à base de métal de transition est le grenat de l'yttrium (Me=Y), celui-ci est le plus connue des grenats vu son potentiel d'application dans des dispositifs de micro-ondes [29]. Ainsi, la structure d'un grenat est cubique possédant trois sites interstitiels à savoir dodécaédrique, octaédrique et tétraédrique. D'après la littérature, il est rapporté que les ferrites grenats sont utilisables comme anode dans les batterie lithium-ion, les systèmes de télécommunications et les mémoires de stockage des informations [30].

II.3. Ferrites spinelles

Les ferrites spinelles dont la structure a été découverte par *Nishikawa* et *Bragg* en 1915 [31] présentent la même structure cristallographique que la spinelle naturelle $MgAl_2O_4$. Les ferrites spinelles est la catégorie la plus étudiée vu son utilisation dans plusieurs domaines à savoir :

- Le domaine de l'environnement où les ferrites spinelles sont exploitées pour la purification des eaux usées ainsi que pour des systèmes de refroidissements remplaçant les système classiques qui libèrent les gaz polluants contribuant à l'effet de serre [4], [5].

- Le domaine biomédical dans lequel ces ferrites sont largement utilisés notamment comme systèmes de vectorisation des médicaments [32] ou comme agent de contraste permettant aussi bien le diagnostic des tumeurs par le moyen de l'imagerie par résonance magnétique ou bien pour le traitement des tumeurs par hyperthermie magnétique [6], [33] ;
- Dans les domaines des batteries, de l'enregistrement magnétique, des capteurs ainsi que pour les actionneurs, ... [34]–[36].

Par ailleurs, les ferrites spinelles (*FS*) possèdent la formule générale MeFe_2O_4 , où Me, Fe et O désignent respectivement un cation divalent (Me=Fe, Co, Mn, Mg, etc.), cation trivalent (Fe^{3+}) et anion (O^{2-}). La maille élémentaire de la structure spinelle est cubique à faces centrées contenant 8 groupements atomiques (motif cristallin) et cristallisant dans le groupe d'espace $Fd-3m$ (N°227 dans des tableaux internationaux).

Dans la structure spinelle, il existe 16 sites octaédriques sur 32 et 8 sites tétraédriques sur 64 qui sont occupés par des cations Me^{2+} et Fe^{3+} , nous notons conventionnellement le site tétraédrique par (A) et le site octaédrique par [B]. La **Figure I-5 (a)** représente la structure spinelle générale ainsi qu'un exemple de CoFe_2O_4 est illustré sur la **Figure I-5 (b)**. La répartition des cations Me^{2+} et Fe^{3+} entre les sites (A) et [B] de la structure spinelle dépend d'un ensemble de paramètres dont nous citons entre autres la nature du cation Me^{2+} (son rayons ionique, sa structure électronique et son énergie électrostatique), la méthode de préparation du ferrite spinelle et l'effet du recuit [37], [38].

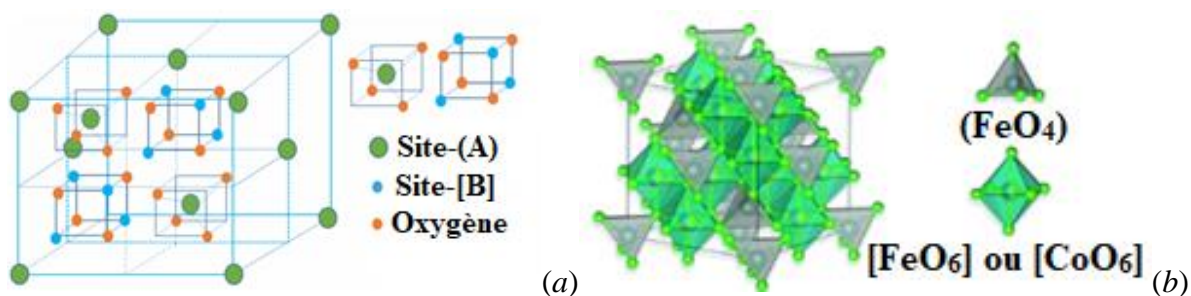


Figure I-5. Représentation schématique d'une structure spinelle (a) ; exemple d'une FS de cobalt (Me=Co) (b).

Ainsi, les ferrites spinelles ont été réparties en trois classes, et ce selon la distribution des cations métalliques dans les sites (A) et [B] suivant la formule $(\text{Me}_{1-t}\text{Fe})^{\text{A}}[\text{Me}_t\text{Fe}_{2-t}]^{\text{B}}\text{O}_4$, où t désigne le degré d'inversion cationique. Ce paramètre est lié à la nature de Me^{2+} , la technique de synthèse ainsi que l'effet de recuit.

II.3.1. Ferrites spinelles normales

Dans certains ferrites spinelles, le rayon de l'ions trivalent (Fe^{3+}) est plus large par rapport à celui de l'ion divalent (Me^{2+}), par conséquent tous les ions Fe^{3+} ont tendance de s'incorporer dans des environnements octaédriques, plus large que leurs homologues tétraédriques. Ces derniers ne sont donc occupés que par des ions Me^{2+} . De ce fait, ces ferrites sont appelés ferrites normales (ou directes) et sont présentés par $(\text{Me})^A[\text{Fe}_2]^B\text{O}_4$ où le degré d'inversion dans ce cas est nul ($t=0$, aucun ion Fe^{3+} ne transite de [B] vers (A)), le ferrite de Zn représente l'exemple le plus connu de ferrites spinelles normales [39].

II.3.2. Ferrites spinelles inverses

Contrairement au type précédent, dans une ferrite spinelle inverse, le rayon ionique de Me^{2+} est plus important à celui relatif au rayon de l'ion Fe^{3+} ce qui confère aux ions divalents une forte préférence aux sites octaédriques et oblige donc une moitié des ions Fe^{3+} à occuper les environnements tétraédriques, quant à l'autre moitié des Fe^{3+} et des ions Me^{2+} co-occupent tous les sites [B]. Pour cette raison, les ferrites spinelles inverses peuvent être décrites par la formule $(\text{Fe})^A[\text{Me Fe}]^B\text{O}_4$ (où, $t=1$). Les ferrites spinelles inverses est le type le plus répandu dans la littérature à savoir la magnétite $(\text{Fe})^A[\text{Fe Fe}]^B\text{O}_4$, la ferrite de cobalt $(\text{Fe})^A[\text{Co Fe}]^B\text{O}_4$, la ferrite de magnésium $(\text{Fe})^A[\text{Mg Fe}]^B\text{O}_4$ et la ferrite de nickel $(\text{Fe})^A[\text{Ni Fe}]^B\text{O}_4$ [39], [40].

Tableau I-1 : Méthode de synthèse (M_{Syn}), paramètre de maille (a), distribution cationique (D_{Cat}) et degré d'inversion (t) de certaines ferrites.

<i>FS</i>	<i>M_{Syn}</i>	<i>a</i> (Å)	<i>D_{Cat}</i>	<i>t</i>	<i>Réf.</i>
ZnFe ₂ O ₄	Combustion micro-onde	8,4056	(Zn _{0,21} Fe _{0,79})[Zn _{0,79} Fe _{1,21}]O ₄	0,79	[41]
Fe ₃ O ₄	Coprécipitation	8,3540	(Fe)[Fe ₂]O ₄	1	[42]
CoFe ₂ O ₄	Autocombustion	8,3754	(Fe)[CoFe]O ₄	1	[43]
NiFe ₂ O ₄	Combustion micro-onde	8,3322	(Ni _{0,01} Fe _{0,99})[Ni _{0,99} Fe _{1,01}]O ₄	0,99	[41]

II.3.3. Ferrites spinelles mixtes

En général, la synthèse de certains ferrites spinelles montre que leurs degrés d'inversion se situe entre deux valeurs extrêmes (0 et 1). Ces ferrites sont donc intermédiaires des deux types présentés précédemment, d'où leur appellation par des spinelles mixtes. Dans ce cas, les ions Me^{2+} et Fe^{3+} occupent simultanément les sites (A) et [B], par conséquent elles se caractérisent par la formule structurale suivante $(\text{Me}_{1-t}\text{Fe})^A[\text{Me}_t\text{Fe}_{2-t}]^B\text{O}_4$. Parmi ces ferrites, nous citons le ferrite de manganèse (MnFe₂O₄). Il est important de noter que le paramètre t peut être déterminé

par des mesures de diffraction des rayons X, de diffraction des neutrons, la spectrométrie Mössbauer ou la spectrométrie XPS «X-ray photoelectron spectroscopy»).

Le **Tableau I-1** regroupe quelques ferrites spinelles typiques préparées par des méthodes chimiques et qui révèlent différentes possibilités de distribution des cations.

III. Magnétisme de ferrites spinelles

L'aimantation spontanée dans des matériaux ferrites a été décrite par la première fois par Néel (en 1948). Il a exploité la notion de l'énergie d'échange, **Equation I.3**, de la théorie de Heisenberg, afin d'expliquer l'aimantation dans les ferrites.

$$E_{ech} = -2J S_i S_j \quad (I.3)$$

où, E_{ech} est l'énergie d'échange, S_i et S_j sont les spins des atomes adjacents et J est l'intégrale d'échange. Le ferrimagnétisme des matériaux ferrites est dû à l'interaction dite super-échange entre les électrons des cations métalliques et les anions de l'oxygène [22].

III.1. Couplage super-échange

Les interactions magnétiques dans les ferrites spinelles, oxydes à base de fer, sont de type super-échange. L'interaction super-échange est l'interaction indirecte, qui a lieu entre les deux sous-réseaux (A) et [B] par l'intermédiaire des électrons des ions diamagnétiques O^{2-} . Le super-échange et les différents types de couplage sont présentés sur la **Figure I-6**. Le couplage n'est pas seulement lié au type de Me^{2+} mais aussi de la longueur de la liaison cationique (Me^{2+} ou Fe^{3+})- O^{2-} et de l'angle α entre deux cations métalliques mis en jeu.

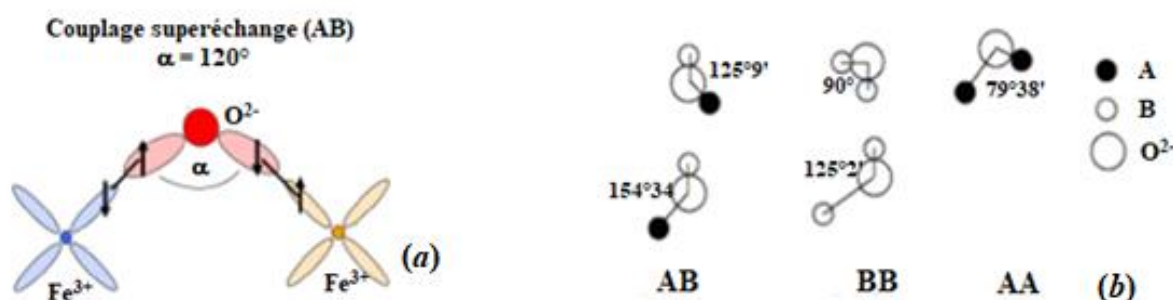


Figure I-6 : Schéma représentant le super-échange (a) ; angles entre les différentes paires d'ions dans la spinelle (b). Atomes A sont en (A) et atomes B sont en [B].

En effet, plus l'angle α est proche de 180° plus le couplage est important et plus encore pour les plus courtes liaisons du cation- O^{2-} . Dans le cas où les interactions magnétiques sont limitées aux premiers voisins, le couplage AB (toujours antiferromagnétique) est prépondérant (cf. **Figure I-6 (a)**). Une illustration des différentes configurations d'interactions est donnée sur la **Figure I-6 (b)**. Nous constatons à travers une recherche bibliographique que dans le cas

des ferrites spinelles, les interactions d'échange sont dans l'ordre $|AB| > |BB| > |AA|$ où AB, BB et AA, notées parfois J_{AB} , J_{BB} et J_{AA} , [13]. Dans le cas de la magnétite (Fe_3O_4), un autre couplage indirect s'ajoute au couplage précédent et est appelé couplage de double-échange. Ce dernier intervient uniquement entre deux cations de même nature chimique mais d'état de valence mixte (Fe^{2+} et Fe^{3+}). Ce mécanisme d'échange s'effectue en deux temps : *i*) un électron de l'oxygène est transféré sur l'état disponible du cation le moins chargé et *ii*) l'électron supplémentaire du cation le plus chargé sera transféré à l'oxygène pour rétablir sa charge. Il est à souligner que dans la plupart des ferrites spinelles, les interactions AB sont plus fortes que les interactions AA et BB. En revanche, dans certains cas les interactions au sein d'un sous-réseau, les interactions AA et BB, ne sont plus négligeables et la structure magnétique colinéaire n'a pas lieu comme le cas par exemple des spinelles $FeAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$ et Co_3O_4 qui présentent principalement des interactions AA plus prédominant que les autres [44], [45], alors que pour le ferrite de zinc étudié par *Satalkar et al.* [46] présentent des interactions BB plus forte que celles AA et AB.

III.2. Moment magnétique à saturation de ferrites spinelles

Etant donné que les moments magnétiques des sites (A) se couplent d'une manière antiparallèle avec ceux des sites [B], la présence d'autant de Fe^{3+} en (A) qu'en [B] conduit par conséquent à la compensation mutuelle des moments magnétiques des ferrites spinelles inverses, et le magnétisme de ces ferrites dépend de la nature magnétique de l'ion divalent Me^{2+} . Toutefois, dans le cas cet ion ne possède aucun moment magnétique ($0\mu_B$), tel le cas des ions Cu^{2+} ou Mn^{2+} , il vient alors que le ferrite présente une aimantation résultante nulle. En outre, le magnétisme des ferrites spinelles s'interprète dans le cadre de la théorie du ferrimagnétisme de *Néel* [47], qui rappelons le repose sur l'existence des interactions spin-spin entre les cations des sites (A) et des sites [B]. Il est à rappeler qu'au sein de chacun de ces sites, il existe aussi des interactions de type AA ou BB, qui restent néanmoins faibles et même négligeables devant les interactions AB. Par conséquent, le moment magnétique théorique, μ_{th} , d'un tel ferrite spinelle, peut être calculé selon l'**Equation I.4** [13].

$$\mu_{th} = \mu_{[B]} - \mu_{(A)} \tag{I.4}$$

où, $\mu_{[B]}$ est le moment résultant des cations incorporés dans le site [B] et $\mu_{(A)}$ est le moment résultant des cations incorporés dans le site (A).

Le moment théorique, μ_{th} , est lié de ce fait à la distribution cationique entre ces deux sites d'une part ainsi que l'amplitude du moment magnétique relatif aux cations métalliques d'autre part.

Le moment magnétique de spin d'un cation métallique est calculé via la règle de *Hund* tout en attribuant au cation un moment égal à la valeur du moment magnétique de spin alors que le moment orbital étant généralement négligé. Le **Tableau I-2** regroupe les moments magnétiques de spin de certains métaux de transition. Ainsi, les ferrites spinelles inverses tels que Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 et NiFe_2O_4 ont respectivement des moments magnétiques théoriques à saturation, μ_{th} , de 4, 3 et $2\mu_B$. Concernant le ferrite de manganèse dont la configuration est mixte, $(\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})^A[\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_{1,8}]^B\text{O}_4$, elle présente donc un μ_{th} de $5,6\mu_B$. En outre, le moment magnétique à saturation expérimental est proportionnel à M_s déduite du cycle hystérésis mesuré. La **Figure I-7** représente une comparaison entre le moment théorique et celui expérimental pour quelques ferrites spinelles.

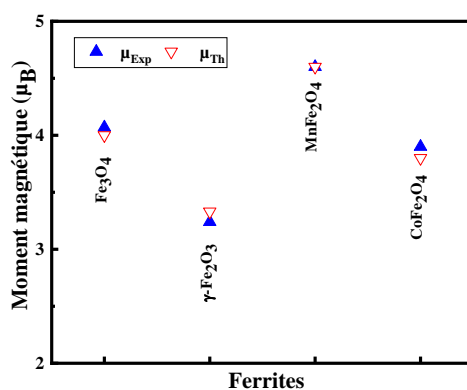


Figure I-7 : Moment théorique et expérimental de la magnétite, la maghémite, le ferrite de Mn et le ferrite de cobalt [15].

Tableau I-2 : Moment magnétique de spin des cations Fe, Co, Ni et Mn à 0K.

Cation	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Mn^{2+}
Couche de valence	$4s^23d^6$	$4s^23d^5$	$4s^23d^7$	$4s^23d^8$	$4s^23d^5$
Moment magnétique (μ_B)	4	5	3	2	4

IV. Effet de la réduction de la taille : comportement monodomaine et superparamagnétisme

IV.1. Comportement monodomaine

La dimension du matériau a un effet considérable sur ses propriétés magnétiques, de ce fait un matériau ferrimagnétique à l'état massif et de grande dimension se trouve, en l'absence d'un champ magnétique appliqué, dans un état démagnétisé. Aussi, il est établi qu'un composé ferrimagnétique de grandes dimensions (quelques μm) adopte une structure multi-domaines, selon laquelle le matériau magnétique est subdivisé en plusieurs domaines magnétiques au sein desquels les moments sont alignés. Dans ce cas son énergie magnétique est minimale. Cette énergie prend naissance de diverses contributions à savoir l'énergie d'échange, l'énergie

d'interaction dipolaire et les énergies d'anisotropie. Lorsque la taille des nanoparticules magnétiques sont réduites considérablement, il se crée alors au sein d'elle des parois de *Bloch*, et ceux en dessous d'une taille critique D_{SD} , nécessitant ainsi assez d'énergie et conduit alors à un état plus stable dit état monodomaine.

Le diamètre critique (D_{SD}) pour une nanoparticule sphérique est donné par l'**Equation I.5** [48]:

$$D_{SD} = \frac{18\sqrt{AK_{eff}}}{\mu_0 M_s^2} \quad (I.5)$$

où, A est la constant d'échange représentant les interactions d'échanges, K_{eff} est la constante d'anisotropie uniaxiale, μ_0 étant perméabilité du vide et M_s l'aimantation à saturation.

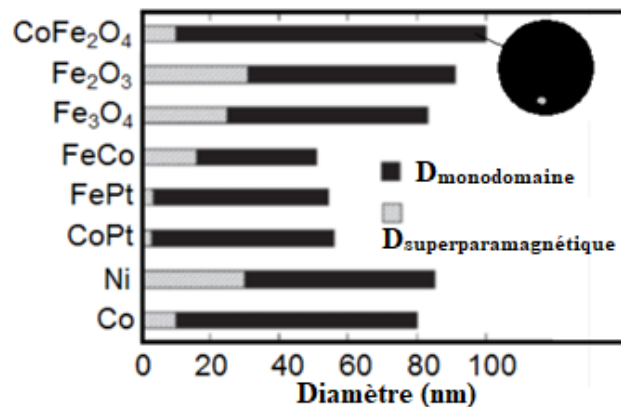


Figure I-8 : Taille maximales de quelques nanoparticules monodomaine (■) et superparamagnétique (■) pour différents composés [49].

Il est à remarquer que la taille critique dépend du type de matériau magnétique, quelques valeurs typiques de taille critique de quelques composés et en particulier la magnétite, la maghémite et le ferrite de cobalt sont représentés sur **Figure I-8**. De plus, une particule monodomaine possède un moment magnétique géant et permanent dit *macrospin*, qui n'est autre que la somme des moments magnétiques des atomes constituant la nanoparticule.

IV.2. Superparamagnétisme

Vu que l'anisotropie magnétique est le résultat de la compétition entre différentes contributions y compris la forme de la nanoparticule, l'effet de surface, les contraintes, l'interaction spin-orbite, etc. Il est, en général, difficile de distinguer chacune de ces contributions de l'anisotropie résultante d'un matériau magnétique. Dans ce cas, nous parlons de la notion d'anisotropie effective qui peut être décrite selon le modèle de *Stoner-Wohlfarth* [50], où elle représente un caractère uniaxiale comme l'indique l'**Equation I.6**.

$$E_A = K_{eff} V \sin^2 \theta \quad (I.6)$$

avec, E_A représente l'énergie d'anisotropie, K_{eff} est l'anisotropie effective uniaxiale par unité

de volume, V est volume de la nanoparticule et θ l'angle entre la direction du *macrospin* et l'axe de facile aimantation (cf. **Figure I-9 (a)**).

A l'équilibre thermique, le *macrospin* de la nanoparticule monodomaine est orienté le long de l'axe de facile aimantation d'une manière parallèle ou antiparallèle (cf. **Figure I-9 (b)**). La transition du *macrospin* d'un état d'équilibre à l'autre nécessite une énergie d'activation très comparable à l'énergie d'anisotropie maximale, $E_A (\theta=\pi/2)=K_{eff}\cdot V$. Cette énergie constitue la barrière entre deux positions d'équilibres, elle est très faible, lorsque $K_{eff}\cdot V$ est du même ordre de grandeur que l'énergie thermique $k_B T$ (k_B : la constante de Boltzmann et T : la température).

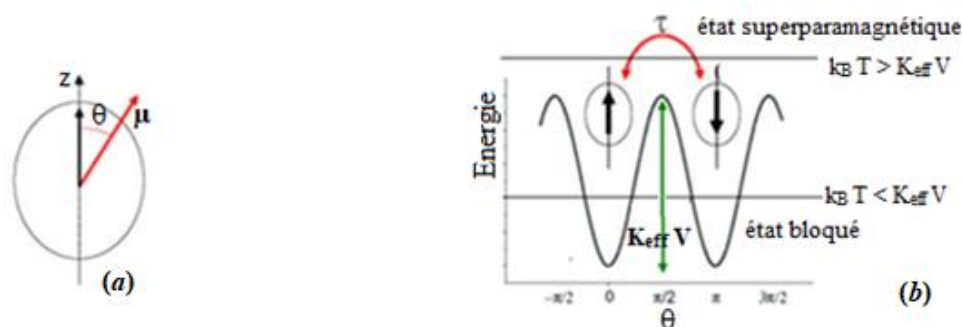


Figure I-9 : Nanoparticule de moment magnétique (μ) présentant une anisotropie uniaxiale (a) ; représentation de son énergie en fonction de θ pour un champ magnétique appliqué nul ($H=0$ kOe) (b).

Pour une température donnée pour laquelle $K_{eff}\cdot V < k_B T$, en l'absence de H , le *macrospin* bascule entre deux états d'équilibres. Ceci conduit au phénomène physique bien connue sous le nom de superparamagnétisme, pour lequel Néel et Brown ont défini le temps caractéristique de franchissement (τ) de la barrière $K_{eff}\cdot V$ donné selon la loi dite d'Arrhenius (**Equation I.7**) [50].

$$\tau = \tau_0 e^{\left(\frac{k_{eff}V}{k_B T}\right)} \quad (\text{I.7})$$

où, τ est le temps de franchissement, τ_0 est le temps intrinsèque de reversement ($\sim 10^{-9}$ s). τ est fortement lié à la technique de mesure mise en jeu lors de la mesure magnétique donnant lieu au temps d'acquisition τ_m , par rapport auquel une nanoparticule se manifeste dans une situation superparamagnétique à une température supérieur à celle qui permet au *macrospin* de se relaxer pendant un temps plus court que celui de mesure. Au-dessous de cette température, la nanoparticule se trouve dans une situation bloquée avec le *macrospin* rigidement aligné suivant l'axe de facile aimantation. Ainsi, la température de passage de l'état non-bloqué, superparamagnétique, à l'état bloqué est dite température de blocage (T_B).

Il est à souligner que T_B est la température pour laquelle le temps de retournement (τ) est égal à τ_m . Elle est associée aussi bien à la méthode expérimentale que la taille et la constante d'anisotropie des nanoparticules, et ce comme le fait apparaître l'expression donnée par

l'**Equation I.8** [50]. La température de blocage est déterminée à partir des mesures magnétiques en température et en présence d'un champ magnétique appliqué faible (de l'ordre de 100Oe). On procédera ainsi suivant les deux types de mesures dites *ZFC/FC* (*Zero-Field-Cooled/Field-Cooled*) (**Figure I-10 (a)**).

$$T_B = \frac{K_{eff} V}{k_B \ln \frac{m}{m_0}} \quad (I.8)$$

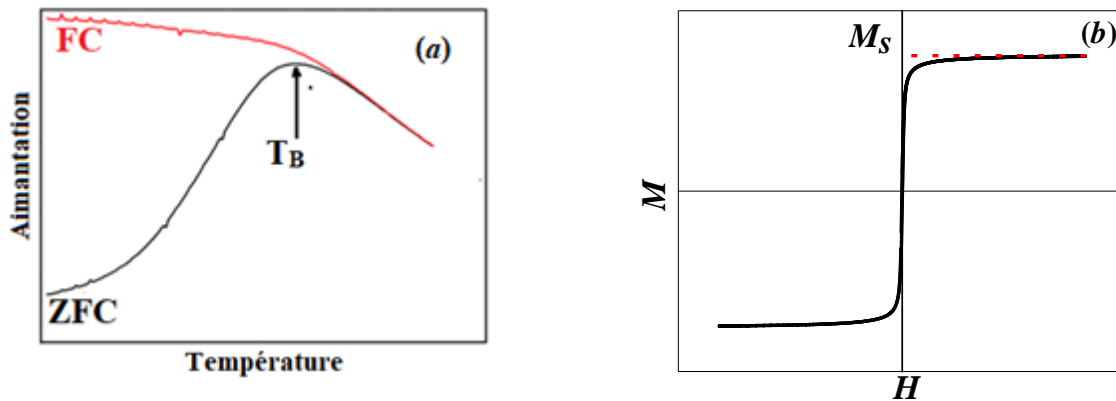


Figure I-10 : Représentation du profil *ZFC/FC* pour une nanoparticule magnétique (a) ; comportement superparamagnétique des nanoparticules en présence d'un champ magnétique appliqué (b).

Dans ce type de ferrite, il existe une taille critique qui sépare le comportement superparamagnétisme du comportement monodomaine, et la **Figure I-8** illustre quelques cas notamment pour la magnétite, la maghémite et le ferrite de cobalt [49]. Ainsi, pour une température fixe et faisant varier le champ magnétique, une nanoparticule présentant un *macrospin*, deux comportements prennent naissance : *i*) l'énergie thermique dominante sur l'énergie d'anisotropie ($T_B < T$), la nanoparticule se trouve dans un état superparamagnétique, l'aimantation, en présence de H , suit la fonction de *Langevin* [51]. Une telle courbe $M(H)$ de nanoparticules dans l'état superparamagnétique, caractérisé par une aimantation rémanente et une coercivité nulles, est représenté sur **Figure I-10 (b)**, *ii*) l'énergie thermique est négligeable devant l'énergie d'anisotropie ($T < T_B$), le *macrospin* ne fluctue plus entre les deux états d'équilibres de l'axe facile aimantation. L'application d'un champ magnétique fournit de l'énergie au système lui permettant de vaincre la barrière d'énergie E_A , et orienter donc, sous l'action d'un champ magnétique intense, le *macrospin*. Il s'en suit que pour renverser le *macrospin*, il est indispensable d'appliquer un champ magnétique dont l'énergie d'anisotropie maximale ($K_{eff}V > E_A$).

V. Méthodes de synthèse de nano-ferrites spinelles

De nos jours, la synthèse des nanoparticules peut s'effectuer par de plusieurs voies, la voie physique, la voie chimique ou celle physico-chimique. Elles peuvent être réalisées selon deux principales approches à savoir l'approche descendante (*Top-down*) et l'approche ascendante (*Bottom-up*) [35]. Toutefois, des méthodes biologiques sont aussi utilisées par des chercheurs pour l'élaboration des nanoferrites spinelles [7]. La **Figure I-11** illustre l'ensemble des techniques de préparation des nanoparticules ferrites [52].

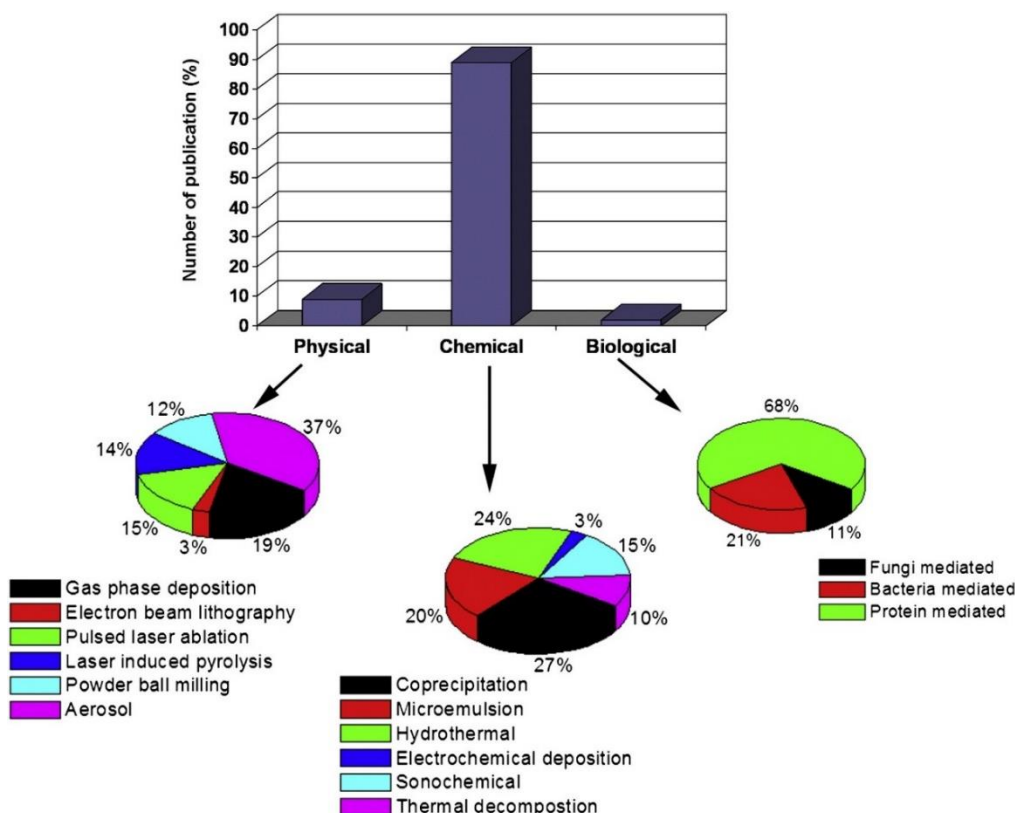


Figure I-11 : Comparaison entre les différentes méthodes (physique, chimique et biologique) utilisées pour la préparation des nanoferrites spinelles [52].

V.1. Elaboration selon l'approche 'Top-down'

La voie descendante consiste à transformer le matériau massif en petites particules structurées de tailles nanométriques. Dans ce cas, les nanoparticules sont principalement micro-structurées via le processus de réduction de la taille des fragments des métaux et/ou d'oxydes métalliques dont la taille varie entre quelques nm à quelques centaines de μm . La stratégie photolithographique et lithographie à faisceaux d'électron sont bien utilisées dans la micro ou nanofabrication selon l'approche en question [53]. Nous décrivons deux techniques très répandues permettant d'élaborer des ferrites spinelles nano-structurées par la réduction de la taille à savoir la méthode mécanosynthèse et la méthode céramique.

V.1.1. La méthode mécanosynthèse

Son principe, consiste à broyer des poudres micrométriques (1 à 50 μ m) de plusieurs éléments, *i.e.* précurseurs de départ et ce afin d'aboutir au composé désiré de taille fine (1-100nm). Les précurseurs, ayant la forme de poudre, sont introduits dans une jarre scellée, accompagnées de billes généralement en acier. L'ensemble agité violemment permet une déformation plastique accompagnée d'une usure mécanique de haute énergie. La matière est alors raffinée en continu jusqu'à l'obtention d'un échantillon dont la taille est nanométrique, typiquement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour les oxydes de fer [54]. Lors de l'élaboration par le processus de mécanosynthèse, quelques paramètres influent le produit final à savoir le type du broyeur (vibrant, vertical et planétaire), nature de la jarre et billes, nombre de billes, rapport massique billes-poudre, temps et vitesse de broyages, nombre de cycles broyage-repos et atmosphère de broyage.

La mécanosynthèse possède l'avantage de produire une grande quantité de poudre nanostructurée, ce qui explique son utilisation à l'échelle industrielle. Cependant, elle présente également quelques inconvénients comme la possibilité de contamination du produit au cours du broyage ainsi que la difficulté de contrôler la morphologie des grains et leurs répartitions granulométriques. L'augmentation exhaustive de la température due aux chocs entre billes, la poudre et les parois de la jarre durant le processus de broyage constitue un autre inconvénient pour cette technique. Pour le réduire, il est recommandé de faire le broyage en cycles (broyage-repos) ce qui entraîne une très long durée de repos afin d'avoir le produit final désiré. *Cobos et al.* [55] ont contribué par une étude de l'effet de préparation par différentes méthodes y compris la mécanosynthèse sur les propriétés magnétiques du ferrite de zinc, ils ont abouti ainsi à la structure spinelle après un broyage qui a duré 150 heures. Certains ferrites spinelles ont été également élaborés par broyage à haute énergie dont nous citons CoFe_2O_4 [56] et NiFe_2O_4 [57]. Par exemple, *Marinca et al.* [58] ont constaté que la taille des particules obtenue varie entre 35 et 85nm, et l'effet du recuit, à 700°C, sur les ferrites nanostructurés a permis l'amélioration de l'aimantation à saturation ainsi que la coercivité.

V.1.2. La méthode céramique

La méthode céramique (dite aussi réaction à l'état à solide [55]) est une voie très classique largement utilisée dans l'industrie. Son principe consiste à faire mélanger des oxydes métalliques puis de leurs faire subir des recuits à des températures inférieures à leurs températures de fusion de telle manière que la réaction à l'état solide aura lieu. Cette réaction

se produit dans un premier temps à l'interface entre les particules des précurseurs, ensuite se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'augmentation de la température assure ainsi l'accélération du processus de diffusion. Bien que cette méthode soit très répandue, simple à mettre en œuvre, moins coûteuse et produit une quantité importante de produit voulu, elle présente cependant certains inconvénients comme l'inhomogénéité de la composition de l'échantillon obtenu, les hautes températures de réaction et la réaction lente (*c-à-d.*, la vitesse de réaction dépend de la vitesse du chauffage et du temps de recuit). Cao *et al.* [10] ont synthétisé par la méthode céramique des composés MeFe_2O_4 où $\text{Me}=\text{Fe}$, Co, Ni, Mg, Cd et Zn pour des applications comme capteurs de gaz.

V.2. Synthèse par approche 'Bottom-up'

Cette approche permet d'obtenir des nanoparticules par des processus de nucléation et de croissance contrairement à l'approche descendante. La plupart des méthodes de synthèse des nanoferrites fonctionnant selon l'approche ascendante sont des méthodes chimique ou physico-chimique qui peuvent être regroupées en deux familles, *i*) les méthodes en phase vapeur telles que la déposition chimique en phase vapeur, la déposition physique en phase vapeur, l'évaporation thermique, l'épitaxie par jet moléculaire, l'ablation laser, ... [59], [60] et *ii*) les méthodes de la chimie des solutions (*chemical wet methods*) à savoir la coprécipitation, l'autocombustion, le sol-gel, la décomposition thermique, l'hydrothermale, la solvothermale, la microémulsion, ... [61], [62].

Les méthodes d'élaboration en phases vapeur sont des méthodes sophistiquées, très coûteuses en terme énergie, elles offrent des produits de bonne qualité mais elles sont dédiées davantage pour l'élaboration des couches minces ainsi que des multicouches que des nanopoudres. Quant aux nanoferrites spinelles, ils sont synthétisables en utilisant les voies de la chimie douce qui sont relativement simples, faciles à les mettre en œuvre, moins coûteuses, Dans ce qui suit nous allons décrire quelques-unes de ces méthodes les plus couramment utilisées et qui sont utilisées dans notre Laboratoire. Elles permettent ainsi la synthèse de nanoparticules entre autres ferrites spinelles.

V.2.1. La méthode de coprécipitation

La coprécipitation est l'une des méthodes traditionnelles de synthèse utilisée en industrie et en laboratoire vue la grande quantité de poudres nanométriques qu'elle peut produire. Dans le cas des MeFe_2O_4 , le principe consiste en des éléments métalliques (Me et Fe) par le moyen d'un agent. Ainsi, la coprécipitation débute par la formation de nanoparticules suspendues dans la

solution. Le contrôle de la taille et la forme des nanoferrites spinelles se fait en agissant sur plusieurs paramètres tels que la concentration de la base précipitante (pH), la température la réaction, l'agitation, l'ajout d'un agent tensioactif, Généralement, le produit synthétisé est soumis par la suite au traitement thermique, dans le but d'éliminer les résidus adsorbés à la surface des nanoparticules de l'échantillon désiré.

Parmi les avantages de cette méthode, nous citons sa simplicité, la courte durée de synthèse, moins couteuse, bonne qualité du produit final, et elle permet de contrôler la taille et la forme des nanoferrites. Cependant, une perte de stœchiométrie au cours des étapes de synthèse en raison de la différence de solubilité entre les précipités constitue un inconvénient de cette méthode. Une multitude de nanoparticules des oxydes de fer entre autres les ferrites spinelles dédiés pour des applications biologiques ont été synthétisés par cette technique [63]. C'est cette technique que nous avons utilisé pour la synthèse de nos échantillons.

V.2.2. La méthode sol-gel

La méthode sol-gel (*i.e.*, solution-gélification) permet de produire, à partir de solutions colloïdales, des nanoferrites dont la taille est de l'ordre de 8nm [64], [65]. C'est un procédé fondé sur les réactions de polymérisation inorganiques. En effet, le procédé sol-gel consiste tout d'abord en l'élaboration d'une suspension stable (sol) à partir des précurseurs chimiques en solution. Suite à des interactions entre les espèces en suspension et le solvant, ce sol va se transformer à l'état semi-solide (gel). Ce gel est ensuite transformé en matière sous forme de nanoparticules par évacuation du solvant. La technique sol-gel permet de contrôler la taille, l'homogénéité des particules et d'avoir une bonne cristallinité. Toutefois, cette technique possède certains inconvénients tels que le coût élevé des précurseurs de base et la durée de formation du gel est relativement lente. Il est à signaler que ce procédé est largement utilisé dans littérature pour la synthèse des nanoferrites spinelles [66], [67].

V.2.3. La méthode sol-gel autocombustion

La synthèse des nanoferrites spinelles par sol-gel autocombustion (ou flash combustion) a été largement rapportée dans la littérature [67], [68]. Pour sa mise en pratique, il nécessaire d'utiliser des précurseurs de Fe et de Me à base de nitrates (*i.e.* $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) qui jouent le rôle de combustibles ainsi que le comburant permettant d'assurer la réaction de la combustion. *Bhagwat et al.* ont rapporté que le $CoFe_2O_4$ (Me=Co) synthétisé par sol-gel autocombustion avec différentes comburants ; éthylène glycole, glycine et urée [69] ont constaté que la nature du carburant influe beaucoup sur les propriétés structurales et magnétiques de ce ferrite. Le

principe de base d'une telle technique est que la solution des nitrates métalliques ainsi que le comburant sont concentrés dans un creuset et mis dans un four à moufle pour que l'excès de l'eau s'évapore pour aboutir à un produit gélifié puis son inflammation par la suite. Ainsi, la réaction de combustion est complète en quelques minutes conduisant à la formation de nanoferrites spinelles. Le temps très court de synthèse, la bonne qualité du produit synthétisé et la simplicité du protocole de synthèse constituent des avantages de cette méthode. Les limites d'une telle technique est sa limitation aux précurseurs nitrates.

D'autres méthodes chimiques permettent la synthèse de nanoferrites spinelles dont nous citons la méthode de microémulsion, la méthode de décomposition thermique, la méthode hydrothermale, ... [70]–[72]. Nous remarquons que pour l'ensemble des technique, le recuit est produit est nécessaire et ce afin d'éliminer les éléments restants de synthèse. Généralement, les analyses thermiques s'établissent sur le produit brut pour en déduire la réponse de celui-ci face au traitement thermique.

VI. Etudes bibliographiques rapportées dans la littérature sur magnétite et Co-ferrite

Récemment, les ferrites spinelles de la magnétite et du composé CoFe_2O_4 font l'objet de nombreux travaux de recherche du fait qu'ils possèdent des propriétés magnétiques remarquables. Ils sont connus par leur forte anisotropie, une saturation magnétique modérée, une température de Curie, T_C , élevée, une simplicité de synthèse, Les propriétés de ces ferrites peuvent être contrôlées facilement en agissant sur des facteurs liés à la méthode de synthèse, au traitement thermique ainsi qu'à la composition chimique contrôlée par le dopage. Dans cette section, nous allons présenter quelques résultats les plus marquants tirés de la littérature sur la magnétite et le ferrite de cobalt tout en décrivant les effets dus aux facteurs mentionnés.

VI.1. Influence de la méthode et conditions de préparation

VI.1.1. Magnétite

La magnétite n'est autre que le ferrite de fer (FeOFe_2O_3), *Jing et al.* [73] ont obtenu la magnétite par la procédure sol-gel utilisant des nitrates et l'éthylène glycol (*i.e.*, agent gélifiant). La synthèse de la magnétite brute a subi par la suite des traitements thermiques à différentes températures. Les auteurs ont remarqué que l'échantillon brut représente la phase magnétite et que le recuit établi sous différentes atmosphères a permis de conclure que : *i*) le recuit sous vide, à 200, 250, 300 et 400°C montre que la phase magnétite est conservée et qu'il y'a eu une remarquable évolution de la taille des cristallites qui augmente de 8,5 et 15,5nm et

ce lorsque la température de recuit augmente (**Figure I-12 (A)**), *ii*) le recuit sous l'air atmosphérique aux températures 300, 500 et 900°C produit au contraire l'oxydation de la magnétite en différentes phases telles que la maghémite à 300°C, l'hématite à 500°C et le Fe- α à 900°C (**Figure I-12 (B)**). D'après la même étude référencée [73], il est mentionnée que les nanoparticules de la magnétite se distinguent d'une couleur noire, qui change en une couleur marron après l'oxydation en la maghémite. Aussi, il est remarqué que les spectres de diffraction RX de la magnétite et la maghémite sont très semblables mais présente un décalage en positions

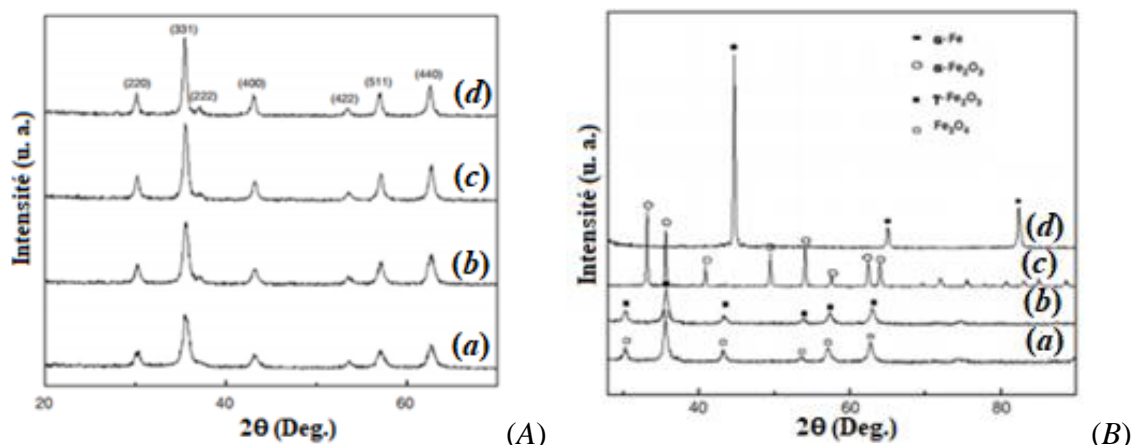


Figure I-12 : Spectres de DRX de la magnétite calcinée sous vide à 200 (a), 250 (b), 300 (c), 400°C (d) (A) ; spectres de DRX de la magnétite obtenue par un recuit sous vide (a), la magnétite calcinée à l'air à 300°C (b), la magnétite traitée à 500°C (c) et la magnétite calcinée à 900°C (d) (B).

(2θ) des raies de la maghémite vers les grands angles. Un tel résultat a été également annoncé dans autres travaux [74], [75]. En effet, il est montré, dans l'étude [74], que les nanoparticules de magnétite ont été réduites en fer métallique (Fe- α) pour des températures de recuits supérieures à 400°C mais sous une atmosphère d'Ar avec 5% de H₂. Cette réduction de Fe₃O₄ en Fe- α a été aussi reportée par d'autres chercheurs [73], notamment pour la magnétite calcinée à 900°C sous l'air. Aussi, *Sun et al.* ont mis en évidence la transformation de la phase de magnétite, synthétisée par une procédure organique, en maghémite à 250°C et puis en hématite à une température plus élevée [74]. Ils rapportent dans leurs travaux que le recuit réalisé sous l'atmosphère d'un gaz inerte (Ar) que la structure magnétite ne subit aucune oxydation même pour des recuits de 650°C [75]. Il ressort de ces travaux que l'aimantation à saturation du composé Fe₃O₄ est affectée par la taille des cristallites et varie ainsi de 31 à 60 uem/g lorsque la taille augmente de 8,5 à 15,5 nm. Un tel effet de la taille sur M_s de Fe₃O₄ a été reporté aussi par d'autres chercheurs [76]. Toutefois, afin de contrôler la monodispersion et la forme des nanoparticules de la magnétite, certains auteurs ont fait introduire un agent tensioactif. Par exemple, *Shen et al.* [77] en agissant sur la concentration de l'agent tensioactif 'Sodium

Dodecyl Sulfate, SDS lors de la synthèse des nanoparticules Fe_3O_4 que ces dernières présentent des formes nanosphères, nanoaiguilles et nanocubes (cf. **Figure I-13**). Ainsi, suite à cette étude, il a été remarqué que la morphologie des nanoparticules a un grand effet sur la valeur mesurée de M_s . Par conséquent, M_s de Fe_3O_4 varie de 75,9uem/g pour une forme nanosphérique à 108,1uem/g pour une forme nanocubes alors qu'elle est de 94,2uem/g pour une forme aiguille. Ceci met donc en relief la forte corrélation entre l'aimantation à saturation M_s et la formes des nanoparticules. Toutes ces valeurs mesurées de M_s restent élevées par rapport à la valeur du composé Fe_3O_4 dans sa forme massive ($M_s=90\text{uem/g}$, [78]).

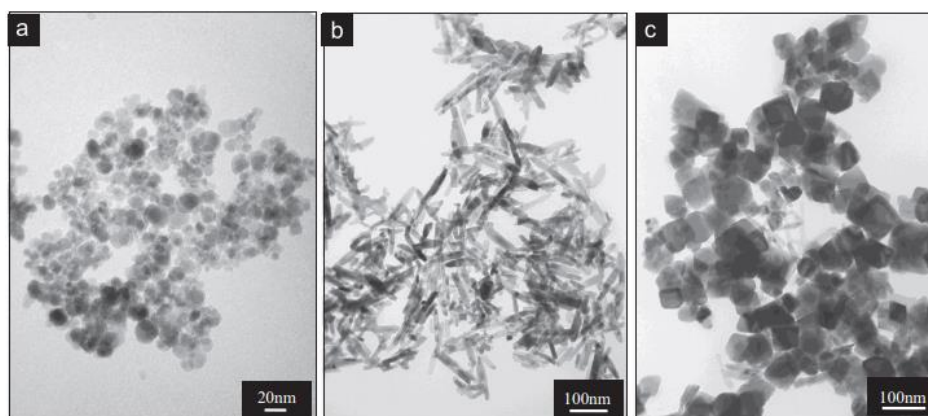


Figure I-13 : Image MET de nanoparticules magnétites obtenues par la méthode de coprécipitation où on voit bien les formes ; nanosphères (avec 0gramme de SDS) (a), nanoaiguilles (0,4g de SDS) (b) et nanocubes (0,8g de SDS) (c).

Aussi, différentes morphologies de la magnétite ont été contrôlées également par le tensioactif *polyéthylène glycol* lors de la synthèse [79]. *Zhou et al.* [80] ont synthétisé des nanoparticules d'oxydes de fer (magnétite et hématite) par voie hydrothermale et ont abouti pour le composé Fe_3O_4 à des nanoparticules sous formes d'octaèdres, de barres et de cubes et à $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sous formes de tubes et/ou d'hexagones. Ces nano-oxydes présentent des propriétés magnétiques importantes ($M_s=76\text{-}93\text{uem/g}$) ainsi qu'une bonne biocompatibilité pour des applications dans la bio-séparation, la bio-défection, en imagerie par résonance magnétique et aussi pour l'hyperthermie magnétique [81].

De son côté, la vitesse d'agitation lors de la coprécipitation a un effet sur le comportement physico-chimique des nanoparticules du composé Fe_3O_4 , ainsi *Valenzuela et al.* [82] ont établi une étude dans laquelle ils examinent l'impact de l'agitation mécanique sur la magnétite coprécipitée, ils ont constaté donc que l'échantillon synthétisé avec des vitesses de 18000 et 25000tr/min implique l'apparition de phases secondaires à savoir la goethite et l'hématite. Pourtant, la magnétite préparée par une simple agitation magnétique ne révèle aucune impureté et présente une aimantation M_s de 73,2uem/g. *Farshad et al.* [83] mentionnent dans leurs

travaux l'effet de la nature des précurseurs (chlorures, sulfates ou nitrates) utilisés comme produits de départ pour coprécipiter des nanoparticules de la magnétite. Ils ont trouvé que la coprécipitation de sulfate de Fe(II) et chlorure de Fe(III) sous l'action de la base Na(OH) conduit à la magnétite brute avec une taille de 8,7nm et une valeur d'aimantation M_s égale à 51,2uem/g. En d'autres termes, la nature des précurseurs mène à des propriétés structurales et morphologiques variées et par conséquent à des comportements magnétiques divers de la magnétite. *Can et al.* [84] ont synthétisé par broyage mécanique la magnétite d'une taille moyenne de 23nm qui sous l'effet du recuit elle s'oxyde en maghémite. Un tel résultat est en contradiction avec les travaux de la référence [73]. Ceci peut être due aux méthodes de synthèse utilisées. Les mesures de $M(T)$ réalisées par la procédure ZFC/FC (cf. **Figure I-14**), dans la gamme de température 5-300K, montrent que les moments magnétiques sont bloqués le long leurs direction d'anisotropies. Par conséquent, les propriétés superparamagnétiques n'ont pas été observées pour la magnétite nanostructurée.

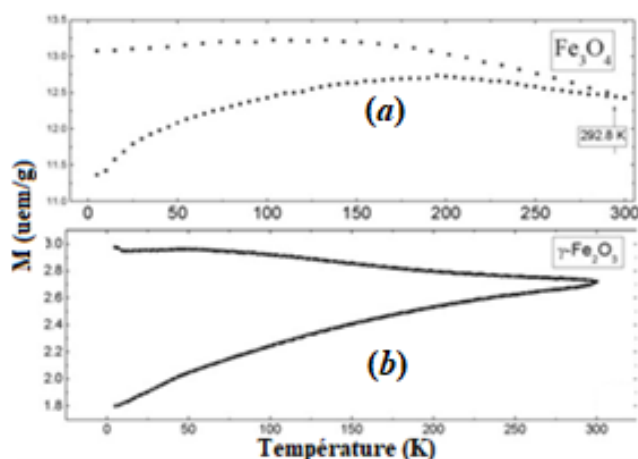


Figure I-14 : Courbes ZFC/FC mesurées sous un champ de 100Oe, pour la magnétite (a) et la maghémite (b).

VI.1.2. Ferrite de cobalt

Huixia et al. [85] ont synthétisé des nanoferrites de cobalt par la méthode de coprécipitation tout en agissant sur certains paramètres comme la concentration de la base précipitante (pH), la température et le temps de vieillissement ainsi que la température de du recuit. Par conséquent, une structure ferrite spinelle a été obtenue sous certaines conditions de coprécipitation telles qu'un pH de 12 et un recuit à 800°C. En particulier, ces auteurs ont conclu que M_s augmente avec la température de calcination. Les mesures magnétiques révèlent des valeurs élevées de M_s et de H_C et qui sont respectivement égales à 72,95uem/g et 7170e. De même, *El-Shobaky et al.* ont étudié également certains effets en relation avec les conditions de préparation de CoFe_2O_4 synthétisé par la méthode de coprécipitation à savoir le pH , la température de coprécipitation (T_{cop}) et l'effet de recuit sur les propriétés physicochimiques et

catalytiques. Ils ont pu ainsi constater que le recuit de l'hydroxyde de cobalt-fer coprécipité à différentes pH et T_{cop} conduit à la formation de la phase cobalt ferrite spinelle pour des recuits supérieurs à 400°C alors que les paramètres, pH et T_{cop} , ont beaucoup impacté le degré de cristallinité ainsi que la taille des cristallites de $CoFe_2O_4$. De plus, ils déduisent que l'activité catalytique de ce ferrite a été affectée par le pH et la T_{cop} [86]. *Yuqiu et al.* ont étudié l'impact de la T_{cop} sur la taille des nanoparticules, les propriétés structurales et magnétiques de $CoFe_2O_4$ coprécipité et ils ont conclu que la taille moyenne des nanoparticules augmente avec l'augmentation de T_{cop} . Une valeur maximale de coercivité (H_C) de 3267Oe est obtenue pour l'échantillon synthétisé par coprécipitation à T_{cop} de 70°C [87]. En outre, *El-Okr et al.* [88] ont réalisé une caractérisation magnétique des nanoferrites de cobalt obtenues par la voie de coprécipitation et ce en utilisant l'hydroxyde d'ammonium comme agent assurant la coprécipitation avec une T_{cop} variant de 20 à 80°C. Selon cette étude, il a été montré que la taille des cristallites est comprise entre 11 et 45nm et dépend du pH et de la T_{cop} . Aussi, l'effet de la taille conduit à une variation de M_s de 5 à 67uem/g quant à H_C , il affiche une valeur maximale de 650Oe correspondante à une taille de cristallites de 29nm, puis elle diminue à 395Oe lorsque la taille des cristallites est de 45nm. Un tel comportement de H_C en fonction de la taille est attribué, selon ces auteurs, à la combinaison entre l'anisotropie de surface du nanoferrite de cobalt et l'énergie thermique. Plus encore, une étude réalisée par *El-Okr*, montre que le paramètre magnétique M_r/M_s augmente avec la taille et que le composé $CoFe_2O_4$ dont la taille est de 45nm possède un M_r/M_s de 0,51. D'après la littérature, cette valeur reflète que le système de nanoparticules présente une anisotropie uniaxiale [89]. Toutefois, le H_C présente un maximum à certaine taille qui peut être reliée à la structure monodomaine du composé. Un tel comportement de H_C en fonction de la taille des nanoparticules a été discuté par le modèle établi par *Herzer* [18] permettant de distinguer entre le caractère monodomaine et le caractère multidomaine et ce selon l'évolution de H_C en fonction de la taille de la nanoparticule.

Par ailleurs, une étude consacrée à l'influence de la taille des cristallites sur les propriétés de $CoFe_2O_4$ nanostructuré par broyage mécanique et frittage a été établie par *Waje et al.* [90]. Dans leurs travaux, les paramètres de broyage tels que la durée de broyage, le rapport billes-poudre (RBP) et la température de broyage ont été mis en jeu. Ainsi, la poudre broyée révèle un effet considérable sur les propriétés du composé $CoFe_2O_4$ et qui sont dues à la durée du broyage ainsi que le RBP sur la taille de la poudre nanostructurée, toutefois la température de frittage joue un rôle primordial pour ce qui est la taille finale des échantillons et la formation de la phase spinelle avec bonne cristallinité. De plus, les mesures magnétiques des échantillons non frittés ont montré que les valeurs mesurées de la coercivité sont très faibles et ce à cause

de la nature superparamagnétique de CoFe_2O_4 . Pour ce qui est de l'aimantation à saturation, M_s , une valeur maximale de 48 uem/g a été observée pour CoFe_2O_4 préparé avec *RBP* de 8:1 suivi d'un frittage à 1000°C. Vu que le ferrite de cobalt est de type inverse d'un point de vue théorique ($t=1$), des travaux antérieurs montre que ce ferrite synthétisé par autocombustion suivi par des calcinations allant de 300 à 1100°C ont montré que des valeurs élevées de H_C (1091,72 Oe) et de M_s (54,76 uem/g) ont été obtenues respectivement pour des traitements thermiques de 900 et 1100°C [91]. Aussi, l'analyse *XPS* a mis l'accent sur la distribution cationique de CoFe_2O_4 révélant que les recuits réalisés à 500 et 900°C conduisent respectivement aux distributions cationiques suivantes $(\text{Co}_{0,24}\text{Fe}_{0,48})[\text{Co}_{0,76}\text{Fe}_{1,52}]\text{O}_4$ et $(\text{Co}_{0,36}\text{Fe}_{0,66})[\text{Co}_{0,64}\text{Fe}_{1,34}]\text{O}_4$. Une répartition des cations Co^{2+} et Fe^{3+} entre les sites (A) et [B] montre que le composé CoFe_2O_4 est partiellement inverse et ce à cause de la technique de synthèse utilisée d'une part et des recuits réalisés d'autre part. *Safi et al.* [92] ont préparé le composé CoFe_2O_4 par trois techniques différentes la coprécipitation, l'hydrothermale et le sol-gel autocombustion. Ces techniques permettent la synthèse de la phase spinelle avec des tailles moyennes de cristallites variée, respectivement de 16, 18 et 178 nm, et des taux de cristallinité élevé (85-100%). L'affinement des spectres de diffraction des *RX* par la méthode *Rietveld* a mis en évidence la contribution de la méthode de synthèse à la répartition des ions métalliques entre les sites (A) et [B]. Par conséquent, les méthodes de coprécipitation, d'hydrothermale et sol-gel autocombustion entraînent respectivement des distributions cationiques telles que $(\text{Co}_{0,18}\text{Fe}_{0,82})[\text{Co}_{0,82}\text{Fe}_{1,18}]\text{O}_4$, $(\text{Co}_{0,21}\text{Fe}_{0,79})[\text{Co}_{0,79}\text{Fe}_{1,21}]\text{O}_4$ et $(\text{Co}_{0,18}\text{Fe}_{0,82})[\text{Co}_{0,82}\text{Fe}_{1,18}]\text{O}_4$. *Safi et al.* [93] traitent, dans une autre étude, le rôle de la base précipitante $\text{Na}(\text{OH})$ sur la distribution cationique du système Co-ferrite ainsi que la taille des nanoparticules précipitées. Cette dernière augmente de 5 à 24 nm lorsque le *pH* augmente de 8 à 13, et un degré de cristallinité de 83-90% a été obtenu pour des *pH* allant de 12 à 13. Pour sa part, le degré d'inversion cationique (t) diminue de 0,91 à 0,81 lors de l'augmentation du *pH*. *Chithra et al.* [94] ont mené des études sur des nanoparticules de CoFe_2O_4 élaborées par la voie sol-gel et le résultat le plus marquant dans leur étude réside dans le comportement magnétique observé dit «*exchange-spring-like*» dans le composé brut. Un tel comportement s'est manifesté pour des températures inférieures à 150 K et disparaît pour des mesures réalisées à 300 K comme le montre la **Figure I-15**.

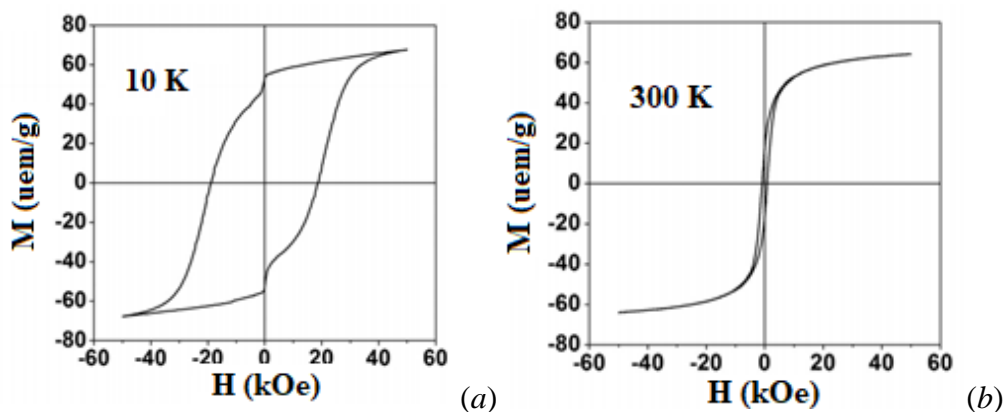


Figure I-15 : Courbes $M(H)$ de ; Co-ferrite brut mesuré à 10K (a) et Co-ferrite calcinés et mesurée à 300K (b).

VI.2. Paramètres influençant les propriétés structurale et magnétique des ferrites spinelles

VI.2.1. Effet de la température de recuit

Cas de la magnétite

Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'effet du recuit fait partie de la méthode de synthèse, nous rappelons quelques résultats relatifs à l'effet du recuit sur la magnétite. Des études réalisées sur des nanoparticules de la magnétite préparées par la voie hydrothermale [8] montrent que des recuits réalisés *i)* à 250°C sous air transforme la phase de ces nanoparticules en maghémite et *ii)* à 500°C sous une atmosphère d'Ar entraîne une seconde transition en hématite. L'influence du recuit sur les propriétés structurale de la magnétite a été étudié par plusieurs chercheurs, le lecteur peut consulter les références suivantes [95], [96].

Cas du ferrite de cobalt

Le ferrite de cobalt préparé par sol-gel ont été étudiés par *Chandra et al.* [96] où ils ont examiné l'effet du recuit (300, 500, 700 et 900°C) sur ces échantillons. Le but recherché est de suivre la cinétique de cristallisation de ces nanoparticules (**figure I-16 (a)**). Il en ressort que la valeur de M_s passe de 53 à 85 uem/g avec l'augmentation de la température de recuit. De plus, l'analyse par spectrométrie Mössbauer à la température ambiante révèle un comportement ferrimagnétique très dominant des nanoparticules et que la fraction paramagnétique disparaît au fur et à mesure que la température de recuit augmente (**Figure I-16 (b)**). De même, d'autres travaux de recherche réalisés sur le composé CoFe_2O_4 ayant subi des recuits à des températures variés montrent une amélioration de cristallinité [97]–[99]. En s'appuyant donc sur ces travaux, nous avons remarqué que le Co-ferrite n'a fait apparaître aucune transformation de phase même pour des températures de recuit élevées (900°C).

Par ailleurs, le recuit entraîne généralement l'augmentation de la taille des grains et affecte donc les propriétés physiques, en particulier les propriétés magnétiques et hyperfines. Ainsi, *Akhlaq et al.* [99] ont mesuré des valeurs de M_s allant de 59 à 81 uem/g lorsque la taille des grains croît de 20 à 60 nm. Un comportement similaire a été trouvé par *Chandra et al.* [96], M_s passe de 53 à 85 uem/g lorsque la taille des nanoparticules passe de 10 à 40 nm. Le même comportement a été observé pour le champ hyperfin dans les sites (A) et [B].

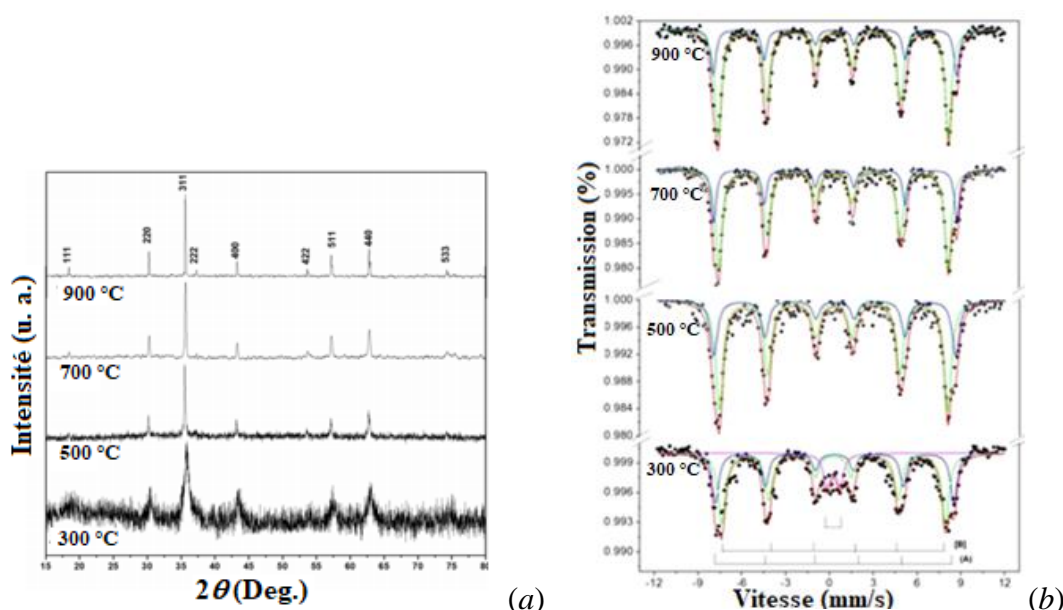


Figure I-16 : Spectres DRX (a) et spectres Mössbauer sur ^{57}Fe (b) de CoFe_2O_4 recuit à différentes températures.

VI.2.2. Influence de la substitution sur les propriétés de CoFe_2O_4

Dans ce paragraphe, nous allons exposer brièvement quelques éléments utilisés dans la substitution du Co-ferrite. Ce Co-ferrite comme n'importe quelle spinelle peut être substitué par un élément divalent ou trivalent magnétique ou non. Nous allons donc rappeler quelques résultats tirés de la bibliographie qui traitent la substitution du ferrite de cobalt. Nous rappelons à l'occasion que le présent travail vise la substitution par des éléments diamagnétiques Mg^{2+} et Al^{3+} vue que peu d'études ont été réalisées sur ces éléments et nous estimons que leurs insertions dans la structure de Co-ferrite pourraient conduire des résultats intéressants.

a) Substitution par un élément divalent (Me^{2+}) : $\text{Co}_{1-x}\text{Me}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, où x la teneur du substituant

Andhare et al. [100] ont étudié le dopage de CoFe_2O_4 par l'ion Zn^{2+} en utilisant comme méthode de synthèse la coprécipitation suivie d'un recuit du produit brut à 900°C. D'après cette étude, l'introduction de l'ion Zn^{2+} conduit à une réduction des propriétés magnétiques du Co-ferrite à savoir M_s , H_C et M_r/M_s . Ceci peut être due au caractère diamagnétique du zinc et

de sa forte préférence d'occuper le site (A), ce qui oblige l'immobilisation des ions Fe^{3+} vers le site [B]. Ainsi, la coprésence des ions Co^{2+} et Fe^{3+} dans ce dernier site améliore l'interaction d'échange BB et affaiblit donc le couplage AB au fur et à mesure que la composition de l'ion Zn^{2+} augmente. Par exemple, la valeur de M_s , mesurée à 5K diminue de 60,63 à 43,75 uem/g lorsque la teneur de l'ion Zn^{2+} passe de 0 à 1. Par ailleurs, une phase secondaire attribuée à l'hématite a été observée dans les composés CoFe_2O_4 et NiFe_2O_4 substitués par l'ion Mn^{2+} lors d'un recuit à 900°C [101]. Les auteurs ayant réalisé ce travail n'ont aucune discussion sur l'effet de la phase secondaire sur les propriétés structurales et magnétiques de CoMn-ferrite et NiMn-ferrite et ce en raison de son faible poids par rapport à la phase spinelle. De leurs côtés, les interactions hyperfines ainsi que l'anisotropie magnétique des nanoparticules CoFe_2O_4 ont été influencées par la substitution par l'ion Cu^{2+} [102], ainsi les auteurs ont pu contrôler la constante d'anisotropie par la composition du substituant. Ce contrôle a été expliqué par l'existence d'interaction d'interparticules et aussi par la distribution des cations sur les deux sites (A) et [B]. Les spectres Mössbauer correspondant au système CoCu-ferrite montrent des sous-spectres *Zeeman* traduisant le comportement ferrimagnétique de du composé $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. Dans leurs travaux sur ce système, *Balavijayalakshmi et al.* [103] montrent que la réduction du champ coercitif H_C en fonction de la teneur en Cu^{2+} peut être expliquée sur la base de l'existence de structures multidomaines. Aussi, la diminution observée de M_s a été attribuée à l'abaissement de l'intensité du couplage super-échange entre les sites (A) et [B]. Pour ce qui est de la substitution de CoFe_2O_4 par l'ion Mg^{2+} une transformation du ferrite de cobalt, qui de nature est magnétiquement dur à un matériau magnétique doux comme le laisse transparaître la **Figure I-17**. *Mund et al.* [104] ont préparé le composé $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ par la méthode sol-gel autocombustion et l'ont recuit à 1000°C. Vu que l'anisotropie magnétique du Mg-ferrite est connue être plus petite que celle du Co-ferrite puisque l'ion Mg^{2+} ne présente aucun électrons célibataires, ceci induit une réduction de l'anisotropie magnétocristalline au fur au mesure que la teneur de l'ion Mg^{2+} augmente dans le système Co-ferrite.

Autrement dit, l'interaction super-échange due à l'ion non-magnétique, $\text{Mg}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$, semble être faible par rapport aux cations magnétiques Co^{2+} et Fe^{3+} *i.e.* $\text{Co}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ et $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$, ce qui induit une réduction de l'anisotropie magnétocristalline. De même, les nanoparticules $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ont été synthétisées par la méthode d'autocombustion et puis calcinées à 800°C [12]. Dans cette étude, les auteurs ont remarqué que le comportement ferrimagnétique a été observé par la spectrométrie Mössbauer à travers la présence de deux

composantes magnétiques pour toutes les teneurs de Mg, et aussi une diminution du champ magnétique hyperfin lors de l'augmentation de la teneur de Mg. Les auteurs ont expliqué un tel résultat par la réduction de l'interaction super-échange induite par l'insertion de l'ion Mg dans le Co-ferrite. Les paramètres M_S et H_C ont subi les mêmes variations que celle relative au champ magnétique hyperfine, conséquence du remplacement de l'ion Co^{2+} magnétique par l'ion Mg^{2+} diamagnétique. Plus encore, *Dlamini et al.* [105] ont étudié le composé CoMg -ferrites synthétisé par une méthode chimique (*i.e.*, réaction glycol-thermale) par la technique de spectrométrie Mössbauer (**Figure I-17**).

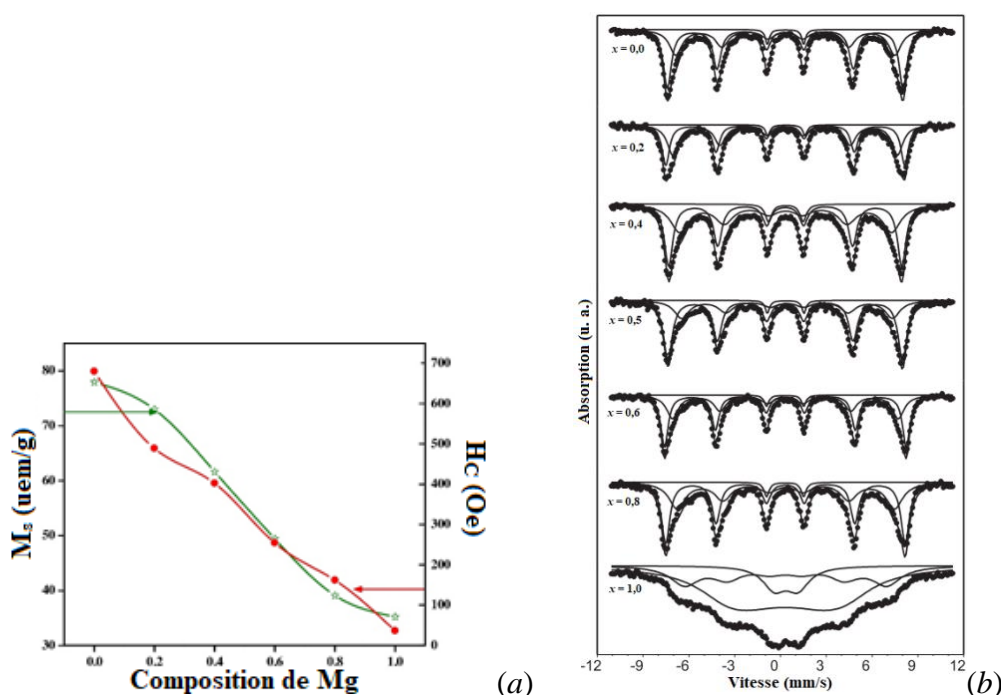


Figure I-17: Mesures à 300K de M_S et H_C (a) [104] et spectres Mössbauer (b) [105] du Co-ferrite substitué par différentes compositions (x) de l'ion Mg.

Les formes des spectres Mössbauer révèlent une considérable influence de l'ion Mg^{2+} substituant l'ion Co^{2+} , et que les échantillons dont la teneur de Mg, $x \leq 0,9$ montrent un comportement ferrimagnétique avec l'existence d'un paramagnétique. Pour ce qui est du spectre Mössbauer relatif à la composition $x=1$ (MgFe_2O_4), il montre une allure différente à celles observées pour les autres compositions avec des raies d'absorption très larges (**Figure I-17 (b)**). Ceci est expliqué, selon ces auteurs, par l'impact de la taille des cristallites qui dans ce cas sont très petites ($\sim 10\text{nm}$). Les auteurs ont également souligné une réduction du champ hyperfine pour chaque site, site (A) et [B] lors de l'augmentation de la teneur en Mg^{2+} . De leurs côtés, *Ahmed et al.* [106] ont réalisé des mesures de susceptibilité magnétique (χ_M) sur le système $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ préparé par la méthode céramique. Ils ont conclu que l'addition de

Mg^{2+} n'a pas vraiment affecté la température de Curie T_C , celle-ci est comprise entre 640 et 750K [106].

b) Substitution par un élément trivalent (Me^{3+}) : $CoMe_xFe_{2-x}O_4$

Les éléments substituant le Fe^{3+} dans le Co-ferrite sont trivalents, la plupart de ces éléments sont des métaux de terres rares (TR) avec une faible teneur inférieure à 0,1 (*i.e.*, $CoTR_{0,1}Fe_{1,9}O_4$). Par exemple, Xiaofei *et al.* [107] ont étudié l'effet de la substitution par les ions de terres rares ($TR^{3+}=Pr^{3+}$, Sm^{3+} , Tb^{3+} et Ho^{3+}) sur les propriétés du ferrite de cobalt en utilisant la méthode hydrothermale.

Selon les résultats obtenus, la substitution par un ion de TR^{3+} entraîne la diminution de la taille des nanoparticules, de l'aimantation, de la coercivité et améliore spécifiquement la capacité d'adsorption du Co-ferrite, une caractéristique qui fait de ce ferrite un échantillon candidat pour des applications dans le traitement des eaux usées pour élimination des polluants tels que les colorants et certains composés (AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , Hg^{2+} et Pb^{2+}) [108]. D'un autre côté, certains métaux de transitions tels que Mn^{3+} , Y^{3+} et Cr^{3+} substituant l'ion Fe^{3+} mènent par conséquent à la dilution magnétique du ferrite de cobalt. Il est à souligner que l'utilisation des éléments non-magnétiques permettent d'optimiser la

température de Curie T_C de $CoFe_2O_4$ pour la déplacer vers la température ambiante, et ce pour exploiter ces matériaux dans la réfrigération magnétique. Récemment, une étude rapporte que l'addition de l'ion Al^{3+} dans le Co-ferrite réduit la dureté magnétique du ferrite et augmentent d'autre part sa résistance électrique. Cet effet introduit par l'ion Al^{3+} est recherché pour des applications dans les transformateurs de puissance et les télécommunications [109]. L'analyse par spectrométrie Mössbauer, selon la dernière référence (Figure I-18) élucide une forte influence sur les propriétés hyperfines et ce suite à la substitution par l'ion Al^{3+} . Pandit *et al.* [110] ont également synthétisé par la méthode céramique le système $CoAl_xFe_{2-x}O_4$ dans laquelle ils examinent l'impact de l'ion Al^{3+} sur les propriétés structurales, électrique et magnétique du Co-ferrite. Comme résultat plus marquant de cette étude, les échantillons

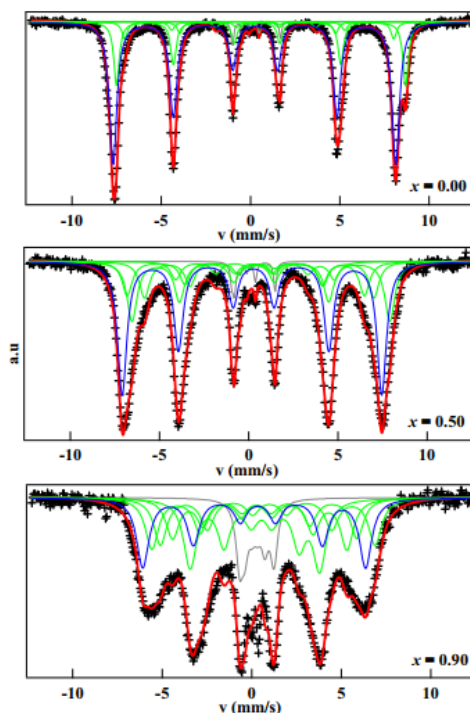


Figure I-18 : Spectres Mössbauer sur ^{57}Fe obtenus pour le système $CoAl_xFe_{2-x}O_4$ à 300K.

CoFe₂O₄ substitués par l'ion Al³⁺ sont magnétiquement doux et présentent une forte résistance électrique, comme il a été reporté dans la référence [109]. Le système CoAl_xFe_{2-x}O₄, est un matériaux doté de propriétés intéressantes pour des utilisations dans les transformateurs de puissances utiles pour des applications électriques.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté un rappel sur quelques notions du magnétisme, les différentes catégories de matériaux magnétiques, les cycles d'hystérésis magnétique et l'anisotropie magnétique. Une généralité sur les ferrites spinelles a été abordée, dans laquelle nous nous sommes limités aux ferrites de types spinelles. Encore, la dépendance du caractère monodomaine et superparamagnétisme avec la taille des particules a été évoquée et illustrée en se référant aux exemples de ferrites spinelles. Nous avons aussi établi un état de l'art sur les nanoparticules de la magnétite (Fe₃O₄) et le ferrite de cobalt (CoFe₂O₄) à travers lequel nous avons exposé l'effet de la méthode de synthèse, et les paramètres pouvant l'influencer, ainsi que l'effet du traitement thermique sur les propriétés structurales, magnétiques et hyperfines de Fe₃O₄ et CoFe₂O₄. De plus, l'apport de la substitution par Me²⁺ et Me³⁺ a été examiné pour le cas du ferrite de cobalt. Il est à souligner que les deux composés la magnétite et le ferrite de cobalt présentent des propriétés intéressantes dédiées à de nombreuses applications dont en particulier des applications dans le domaine de l'hyperthermie et la réfrigération magnétiques.

**Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques de
caractérisation**

Introduction

Ce chapitre s'articule autour de la synthèse et la caractérisation par différentes techniques complémentaires des échantillons oxydes à la base du fer (*i.e.*, magnétite et ferrite de cobalt) objets de ce travail. La synthèse desdits échantillons a été effectuée par voie chimique, la technique de coprécipitation [52]. Comme étude préliminaire, nous avons examiné l'effet du traitement thermique sur la magnétite et la ferrite de cobalt bruts. Ensuite, nous nous intéressons davantage au ferrite de cobalt due principalement à sa stabilité thermique en fonction du recuit même à des températures élevées (*e.g.*, 1000°C, [99]). De ce fait, deux séries d'échantillons ont été également préparées selon la même méthode et dans les mêmes conditions de préparation, et ce dans le but d'étudier l'effet de la substitution sur les ferrites de cobalt tout en substituant dans une première étape l'ion Co^{2+} par l'ion Mg^{2+} (cette première série d'échantillon sera notée $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ où x varie de 0 à 1), et dans une seconde étape nous substituons l'ion Fe^{3+} par l'ion Al^{3+} (ceci constituera la seconde série $\text{CoAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ où x varie de 0 à 1).

Suite à la synthèse des échantillons Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ et $\text{CoAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ et afin de caractériser leurs propriétés, nous présenterons l'ensemble de techniques expérimentales complémentaires que nous avons utilisés pour leurs caractérisations aussi bien structurale que magnétique. Ces techniques concernent donc l'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique en transmission, la microscopie électronique à balayage, la magnétométrie à *SQUID* 'Superconducting Quantum Interference Device', la magnétométrie à échantillon vibrant (*VSM*) 'Vibrating Sample Magnetometry' et la spectrométrie Mössbauer en mode transmission.

Dans une suite logique, nous décrivons dans un premier temps la technique de synthèse des échantillons puis nous donnons les principes de fonctionnement des équipements utilisés pour les caractérisations tout en donnant une description succincte de chacun d'eux. Il est à souligner que toutes les mesures ont été réalisées à la température ambiante à l'exception des mesures magnétique et quelques mesures de spectrométrie Mössbauer qui ont été réalisées aux basses températures. Aussi, nous rappelons que certaines de ces caractérisations ont été réalisées dans le cadre de collaborations à savoirs :

- **Les mesures Mössbauer aux basses températures** (6 et 80K) ont été réalisées en collaboration avec le Professeur SW Dubiel de la Faculté de Physique et Sciences Informatiques Appliquées de l'Université AGH des Sciences et Technologie en Pologne.

- **Les mesures magnétiques et observations microscopiques** ont été faites en collaboration avec le Professeur BFO Costa de l'Université de Coïmbra, Centre de Physique au Portugal.
- **Les observations au microscope électronique** ont été réalisées en collaboration M. Emo et le Professeur J. Ghanbaja chef du "Centre de Compétences en Microscopies, Microsondes et Métallographie (CC3M)" Institut Jean Lamour, Université de Lorraine, France.
- **Les mesures magnétiques** ont été réalisées en collaboration l'Equipe de Recherche "Matériaux Magnétiques et Applications (Professeurs A. Fnidiki, F. Richomme, J. Juraszek)", Groupe de Physique des Matériaux, Normandie Université, France.

I. Préparation d'échantillons

I.1. Méthode de coprécipitation

La coprécipitation est la méthode choisie pour élaborer nos produits, elle permet donc de synthèse des nanoparticules selon l'approche '*bottom-up*'. Il s'agit de la voie de synthèse la plus utilisée pour la synthèse des nanoparticules magnétiques [52]. Cette technique est très utilisée par les laboratoires de recherche ainsi que les industriels (*cf.* **Figure II-1**), et ce grâce aux avantages qu'elle présente, c'est pourquoi nous l'avons choisi pour préparer nos échantillons.

Le mécanisme de la coprécipitation consiste à faire coprécipiter des ions métalliques en phase aqueuse par une action de la base précipitante (*i.e.*, la soude). Ces ions métalliques proviennent de l'utilisation des précurseurs qui sont disponibles sous la forme chlorures, nitrates, sulfates ou acétates. Il est connu que le type de précurseur métallique utilisé en coprécipitation influe beaucoup sur le produit synthétisé et aussi sur la forme et la taille des nanoparticules [83]. Plus encore, la base précipitante mise en jeu porte un effet sur l'échantillon synthétisé [111].

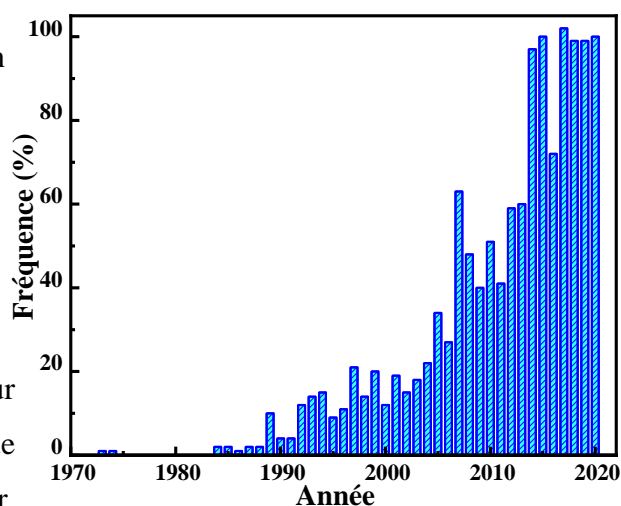
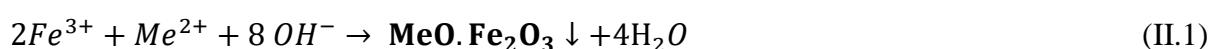


Figure II-1 : Taux d'utilisation de la méthode de coprécipitation depuis l'année 1970 jusqu'à 2020 (selon *Scopus*).

I.2. Synthèse des nanoparticules Fe₃O₄ et CoFe₂O₄

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre précédent, la structure de ferrite spinelle est bien connue par MeFe₂O₄, où Me²⁺ s'identifie à Fe²⁺ pour la magnétite, tandis que dans le cas du ferrite de cobalt, Me²⁺=Co²⁺. La synthèse de la magnétite consiste donc en une coprécipitation des ions ferreux et ferrique (Fe²⁺ et Fe³⁺) de mélange d'une solution dont le rapport molaire Fe²⁺/Fe³⁺ est égal à 1/2, tout en ajoutant bien entendu l'agent précipitant dont le pH est basique. Quant au ferrite de cobalt, il a été synthétisé selon le même principe que la magnétite et ce en coprécipitant les ions Co²⁺ et Fe³⁺ avec un rapport molaire de 0,5 à l'aide du même agent. La réaction chimique qui décrit la coprécipitation des échantillons est donnée par l'**Equation II.1**.



où, le terme MeO représente FeO pour la magnétite et CoO pour le ferrite de cobalt. Les précurseurs des ions métalliques ainsi que la base précipitante utilisés pour la synthèse des échantillons sont regroupés dans le **Tableau II-1**.

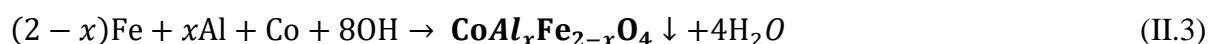
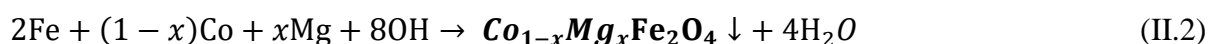
Tableau II-1 : Réactifs utilisés pour la synthèse par coprécipitation

Ions	Type de précurseur	Fournisseur	Pureté (%)	Base précipitante
Fe ³⁺	Chlorure de fer (III) FeCl ₃ .6H ₂ O	<i>Alfa Aesar</i>	97	Hydroxyde de sodium, NaOH (Fournisseur, VWR <i>Chemicals</i> , 98%)
Al ³⁺	Chlorure d'aluminium (III) AlCl ₃ .6H ₂ O	<i>VWR Chemicals</i>		
Fe ²⁺	Sulfate de fer (II) FeSO ₄ .7H ₂ O	<i>Alfa Aesar</i>	98	
Co ²⁺	Sulfate de cobalt (II) CoSO ₄ .7H ₂ O	<i>Alfa Aesar</i>		
Mg ²⁺	Sulfate de magnésium (II) MgSO ₄ .7H ₂ O	<i>Alfa Aesar</i>		

I.3. Synthèse de CoFe₂O₄ substitués par Mg²⁺ et Al³⁺

La substitution du ferrite de cobalt est souvent faite par des métaux de transitions et par des métaux de terres rares. A notre connaissance, la substitution des éléments tels que Mg²⁺ (métal alcalino-terreux) et Al³⁺ (métal pauvre) est relativement peu rapportée dans la littérature. Ainsi, l'insertion de ces éléments pourrait conduire à des propriétés intéressantes pour des applications prometteuses en particulier dans le domaine de l'hyperthermie magnétique (CoMg-ferrite) et la réfrigération magnétique (CoAl-ferrite).

Dans ce contexte, et afin d'étudier l'effet de la substitution sur le ferrite de cobalt dans ce travail, nous avons choisi le magnésium (Mg^{2+}) pour substituer l'élément de cobalt avec des concentration, x , allant de 0 à 1. De même, pour l'ion dopant l'élément fer (Fe^{3+}), nous avons choisi l'aluminium avec une teneur variante de 0 à 1. Les précurseurs correspondant à Mg^{2+} et Al^{3+} , utilisés dans la synthèse, sont mentionnés dans **Tableau II-1**. La réaction chimique qui produite pour la coprécipitation de CoMg-ferrites et celle de CoAl-ferrites sont décrites respectivement par les **Equations II.2** et **II.3**.



I.4. Démarche suivie pour la préparation des échantillons

L'objectif de cette partie expérimentale est de décrire la méthodologie de préparation d'une masse de 2g de nanoparticules de la magnétite et ce en utilisant les précurseurs des ions ferreux et ferriques données dans le **Tableau II-1**. Nous précisons que c'est le même protocole qui a été aussi suivi pour la synthèse pour d'autres échantillons, $CoFe_2O_4$, $Co_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ et $CoAl_xFe_{2-x}O_4$. En effet, au cours de la synthèse de nos échantillons, nous avons suivi des étapes que nous présenterons comme suit :

- **Étape 1 : préparation de la solution la base précipitante, Na(OH)**

Na(OH) constitue la soude permettant ainsi de coprécipiter Fe^{2+} et Fe^{3+} , sans laquelle aucune coprécipitation ne peut avoir lieu. Un volume de 100ml de la solution de Na(OH) dont la concentration est de 1M a été préparé. Pour ce faire, une masse de 4g de Na(OH) a été pesée puis placée dans une fiole jaugée dans laquelle va se solubiliser la quantité pesée, l'ajout de l'eau distillée tout en agitant manuellement la solution permet d'accélérer la solubilité de Na(OH) et d'avoir la base précipitante. Comme nous l'avons mentionné auparavant, que non seulement le type de la base précipitante qui impactera les propriétés des nanoparticules magnétiques mais aussi les conditions dans lesquelles, elle a agi pour coprécipiter et notamment les conditions de pH et de température dite de coprécipitation (T_{cop}). De ce fait, nous avons versé la solution de Na(OH) dans un bécher placé sur un agitateur magnétique et ce afin d'optimiser la T_{cop} à $70^\circ C$. Le contrôle de cette dernière a été fait à l'aide d'un thermomètre à sonde. Il est à souligner que le pH de l'agent Na(OH) à la température de coprécipitation T_{cop} a été contrôlé par un indicateur coloré (pH -papier), celui-ci indique un pH basique ($pH=12$). Nous soulignons qu'un pH de 12 est le plus considéré dans littérature, nous donnons à titre d'exemple les travaux relatifs aux références suivantes [85], [86], [94].

Par ailleurs, la solution de Na(OH) dont le pH et T_{cop} indiqués permet d'assurer un milieu basique dans le but de coprecipiter les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en magnétite. Ainsi, afin d'avoir de pouvoir travailler dans ces conditions, la solution a été déposée sur une plaque chauffante sous agitation magnétique. D'après le diagramme de *Pourbaix* du fer, le potentiel redox en fonction du pH , montre que la phase magnétite ne peut avoir lieu que pour des pH basiques *i.e.* variant entre 8 et 14.

- **Etape 2 : préparation de la solution des précurseurs**

Cette étape concerne la préparation de la solution contenant des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} , nous avons donc pesé une masse de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (Fe^{3+}) et une masse de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (Fe^{2+}) tout en respectant le rapport molaire Fe^{2+}/Fe^{3+} égale à 1/2. Ces masses ont été mélangées par la suite dans un bécher contenant un volume d'eau distillée, 100ml qui permettra de diluer les sels métalliques. Ensuite, nous avons gardé la solution des précurseurs sous agitation magnétique afin d'assurer la solubilité des précurseurs ainsi que l'homogénéité de la solution sans tenir compte la température de la solution.

- **Etape 3 : coprecipitation**

Une fois la température de co-précipitation, T_{cop} , de la base précipitante est égale à $70^\circ C$ pour la valeur de pH optimisée à 12, nous avons mélangé les solutions obtenues dans l'étape 1 avec celle de l'étape 2, et ce en ajoutant la solution des précurseurs à celle de la base précipitante. Toutefois, l'ajout de l'une de ces solutions à l'autre se fait par goutte-à-goutte [100]. Au cours de cette opération, le mélange prend brutalement une couleur noire témoignant de la formation rapide des nanoparticules de la magnétite en suspension. La croissance de telles nanoparticules est illustrée selon la réaction donnée par l'**Equation II.1**. Après une durée de 30min d'agitation magnétique, nous avons laissé la solution obtenue se refroidir à la température ambiante pour procéder à l'étape de filtration et de lavage.

- **Etape 4 : filtration, lavage et séchage**

Cette étape consiste à faire une filtration, dans un premier temps, pour éliminer les ions spectateurs comme Na^+ , Cl^- , OH^- et SO_4^{2-} et ce en utilisant une pompe à vide, une fiole à vide, un büchner et du papier-filtre. Dans une seconde étape, le lavage a été réalisé en ajoutant plusieurs fois de l'eau distillée et ce afin d'éliminer l'excès de OH^- existant dans le milieu. Ce processus de lavage est suivi par la mesure du pH puis arrêté une fois que le pH devient neutre ce qui témoigne de la propreté du notre produit. Ainsi, le produit obtenu possède la forme d'hydroxyde, Fe_3O_4-OH . Dans une troisième étape, nous séchons le produit afin de faire passer les nanoparticules de l'état hydroxyde à l'état oxyde par évaporation de OH et ce sous

l'action d'un flux thermique, rendu possible dans une étuve gardée à une température de 80°C pendant 12 heures. A la fin du séchage, nous avons l'échantillon est collecté puis broyé manuellement à l'aide d'un mortier afin d'obtenir une poudre d'oxyde de fer (magnétite). Ce produit est baptisé échantillon brut.

Il est à préciser que les échantillons de ferrites de cobalt, ferrites de cobalt substitués Mg^{2+} et ceux substitués Al^{3+} ont été synthétisés dans les mêmes conditions tout en suivant les mêmes étapes que la magnétite avec des rapports molaires (Co^{2+}/Fe^{3+}), ($Co_{1-x}^{2+}Mg_x^{2+}/Fe^{3+}$) et ($Co^{2+}/Fe_{2-x}^{3+}Al_x^{3+}$) et choisis tous égales à 1/2, x présente la concentration ou la teneur du substituant et varie entre 0 et 1. Quant aux précurseurs utilisés pour la synthèse sont des sulfates et des chlorures (**Tableau II-1**).

I.5. Recuit des échantillons synthétisés

Les nanoparticules brutes ainsi synthétisées telles que la magnétite, le ferrite de cobalt et le ferrite de cobalt substitué ont subi des traitements thermiques à différentes températures de recuit et ce dans un four tubulaire de type 'Nabertherm B180' (**Figure II-2 (a)**) installé dans notre Laboratoire. Ce four permet en effet de réaliser des recuits, sous l'air atmosphérique, à des températures allant jusqu'à 1300°C et avec un pas de 10°C/min. Il menu de plus d'une interface permettant de saisir le programme en deux temps (cf. **Figure II-2 (b)**) ; *i*) pour l'intervalle temps t_1-t_2 , la température du four augmente de la température ambiante jusqu'à la température de recuit (T_r) et *ii*) pour l'intervalle de temps t_2-t_3 , il définit la durée du recuit.

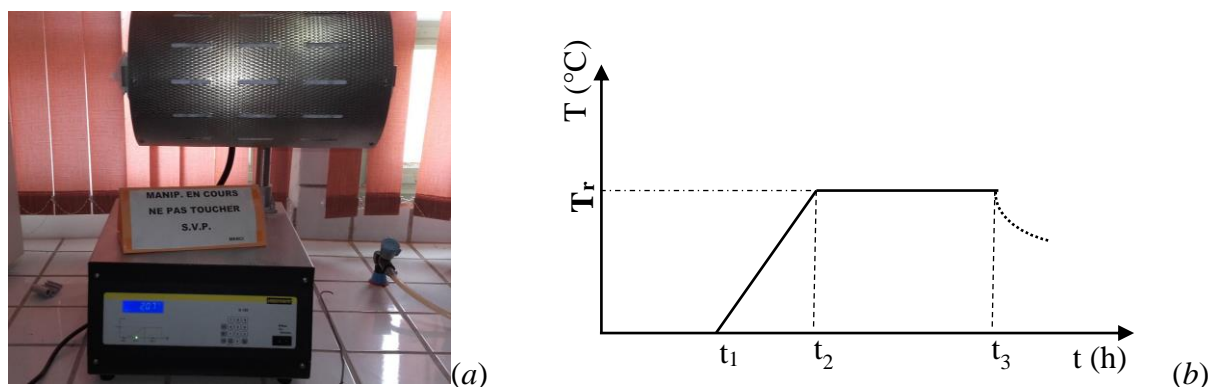


Figure II-2 : Four Nabertherm B180 (a) et schéma représentative du programme relatif à son réglage (b).

Il est à souligner que tous les échantillons ont été calcinés pendant 2 heures. Au-delà de t_3 , le four commence à se refroidir spontanément jusqu'à la température ambiante.

Le choix de la température de recuit, T_r , est déduit des analyses thermiques que nous avons réalisées à savoir des analyses thermogravimétriques décrivant les pertes de masse dans

l'échantillon sous l'effet de la température de four. Celles-ci sont complétées davantage par des analyses thermiques différentielles qui révèlent le comportement thermique de l'échantillon dans un intervalle de température donné. Ces deux analyses seront décrites dans la partie suivante consacrée aux techniques de caractérisation.

II. Techniques de caractérisation

II.1. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie

II.1.1. Principe

Les analyses thermiques différentielle (*ATD*) et thermogravimétrie (*ATG*) permettent l'étude du comportement thermique des matériaux, par la mesure d'une propriété (*e.g.*, la masse) de l'échantillon lorsque sa température augmente. Cette technique permet de déterminer sa température de cristallisation. En effet, le principe est de mesurer les pertes de masse et le flux de chaleur d'un échantillon brut lorsqu'il est soumis à un gradient de chaleur, sous une atmosphère contrôlée ou non. La **Figure II-3 (a)** présente le schéma de principe de l'appareil *ATD-TG* couplées utilisé. Pour sa part, l'*ATG* mesure la variation de masse d'un matériau en fonction de la température. Ainsi, elle renseigne sur l'échange de matière entre l'échantillon et son entourage, dans une atmosphère d'argon contrôlée et ce par un changement de masse. De son côté, l'*ATD* permet de suivre la différence de température entre l'échantillon ($T_{éch}$) et une référence ($T_{réf}$) durant le traitement thermique. Par conséquent, elle informe sur les effets thermiques accompagnant l'échauffement de l'échantillon. Sur une courbe de *ATD*, l'évaporation des solvants, qui dans notre cas est l'eau distillé, le départ de certains résidus, la décomposition et les transformations de phases peuvent se manifester sous forme de pics endothermiques. En revanche, l'oxydation et la cristallisation sont des phénomènes qui apparaissent elles aussi et se manifestent par des pics exothermiques.

II.1.2. Description de l'appareillage

L'appareil *ATD-TG* utilisé est de type *LabSys Evo Setaram 1600 °C* (*cf. Figure II-3 (b)*), il est constitué d'un four programmable en température, d'un thermocouple de pilotage, d'un régulateur de débit des creusets de travail et de référence et d'une microbalance. L'ensemble est piloté par un ordinateur qui permet le traçage de la courbe de perte des masses de l'échantillon (*ATG vs. T_{Four}*) ainsi que la courbe d'analyse thermique différentielle (*ATD vs. T_{Four}*).

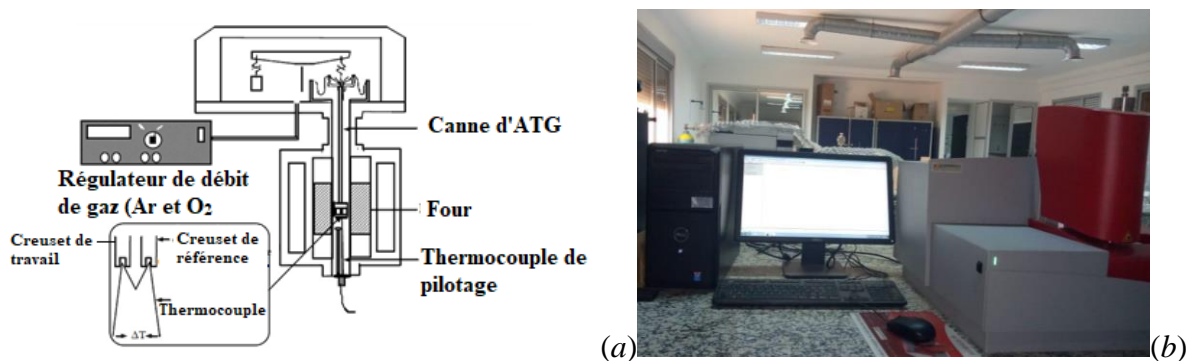


Figure II-3 : Représentation de l'appareil en configuration d'ATD-TG couplées (a). Photographie de l'appareil ATD-TG couplées utilisée pour nos mesures (b).

Les mesures de nos échantillons sont effectuées sous l'air atmosphérique dans un intervalle thermique, T_{Four} , allant de l'ambiante jusqu'à 1200°C et avec une vitesse de chauffe 10°C/min. Pour ce faire, une masse de quelques mg (10-20mg) de la poudre de l'échantillon brut est placée dans une nacelle inerte suspendue est soumise à une variation de température dans l'enceinte où règne le gaz inerte.

II.2. Caractérisation par diffraction des rayons X

Avant toute étude magnétique de nos échantillons, il est nécessaire de s'assurer dans un premier temps de leurs structures cristallines. Ainsi, la technique de diffraction des rayons X, *DRX*, permet la vérification de la phase cristallographique de chaque échantillon. En effet, une structure cristalline se distingue par son spectre de diffraction *RX* révélant des raies caractéristiques identifiables en se servant de fichiers standards. De cette manière, une impureté peut être repérée par ses raies dans le spectre *DRX*.

II.2.1. Principe

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse non destructive et exploitable pour analyser des échantillons sous diverses formes tels que des structures monocristallines ou polycristallines. En effet, lorsqu'un matériau cristallin est exposé au faisceau des rayons X, chacun des atomes le constituant diffuse, c'est-à-dire que le matériau se comporte comme une source d'ondes planes de faibles amplitudes se propageant dans toutes les directions. Ces ondes vont ainsi s'interférer produisant des faisceaux *RX* diffractés dans des directions bien déterminées par le réseau cristallin. Ainsi, des interférences constructives seront observées uniquement aux angles vérifiant la loi de *Bragg* présentée par l'**Equation II.4** [120].

$$2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = n \lambda \quad (\text{II.4})$$

où, d_{hkl} est la distance inter réticulaire, θ_{hkl} est l'angle de *Bragg*, ' n ' est l'ordre de diffraction (généralement on s'intéresse à l'ordre $n=1$) et λ la longueur d'onde des *RX*. Les faisceaux

diffractions donnent naissance au diffractogramme des RX , qui constitue une empreinte caractéristique de la structure de l'échantillon cristallin investigué.

II.2.2. Appareillage et informations issues de la mesure

Les spectres DRX obtenus de nos échantillons sont réalisés en utilisant un diffractomètre type *BRUKER D8 Advanced twin-twin* installé au centre d'analyse et de caractérisation de l'Université Sultan Moulay Slimane (**Figure II-4 (a)**). Cet appareil fonctionne en mode réflexion selon la géométrie *Bragg-Brentano* (**Figures II-4 (b,c)**), et dont les caractéristiques sont :

- Tension et courant du générateur sont, respectivement, 40kV et 40mA ;
- Anticathode en cuivre, dont la longueur d'onde est $\lambda_{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$;
- Diffractomètre piloté par un ordinateur utilisant le logiciel '*DIFFRAC.SUITE.EVA*';
- Mesures des échantillons réalisées à l'ambiante.

Il est à noter que tous les spectres DRX ont été mesurés dans la plage angulaire 2θ variant de 20 à 80°.

Par ailleurs, le dépouillement des spectres RX fournit une véritable identité de l'échantillon analysé permettant ainsi d'accéder à un certain nombre d'informations à savoir :

La structure cristalline : la détermination des positions des raies d'un spectre RX permet de remonter à la structure correspondante ainsi qu'aux paramètres de maille. Ceci, constitue donc l'indexation du diagramme RX à l'aide d'un logiciel, qui dans notre cas est le logiciel *DIFFRAC.SUITE.EVA* dédié de filtres chimiques. L'identification des raies de diffraction indexées s'établit par comparaison des données du spectre expérimental avec la base des données cristallographique (*PDF-2, powder diffraction files*) contenant les fichiers standards dits *JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standard)*. Les fichiers standards ont pris par la suite le nom de *ICDD (International Center for Diffraction Data)*, mais cette dernière appellation est moins utilisée dans la littérature. Le **Tableau II-2** regroupe quelques exemples de fichiers utilisés pour l'identification des phases. Ces fichiers standards présentent un recueil d'informations structurales de la phase formée, qui peuvent être réutilisées comme paramètres initiaux pour l'affinement par la méthode de *Rietveld* [112]. Cette méthode sera discutée dans ce qui suit et permet d'affiner les paramètres structuraux par un modèle théorique.

Le paramètre de maille 'a', pour une symétrie cubique est déterminé à partir du calcul des distances interréticulaires, d_{hkl} , correspondantes aux raies de diffraction relatives à leurs positions 2θ et ce en utilisant l'**Equation II.4**. En général, le paramètre 'a' est déterminé de la

position de la raie la plus intense. Ainsi, pour une spinelle cubique, le paramètre a est calculé via l'Equation II.5 [105].

$$a = \frac{d_{hkl}}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (\text{II.5})$$

où, h , k et l sont les indices de Miller.

Tableau II-2 : Quelques exemples de fichiers standards JCPDS.

Phase	Carte JCPDS	Phase	Carte JCPDS
Hexaferrite	Carte N. 80-1197	Hématite	Carte N. 33-0664
Grenat	Carte N. 43-0507	Ferrite de zinc	Carte N. 82-1049
Maghémite	Carte N. 39-1364	Ferrite de nickel	Carte N. 76-6120

La taille de nanoparticules ' D_{DRX} ' est une information déduite du spectre RX, cette taille moyenne des cristallites dépend fortement de la largeur des raies. Elle est calculée en utilisant l'équation de *Debye-Scherrer* dont l'expression est décrite par l'Equation II.6 [37].

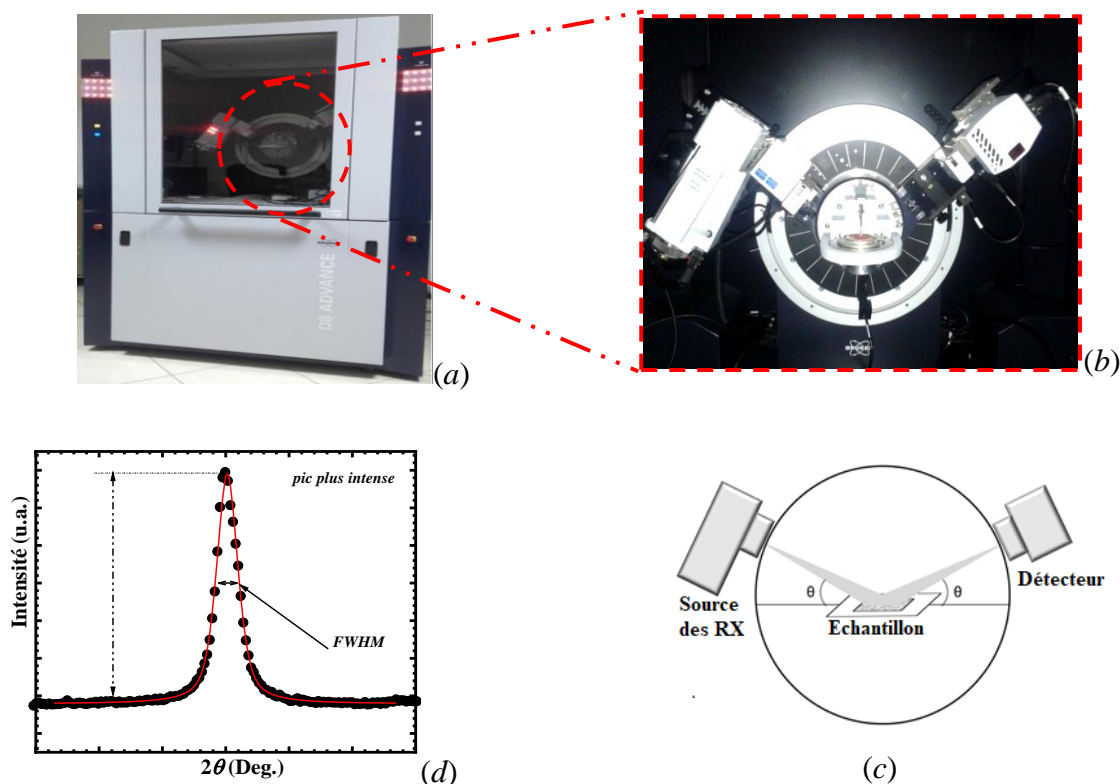


Figure II-4 : Photo du diffractomètre utilisé (a), agrandissement de la partie source, échantillon et détecteur (b), schéma de principe de l'appareil RX (c) et FWHM d'une raie de diffraction (d).

$$D_{DRX} = \frac{k \lambda}{FWHM \cos(\theta)} \quad (\text{II.6})$$

avec, λ la longueur d'onde du faisceau RX , k facteur de forme ($k=0,9$ pour les poudres), $FWHM$ (noté β ou encore $\Delta(2\theta)$) la largeur à mi-hauteur de la raie la plus intense (cf. **Figure II-4 (d)**) et θ la position de la raie.

II.2.3. Affinement par méthode *Rietveld*

La méthode de Rietveld est dédiée à l'analyse des poudres polycristallines par diffraction des rayons X et par diffraction des neutrons. Elle est performante pour l'analyse des données de diffraction réalisée sur les poudres polycristallines [113].

Pour cette technique, le processus d'affinement cherche à minimiser la fonction appelée résidu donnée par l'**Equation II.7** [113].

$$M = \sum w_i (Y_i - Y_i^{Cal})^2 \quad (\text{II.7})$$

où, Y_i est l'intensité observée au $i^{\text{ème}}$ pas, w_i est le poids associé à l'intensité observée ($w_i=1/Y_i$) et Y_i^{Cal} indique l'intensité calculée au $i^{\text{ème}}$ pas.

Les affinements de quelques spectres relatifs à nos échantillons ont été ajustés selon la méthode *Rietveld*, et ce en deux étapes principales : *i*) les paramètres globaux entre autres le paramètre de maille, le décalage par rapport au zéro, le bruit de fond, le profil de raies, les paramètres d'asymétries et les paramètres des orientations préférentielles ont été affinés dans un premier temps, *ii*) la seconde étape consiste en l'ajustement des paramètres structuraux, à savoir les positions atomiques, les coefficients isothermiques ainsi que les sites d'occupation des atomes.

L'évaluation de l'affinement est rendue possible par une comparaison du spectre théorique au celui observé, la différence entre ces deux spectres permet de porter un jugement sur l'ajustement établi. Aussi, les facteurs d'accords (ou de reliabilité) peuvent témoigner sur l'affinement du spectre RX . Ces facteurs peuvent être classés en deux groupes [114], [115]:

i) **Facteurs de profil**, qui sont le facteur de profil (R_p , *R-pattern*), le facteur de profil pondéré (R_{wp} , *R-weighted pattern*), le facteur minimum attendu (R_{exp} , *R-expected*) et le facteur dit 'goodness of fit' (χ^2).

ii) **Facteurs de structure**, nous distinguons le facteur de Bragg, R_B , et le facteur de structure, R_F , qui permettent de valider le modèle.

Il est à souligner que l'affinement n'est jamais idéal, ce qui peut être, généralement, lié au temps d'acquisition des données qui n'est pas suffisant pour avoir une bonne statistique et aussi à la quantité de matière (poudre). Par conséquent, les différents facteurs d'accord présentés précédemment permettent d'évaluer la qualité de l'affinement réalisé. Toutefois, aucun de ces

facteurs n'est satisfaisant d'un point de vue statistique et chacun d'eux ne rend compte que d'un domaine particulier de l'affinement, que ce soit l'accord de profil ou l'accord structural. Il est à mentionner également que l'œil humain est aussi l'un des meilleurs moyens permettant de juger la qualité de l'affinement, et ce par le biais de la différence entre le spectre représentant les données expérimentales et celui créé théoriquement selon le modèle structural mis en jeu.

II.3. Microscopie électronique en transmission et microscopie électronique à balayage

II.3.1. Microscopie électronique en transmission

II.3.1.1. Principe de fonctionnement

La microscopie électronique en transmission, *MET*, est une technique basée sur le principe d'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière. Cela consiste à guider ce faisceau par le moyen de dispositifs électromagnétiques et de le focaliser sur l'échantillon, suffisamment mince, afin de ne pas atténuer le faisceau incident. Lorsque le faisceau interagit avec l'échantillon, il engendre par la suite un ensemble de faisceaux d'électrons permettant de former l'image de l'échantillon ainsi que le cliché de diffraction électronique projeté sur l'écran fluorescent. Le microscope se présente comme une colonne où règne un vide ultra-poussé de l'ordre de 10^{-9} Torr (cf. **Figure II-5**), elle est répartie en plusieurs systèmes suivants :

i) **Le système d'illumination** formé d'une source d'électrons, de deux condensateurs et d'un diaphragme de condensateur. Un canon d'électrons permet donc de générer des électrons par différentes façons, ils sont ainsi émis soit par effet de champ (*FEG, field emission gun*) à partir d'une pointe en tungstène, soit par effet thermoélectrique comme ce qui est le cas du filament en W ou le céramique de hexasulfure de lanthane (LaB_6). Ensuite, les condensateurs focalisent le faisceau divergent délivré par le canon, ces condensateurs ne sont autres que des lentilles électromagnétiques à base d'électro-aimant possédant un canal axial qui permet le passage du faisceau d'électron. Les lentilles et le diaphragme condensateur assurent l'illumination d'une zone de l'objet (*i.e.*, échantillon) et permettent aussi de contrôler l'inclinaison du faisceau qui arrive à l'échantillon.

ii) **Le système de formation de l'image**: il est composé d'un objectif, de lentilles intermédiaires et de diaphragmes. L'objectif est une lentille électromagnétique qui se situe juste après l'objet, elle permet d'agrandir celui-ci une dizaine de fois sur son plan focal image et offre, en parallèle, un cliché agrandi de diffraction. Cette image obtenue par l'objectif peut être encore agrandie à l'aide d'une lentille intermédiaire. Pour les diaphragmes, on distingue le diaphragme de contraste (ou, diaphragme objectif) et le diaphragme d'aire sélectionnée ; le

premier est situé dans le plan focal de l'objectif et sert à créer un contraste dans l'image et ce en sélectionnant une partie des faisceaux transmis de l'échantillon, alors que le second diaphragme positionné dans le plan image de l'objectif, a pour rôle de ne sélectionner qu'une partie de l'objet qui permet de former l'image (ou diagramme de diffraction électronique).

iii) **Le système d'observation :**

il permet la visualisation sur l'écran fluorescent il s'agit en effet de projecteurs qui facilitent l'observation de l'image. Un écran fluorescent est l'un de ces dispositifs, nous trouvons aussi des films photographiques et une caméra CCD. Juste devant cet écran, il se place une lentille dite projecteur par commodité qui donne l'accès à l'image finale sur l'écran. Encore, la mise au point du microscope s'établit en changeant les distances focales des lentilles mises en jeu, et ce par la variation du courant électrique dans ces lentilles.

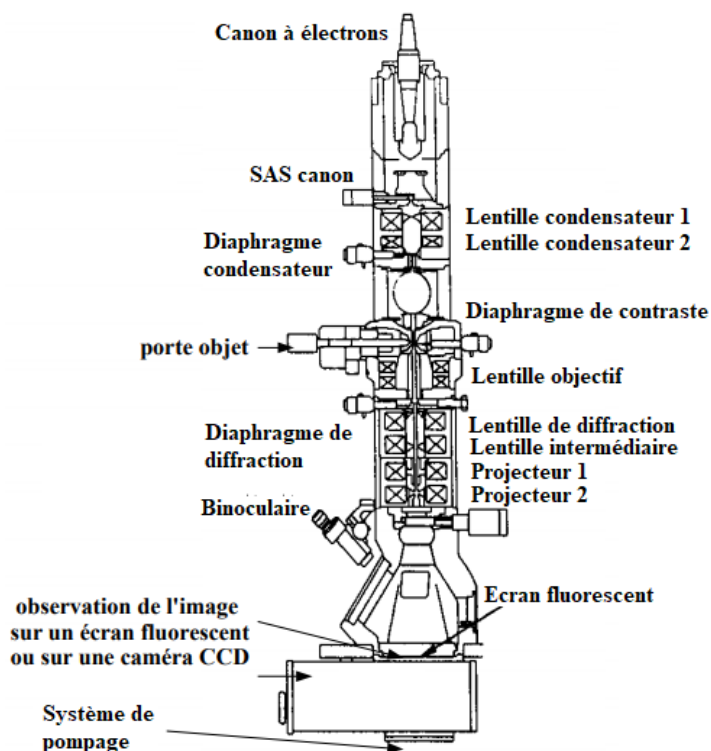


Figure II-5 : Représentation schématique d'une colonne de MET.

iv) **Le système de vide :** il permet d'établir un vide ultra poussé à l'aide d'un système de pompage. L'échantillon, qui dans notre cas la poudre de ferrite spinelle, est déposée sur grille en cuivre carbonée puis positionnée dans le microscope à l'aide d'un porte-objet.

II.3.1.2. Différents modes d'utilisation du MET

Le microscope que nous avons utilisé peut fonctionner selon deux modes d'analyses principaux à savoir le mode image et le mode diffraction. Le cliché de diffraction électronique est localisé dans le plan focal image de la lentille de l'objectif, tandis que le micrographe s'établit dans le plan image. Après la mise au point de la lentille intermédiaire sur l'un ou l'autre de ces plans, nous pouvons ainsi visualiser sur l'écran fluorescent soit l'image de l'échantillon ou son cliché de diffraction électronique.

Fonctionnement en mode image

L'interaction des électrons avec l'échantillon engendre à la sortie de celui-ci une distribution non uniforme de faisceau transmis, qui n'est pas généralement suffisante pour établir une image de bon contraste. Afin d'exploiter cette image, il faut donc sélectionner le faisceau à l'aide de diaphragme de contraste positionné dans le plan focal de l'objectif. Selon le positionnement de l'orifice du diaphragme de contraste par rapport au faisceau d'électrons transmis, nous pouvons distinguer deux situations différentes :

i) Mode champ clair qui est illustré sur **Figure II-6 (a)**, dans ce mode le diaphragme ne fait passer que le faisceau transmis, alors que les faisceaux diffusé et diffracté par l'échantillon sont empêchés par ce dispositif. Nous présentons sur la **Figure II-6 (a')** une image colletée en ce mode.

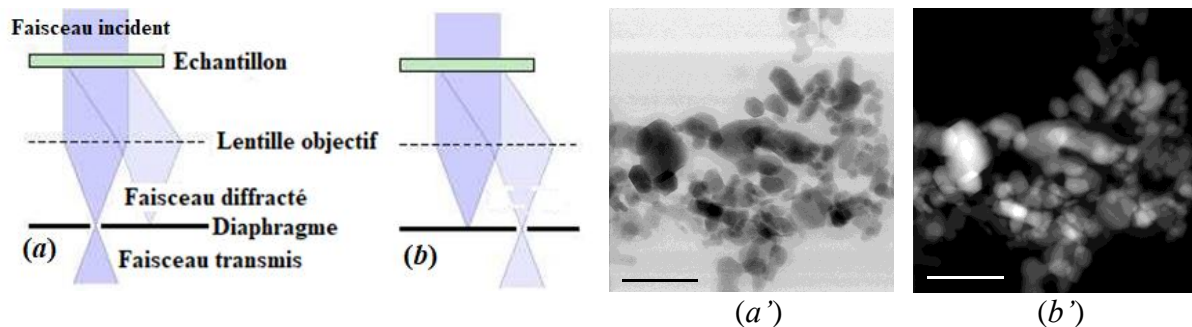


Figure II-6 : Imagerie en mode ; champ clair (a) et champ sombre (b). Les images *champ clair* (a') et *champ sombre* (b') de l'un de nos échantillons.

ii) Mode champ sombre, ce mode est lié aux rayons électroniques diffractés ou diffusés comme l'indique la **Figure II-6 (b)**, tandis que ceux transmis sont filtrés cette fois-ci par le diaphragme. Une des images obtenues suivant ce mode est présentée sur la **Figure II-6 (b')**.

Fonctionnement en mode diffraction

Le mode diffraction s'appuie sur le comportement ondulatoire des électrons, qui a été établi par *De-Broglie* (en 1924, [116]). En effet, lorsque les rayons électroniques rencontrent un cristal ils donnent naissance aux faisceaux diffractés qui se manifestent par un cliché de diffraction électronique qui se présentent sous forme d'anneaux concentriques représentant les plans diffractés (hkl). La visualisation de ce cliché revient à régler la lentille intermédiaire de façon à avoir l'image dans le plan focal de l'objectif. De même, le cliché de diffraction peut être lui aussi indexé, et son indexation permet de remonter à certaines informations dont nous citons entre autres la symétrie cristalline et l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau incident.



Figure II-7 : Photographies des METs utilisés ; celui du CNRS-UATRS (Rabat) (a) et celui du CC-3M de l'Institut Jean-Lamour (Nancy) (b).

II.3.1.3. Appareillages utilisés pour l'observation

L'observation de nos échantillons a été réalisée par deux microscopes électroniques en transmission suivants : *i*) le MET installé au Centre National de la Recherche Scientifique et Technique-Unités d'Appui Techniques à la Recherche Scientifique (CNRS-UATRS, Rabat). Il s'agit d'un TecnaiG2 12TWIN comme présenté dans la **Figure II-7 (a)**, ce microscope se caractérise par une tension d'accélération de 120kV, une résolution de 0,34nm en mode imagerie, une platine motorisée, une caméra CCD large champ et un détecteur EDS. *ii*) Le MET du Centre de Compétences en Microscopies, Microsondes et Métallographie (CC-3M) de l'Institut Jean-Lamour (Nancy, France), il s'agit ici d'un Joel ARM 200F cold FEG (TEM/STEM) analytique corrigé en sonde et dédié à l'analyse structurale et chimique à haute résolution (*cf.* **Figure II-7 (b)**). Sa configuration permet l'imagerie à haute résolution en TEM et STEM (*scanning transmission electron microscope*, TEM : 0,08nm à 200kV et STEM : point par point (0,19nm) et symétrie périodique (0,10nm)), l'imagerie en champ sombre (HAADF) sensible au contraste chimique et aux éléments légers, l'analyse par dispersion d'énergies des rayons X (EDS), etc.

II.3.2. Microscopie électronique à balayage

II.3.2.1. Principe de fonctionnement

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse morphologique dont le principe repose sur l'interaction électrons-matière. En effet, il permet de fournir rapidement des informations sur la morphologie de surface des grains, et est dédié de ce fait à investiguer des échantillons relativement épais (*e.g.*, nanofils et couches minces).

A l'inverse du MET, l'image correspondante à l'échantillon n'est pas formée à l'aide d'une lentille objectif, mais elle est en relation avec la diffusion des électrons par l'échantillon. En effet, elle se forme d'une manière séquentielle en balayant la surface d'échantillon par un faisceau d'électrons.

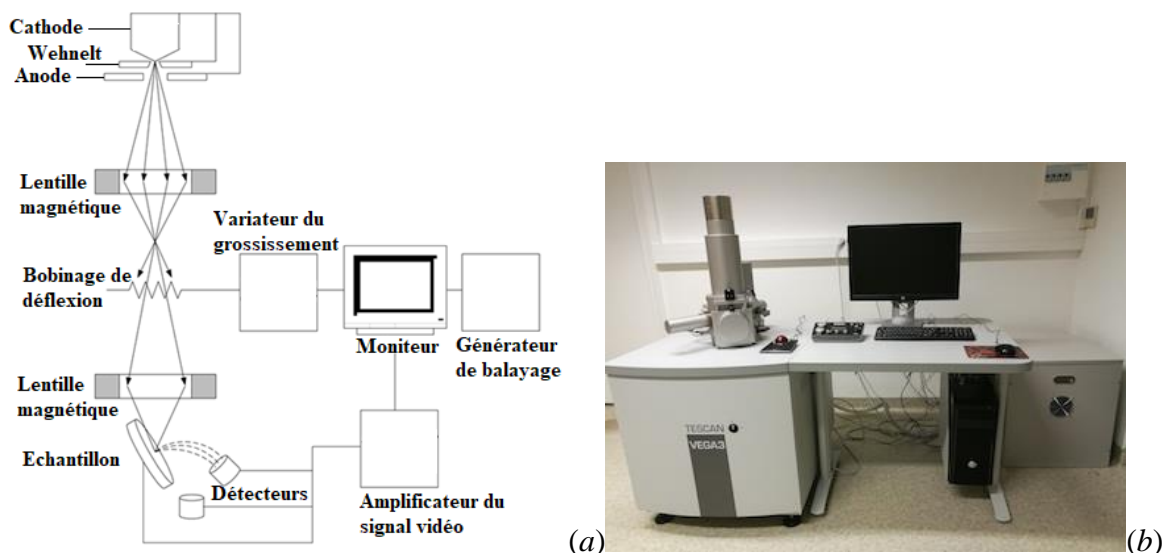
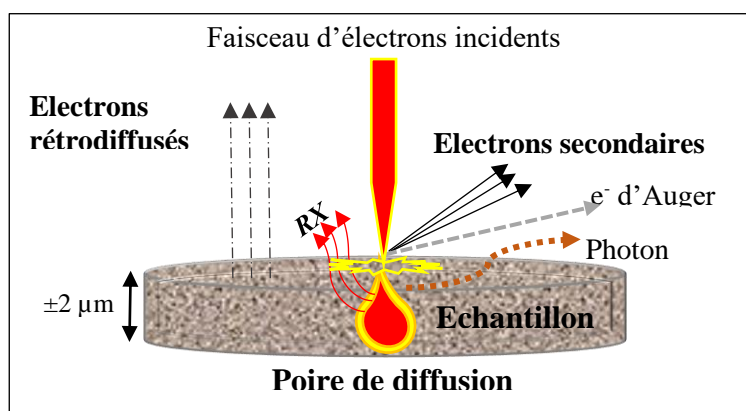


Figure II-8 : Schéma de principe du MEB (a) ; photographie de l'équipement utilisé du Centre de Physique de l'Université de Coimbra (CFisUC) (b).

Dans une enceinte où règne un vide poussé (10^{-6} Torr), un faisceau d'électrons accélérés par un champ électrique, focalisé et guidé par l'ensemble des lentilles magnétiques vers la surface de l'échantillon qu'il balaye à l'aide de système de bobinage (cf. Figure II-8 (a)). Les électrons



arrivent à la surface de l'échantillon avec une certaine énergie, pénètrent profondément dans le matériau et affecte un volume appelé *poire d'interaction*, communiquent leurs énergies à l'échantillon ce qui entrain ainsi l'apparition de certains phénomènes à savoir des électrons secondaires et rétrodiffusés. A ces électrons s'ajoutent d'autres phénomènes tels que les électrons d'Auger et les rayons X (Figure II-9).

De leurs parts, les électrons secondaires reçoivent une faible énergie (quelque dizaine d'eV) et sont émis dans les couches superficielles proches de la surface. Ces électrons peuvent être facilement déviés avec une faible différence de potentiel et recueillis par la suite par les

détecteurs pour construire une image topographique de la surface de l'échantillon, révélant la forme et taille des grains ainsi que la microporosité de celui-ci. Par ailleurs, les électrons rétrodiffusés possèdent une énergie relativement élevée et beaucoup plus importante par rapport à celle des électrons secondaires et sont très sensible au numéro atomique, Z , des atomes constituant l'échantillon. En effet, les zones formées d'atomes lourds ont la particularité de réémettre plus d'électrons apparaissent ainsi plus brillantes. De ce fait, les électrons rétrodiffusés peuvent donner des images permettant une analyse chimique qualitative d'un échantillon.

Par ailleurs, afin de vérifier l'homogénéité d'un composé et de détecter d'éventuelles impuretés, le *MEB* est couplé à une sonde permettant de réaliser des analyses dispersives en énergie *EDS* (*Energy Dispersive Spectrometry*) qui permet de déterminer la composition chimique de l'échantillon. Le principe de cette analyse repose sur l'étude des rayons *RX* réémis par l'échantillon (*cf.* **Figure II-9**). L'analyse de ces rayons permet d'obtenir des renseignements sur la nature chimique de l'atome qui les a émis et donc de conclure sur les éléments présents dans l'échantillon investigué.

II.3.2.2. Appareillage du *MEB* utilisé

Les observations de nos échantillons ont été faites en collaboration avec Université de Coïmbra (*CFisUC*), par un microscope *MEB* de type *TESCAN VEGA3 SBH* présenté sur la **Figure II-8 (b)**. Les caractéristiques d'un tel appareil sont les suivantes :

- Source d'électrons : Filament en tungstène (W) ;
- Intervalle de tension : 200V – 30kV ;
- Grossissement : 4,5 – 10⁶ (fois) ;
- Résolution : 3nm pour 30kV et 8nm pour 3kV, ...

De plus, cet appareil est équipé par un détecteur *EDS* de type *BRUKER XFLAGH 410M*, qui permet l'identification chimique des éléments présents dans nos échantillons. Nous soulignons que la préparation de l'échantillon pour par le *MEB* se fait en déposant une petite quantité de la poudre correspondante sur un ruban de carbone.

II.4. Techniques de mesures magnétiques

II.4.1. Magnétomètre à échantillon vibrant

II.4.1.1. Principe de *VSM*

Le magnétomètre à échantillon vibrant, *VSM*, permet de mesurer l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué à une température donnée ainsi que son évolution thermique. Le

magnétomètre que nous avons utilisé est de type *Foner* [117], dont le schéma principe est représenté sur la **Figure II-10**. En effet, l'échantillon est placé dans un tube rigide animé d'un mouvement vertical rectiligne, sinusoïdale et de faible amplitude suivant l'axe de la bobine supraconductrice. La position correcte de l'échantillon a été déterminée en faisant un balayage dans la zone sensible des bobines magnétiques de détection. Aussi, l'échantillon est en même temps soumis à un champ magnétique vertical pouvant aller jusqu'à 90kOe (*i.e.*, 9T), créé par des bobines supraconductrices.

La mesure se fait par détection de la variation du flux engendré par le déplacement de l'échantillon entre les deux bobines de mesure montées en opposition. Ainsi, la variation du flux induit une force électromotrice, selon la loi de *Faraday* d'induction ($f.e.m = -d\Phi/dt$), qui est intégrée sur tout le mouvement de l'échantillon.

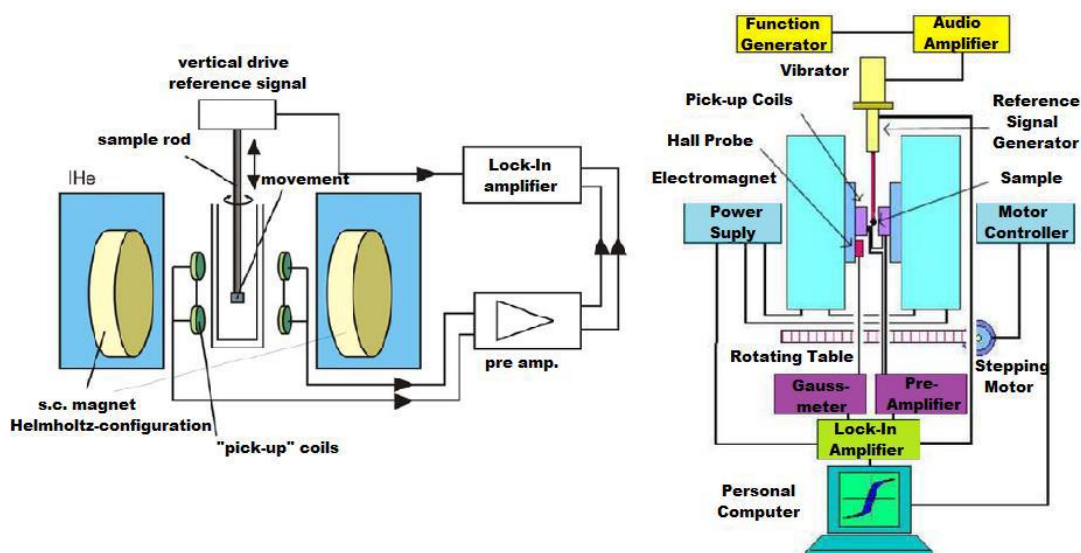


Figure II-10 : Configuration schématique de l'équipement VSM.

Aussi, la variation du flux obtenue est proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon (*i.e.*, aimantation), lorsque ce dernier est assimilé à un dipôle magnétique. Il est nécessaire de souligner que la gamme de température de mesure atteignable s'étend de 1,8 à 300K et que la variation de température de mesure se fait par flux d'hélium gazeux dans l'échangeur thermique.

II.4.1.2. Appareillage VSM

Les mesures magnétiques ont été effectuées au Centre de Physique de l'Université de Coïmbra (*CFisUC*) en exploitant un système VSM de type "PPMS-Dynacool Quantum Design (*Physical Properties Measurement System*)" représenté sur la **Figure II-11**. Ce magnétomètre peut être fonctionné en deux modes tels que le mode *DC* et celui *AC*. Pour ce faire, une petite masse de l'échantillon (quelques milligrammes) a été prélevée puis collée sur la pointe d'une tige.

Le *VSM* est piloté par un ordinateur, qui permet de collecter et de tracer les cycles d'hystérésis magnétiques ($M(H)$) à une température de mesure donnée. En effet, la réponse de l'échantillon face à l'excitation extérieur se fait, dans premier temps, entre 0 et 90kOe (courbe de la première aimantation), puis de 90 à -90kOe et pour boucler le cycle, le champ est appliqué de nouveau de -90 à 90kOe.

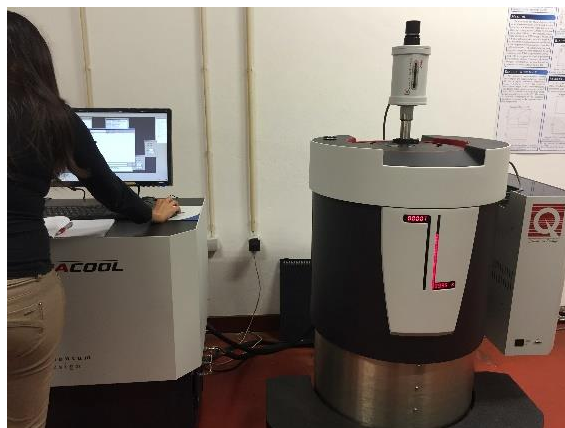


Figure II-11 : Dispositif PPMS-Dynacool Quantum Design installé au CFisUC.

Par ailleurs, le magnétomètre *VSM* permet d'effectuer des mesure de l'aimantation en fonction de la température ($M(T)$) suivant les procédures dites *ZFC* (*Zero-Field-Cooled*) et *FC* (*Field-Cooled*) en présence d'un faible champ magnétique (d'environ 100Oe), et ce dans le but de mettre en évidence les propriétés d'irréversibilités ainsi que la température de blocage liée au temps caractéristique d'acquisition. En fait, le protocole mis en jeu pour les mesures *ZFC/FC* peuvent être décrites en deux étapes qui conduisent finalement à deux courbes $M_{ZFC}(T)$ et $M_{FC}(T)$: *i*) En l'absence du champ appliqué, l'échantillon est refroidi à partir de la température de l'ambiante jusqu'à une température basse (1,8K). Ensuite, un faible champ magnétique est appliqué et l'aimantation de l'échantillon (M_{ZFC}) est mesurée en augmentant la température de 1,8K jusqu'à la température ambiante. Nous collectons alors la première courbe $M_{ZFC}(T)$. *ii*) La deuxième étape concerne la mesure suivant la procédure *FC*, le protocole reste le même que celui indiqué pour la mesure selon *ZFC*, cependant, dans cette démarche le refroidissement de l'échantillon s'effectue en présence du champ appliqué (100Oe). De même, la $M_{FC}(T)$ est collectée en augmentant la température de 1,8 à 300K.

II.4.2. Magnétomètre à *SQUID*

II.4.2.1. Principe

Le magnétomètre à *SQUID* (*Superconducting Quantum Interference Device*) est un autre dispositif dédié pour la réalisation des mesures $M(H)$ et $M(T)$. Ce magnétomètre est caractérisé par sa forte sensibilité aux petites variations du champ. Il s'agit d'un anneau supraconducteur interrompu par une jonction *Josephson* [118]. Selon le comportement de cette jonction et la quantification des variations du flux à l'intérieur de magnétomètre *SQUID*, il peut détecter des modifications de flux avec une grande sensibilité allant jusqu'à 10^{-10} uem. En effet, l'anneau supraconducteur de faible inductance est monté en série avec la jonction *Josephson*. Il est

d'une part fortement couplé à la bobine d'entrée du détecteur, elle-même liée en série à deux bobines captrices de mesures, et d'autre part faiblement couplé à une bobine radiofréquence appartenant à un circuit oscillant **Figure II-12**.

L'échantillon est introduit dans un champ homogène à une température donnée, puis déplacé lentement dans un circuit de bobines de détection supraconductrices et la variation du flux, Φ , entraîne alors la création d'un courant électrique induit. Ainsi, le *SQUID* capte la variation de ce flux dans le circuit de détection. Vu que la valeur de cette variation est proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon ($\Delta\Phi=kM$), le dispositif à *SQUID* permet alors de mesurer l'aimantation de l'échantillon en deux modes *DC* et *AC*.

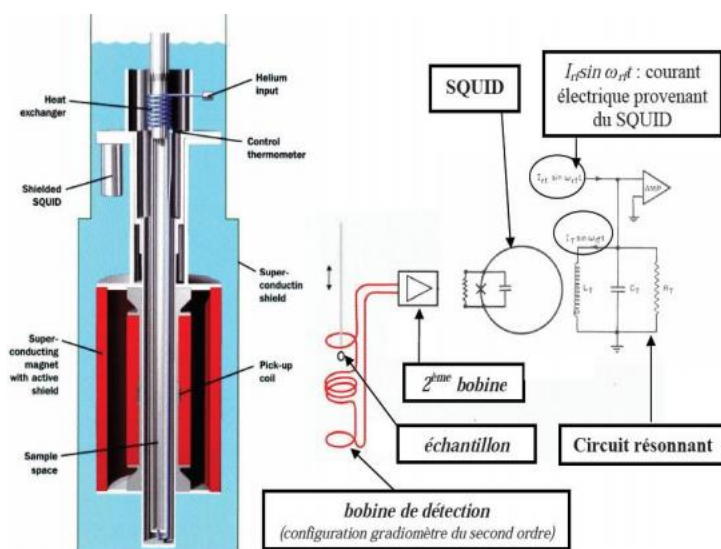


Figure II-12 : Schéma de principe d'un magnétomètre à *SQUID*.

II.4.2.2. Appareillage de magnétomètre à *SQUID*

En pratique, magnétomètre à *SQUID* est généralement équipé d'une bobine de champ produisant un champ magnétique allant jusqu'à 70kOe. La température de mesure dans ce cas varie de 5 à 400K et le refroidissement se fait à l'aide d'un bain d'hélium contenu dans un cryostat à deux enveloppes.

II.5. Spectrométrie Mössbauer

II.5.1. 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 *Mössbauer* lors de la préparation de sa thèse en 1958 [119]. Cette technique est fondée sur l'absorption et l'émission sans recul de photons γ 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 *Mössbauerists* sont le fer et l'étain.

II.5.2. Effet Mössbauer

A l'instar de la résonance acoustique (**Figure II-13 (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 γ nucléaire (**Figure II-13 (b)**) [120]. 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 :

$$\Delta E = E_f - E_i \quad (\text{II.8})$$

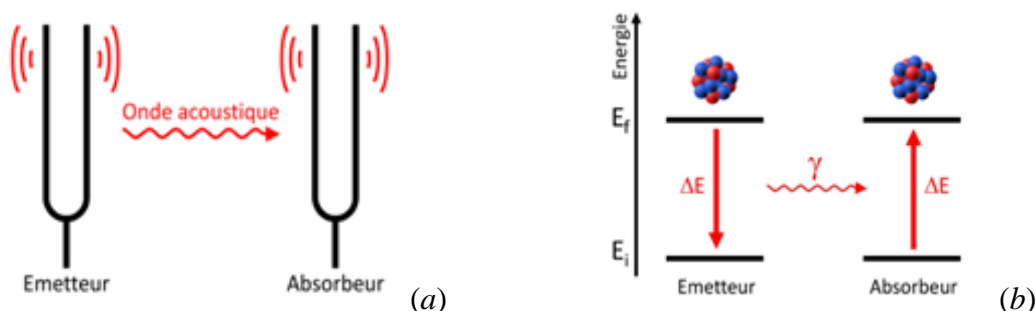


Figure II-13 : Principe de la résonance entre un émetteur et un absorbeur : analogie avec la résonance acoustique (a) et la résonance nucléaire (b).

II.5.3. 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 [121] :

- 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.

i) L'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 (^{57}Co), et absorbeurs (^{57}Fe), entraîne un décalage de la raie d'absorption par rapport à la raie d'émission d'une quantité, δ (IS), appelée déplacement isomérique (**Figure II-14 (a)**).

Le déplacement isomérique peut s'écrire comme étant le produit de deux termes, le premier reflétant la distribution des charges nucléaires et le second lié à la densité électronique au noyau. L'énergie du photon γ s'écrit alors selon l'**Equation II.9** :

$$\delta = \Delta E = E_e - E_f = \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} (\langle r_e^2 \rangle - \langle r_f^2 \rangle) \cdot (|\Psi_e(0)|^2 - |\Psi_f(0)|^2) \quad (\text{II.9})$$

avec, ϵ_0 la permittivité du vide, Ze la charge nucléaire, $\Psi_A(0)$ la fonction d'onde électronique au site nucléaire et $\langle r_e^2 \rangle$ et $\langle r_f^2 \rangle$, les rayons quadratiques moyens de la distribution de charge nucléaire respectivement dans les états excité et fondamental.

Le déplacement isomérique est sensible à l'environnement électrique du noyau et est lié à la densité électronique de charge qui y est présente. La valeur de δ est donc une mesure de la densité électronique aux noyaux de l'absorbant par rapport à la densité électronique aux noyaux de la source.

Pratiquement, le déplacement isomérique est donné en mm.s^{-1} et mesuré par rapport à un absorbant standard mesuré à la température ambiante qui dans notre cas est le ^{57}Fe . Il s'agit de Fer- α qui sert de référence pour toutes les valeurs de déplacement isomérique calculées pour nos spectres. La valeur ainsi trouvée de δ permet de déterminer les états d'oxydation de fer, soient Fe^0 , Fe^{2+} , Fe^{3+} (cf. **Figure II-15**). Ainsi, la valeur de δ pour Fe^{2+} est limitée entre 0,7 et $1,5\text{mm.s}^{-1}$, alors que pour Fe^{3+} , elle est comprise entre 0,2 et $0,5\text{mm.s}^{-1}$.

ii) L'interaction quadripolaire électrique : la 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 $I > 1/2$.

Dans le cas d'une distribution à symétrie axiale le long de la composante principale du gradient V_{zz} , les valeurs propres de l'énergie des niveaux sont données en fonction du nombre quantique magnétique m_I par l'Equation II.10 :

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)}(3m_I^2 - I(I+1)) \quad (\text{II.10})$$

Dans le cas du ^{57}Fe , la levée partielle de dégénérescence de l'état excité $I=3/2$ conduit à deux niveaux séparés de $\Delta E_Q = \frac{eQV_{zz}}{2}$ (Figure II-14 (b)).

L'interaction quadripolaire sera influencée par tout ce qui peut modifier le gradient du champ électrique local, on considère trois origines :

- La contribution de réseau due aux charges des ions qui entourent le noyau résonnant dans une symétrie non-cubique ;
- La contribution de valence électronique due à la distribution électronique anisotrope dans la couche atomique entourant le noyau résonnant ;
- La contribution due aux électrons de conduction (dans les métaux).

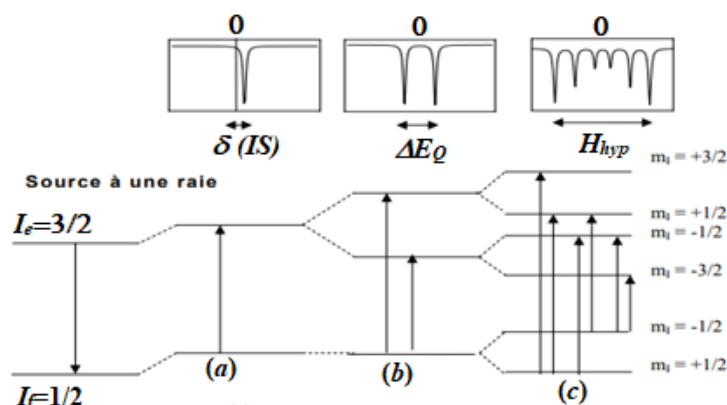


Figure II-14 : Niveaux d'énergie nucléaire du noyau ^{57}Fe et spectres Mössbauer en fonction des interactions hyperfines présentes : déplacement isométrique (a), interaction quadripolaire (b) et interaction magnétique (c).

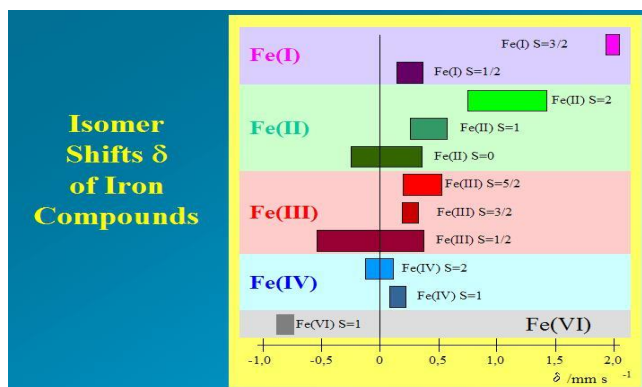


Figure II-15 : Cartographie δ -valence de fer.

iii) L'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 . Si l'axe du champ H est l'axe de quantification, l'interaction est décrite par le hamiltonien :

$$\mathcal{H} = -g_N \mu_N H \cdot I \tag{II.11}$$

Dont les valeurs propres sont décrites par **Equation II.12** :

$$E_m = -g_N \mu_N H \cdot m_I \tag{II.12}$$

g_N et μ_N désignent, respectivement, le facteur de Lande et le magnéton de Bohr nucléaires pour le niveau $2I$. 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_I (dipôle magnétique), les règles de sélection $\Delta m_I = -1, 0, +1$ permettent six transitions entre les niveaux fondamental $I_f = 1/2$ et excité $I_e = 3/2$ pour le ^{57}Fe (**Figure II-14 (c)**).

II.5.4. 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}Fe , les intensités relatives des pics d'absorption sont dans les rapports

$3 : \alpha : 1 : 1 : \alpha : 3$ avec $\alpha = 4 \frac{1 - \cos^2 \theta}{1 + \cos^2 \theta}$; θ 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 $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ et $\langle \sin^2 \theta \rangle = 2/3$, dans ce cas, les intensités des pics sont dans les rapports : $3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3$.

II.5.5. 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-16**). 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-17**). 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 $^{57}\text{Co}^*$.

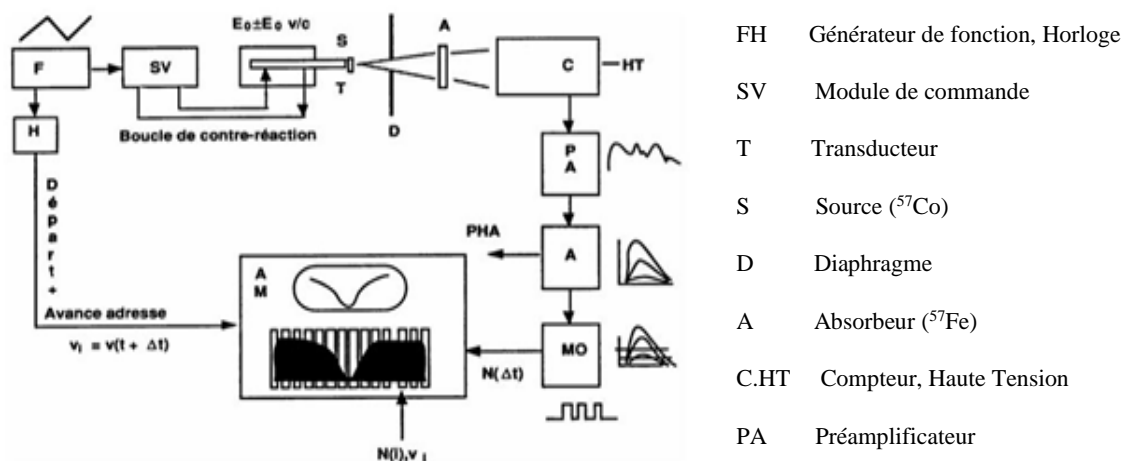


Figure II-16 : Schéma de principe du spectromètre Mössbauer.

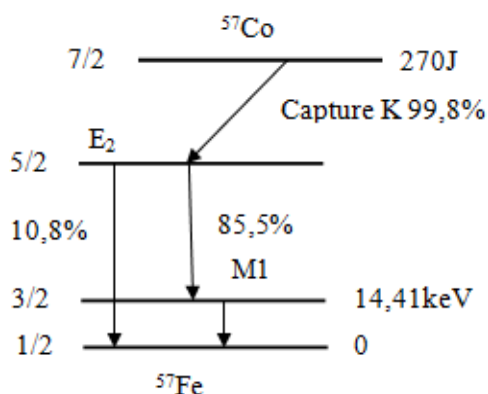


Figure II-17 : Schéma de peuplement de l'état excité $I=3/2$ du ^{57}Fe à partir de ^{57}Co instable.

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 v_a 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 ou d'un compteur proportionnel à gaz (gaz rare- 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. Finalement, un spectre Mössbauer se présente sous la forme d'un taux de comptage pour chaque canal de l'analyseur.

II.5.5.1. Enregistrement des spectres Mössbauer

Dans ce travail, les mesures par spectrométrie Mössbauer à 300K ont été effectuées au sein du notre *Laboratoire Physique des Matériaux*, moyennant un spectromètre conventionnel à accélération constante en géométrie de transmission et à source de ^{57}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 $-v_{max}$, $+v_{max}$.

En outre, les mesures aux basses températures réalisées dans ce travail ; sans champ magnétique extérieur ; sont mis en exécution au sein de la *Faculté de Physique et Sciences Informatiques Appliquées de l'Université AGH des Sciences et Technologie en Pologne*, 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 6 à 1000K (cryostat à bain, cryofour et four).



Figure II-18 : Dispositif expérimental de la spectroscopie Mössbauer.

II.5.5.2. Etalonnage du spectromètre Mössbauer

Avant toute mesure, le spectromètre est calibré, étape indispensable permettant d'attribuer à chaque canal une vitesse de la source (mm/s). Pour ce faire, le spectromètre a été calibré à l'aide d'une feuille mince de fer métallique ($\text{Fe-}\alpha$) de pureté élevée.

Le spectre Mössbauer relatif au $\text{Fe-}\alpha$ utilisé en étalonnage est montré sur la **Figure II-19 (a)**, l'acquisition de ce spectre a été faite sur un nombre de canaux égale à 512. Le spectre mesuré

et non-replié fait apparaître deux sextuplets symétriques l'un de l'autre et qui correspondent à l'aller et le retour de la source entre les deux vitesses extrêmes de la source $-v_{max}$ et v_{max} . Le repli de ce spectre conduit au seul sextuplet caractéristique du fer étalon dont la distance théorique entre les deux raies extrêmes (1) et (6) est égale à 10,657mm/s qui correspondant à un champ hyperfin de 330kOe (33T). Par la suite, les spectres de nos échantillons ont été enregistrés de la manière que celui relatif au fer étalon. Il est à rappeler que nos échantillons sont des poudres, et leurs préparations pour les mesures Mössbauer consiste à déposer une petite quantité (~50 mg) de poudre dans le porte échantillon dont la dimension est du même ordre de grandeur que la fenêtre du détecteur.

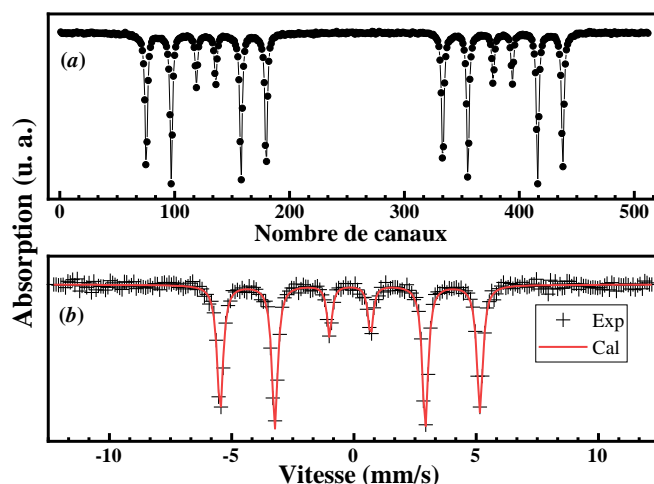


Figure II-19 : Spectre Mössbauer non-replié (a) ; Spectre Mössbauer expérimental replié (*Exp*) et spectre ajusté (ou calculé, *Cal*) d'une feuille de Fe- α (b).

II.5.5.3. Ajustement des spectres Mössbauer

L'ajustement des spectres Mössbauer relatifs à nos échantillons a été fait à l'aide du programme de calcul *NORMOS* basé sur la méthode de moindres carrés [122]. Par conséquent, les paramètres hyperfines issus de l'ajustement de chaque spectre Mössbauer à savoir IS (δ), H_{hyp} , ΔE_Q et pourcentage d'aire de chaque sous spectre (A) permettent de remonter aux propriétés hyperfines de l'échantillon analysé. Il est à souligner que les valeurs du paramètre IS de chaque sous-spectre sont relatives à celui du Fe- α ayant servi à l'étalonnage du spectromètre. A titre d'exemple, le spectre Mössbauer relatif à Fe- α , enregistré à 300K, a été ajusté par un sextuplet (**Figure II-19 (b)**). Il s'agit ici d'une composante magnétique dont les paramètres de calcul (étalonnage) sont $H_{hyp}=330\text{kOe}$, $IS=-0,16\text{mm/s}$, $A=100\%$, vitesse du premier canal $v_1=-12,746\text{mm/s}$ et le pas en vitesse $\Delta v=0,09629\text{mm/s.point}$. Ces paramètres sont introduits dans le programme de calcul lors de l'ajustement des spectres relatifs à nos échantillons.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit le protocole de synthèse des échantillons tels que magnétite, ferrite de cobalt (pure, substitué par Mg^{2+} et Al^{3+}) par la méthode de coprécipitation. Nous avons, ensuite, présenté quelques techniques de caractérisations que nous avons utilisées dans ce travail ainsi que leurs principes de fonctionnement. Ces techniques concernent les techniques d'analyse thermique différentielle (*ATD*) et thermogravimétrie (*ATG*), la diffraction des rayons X (*DRX*), la microscopie électronique en transmission (*MET*), la microscopie électronique à balayage (*MEB*), la magnétométrie à échantillon vibrant (*VSM*), la magnétométrie à *SQUID* et la spectrométrie Mössbauer en transmission. Par conséquent, les résultats expérimentaux obtenus par ces techniques seront interprétés et discutés dans les chapitres qui suivent.

**Chapitre III : Etude structurale, morphologique,
magnétique et hyperfine de nanoparticules d'oxydes
de fer**

Introduction

Ce chapitre porte sur la caractérisation structurale, magnétique et hyperfine de nanoparticules d'oxyde de fer. Il est à rappeler que ces nanoparticules ont été synthétisées par coprécipitation. Nous débutons la présente étude par l'analyse thermique des échantillons en utilisant la technique *ATD-TG* et ce afin de suivre la réponse de l'échantillon brut sous l'effet du traitement thermique. Cette étude, nous permet donc de déterminer les températures particulières correspondantes, éventuellement, aux différents changements structuraux de notre échantillon. Il s'en suit que nous avons recuit l'échantillon brut à diverses températures (T_r). Ainsi, nous avons utilisé un ensemble de techniques complémentaires à savoir la *DRX*, *MET* et *MEB* pour la caractérisation structurale, et le *VSM* ainsi que la spectrométrie Mössbauer pour étudier aussi bien les propriétés magnétiques que hyperfines.

I. Etude thermique par *ATD-TG*

Après la synthèse de l'échantillon et avant toute caractérisation, il s'avère nécessaire, dans un premier temps, d'effectuer un traitement thermique sur l'échantillon brut et ce afin de suivre le comportement de l'échantillon synthétisé suite au traitement. Pour ce faire, l'analyse thermogravimétrie a été réalisée dans une plage de température variante de 25 à 1200°C. Cette étude reflète la perte de masse en fonction de la température du four (T_{Four}), ce phénomène de perte de masse est lié en principe à certains effets thermiques à savoir la décomposition ou/et la cristallisation de l'échantillon analysé [123], [124].

De son côté l'analyse thermique différentielle, elle complète les analyses réalisées par l'*ATG* et permet de dévoiler la relation qui relie le flux de chaleur avec la perte de masse observée. Par ailleurs, cette analyse renseigne sur la température de cristallisation de l'échantillon, qui correspond au pic exothermique observé sur la courbe *ATD* (**Figure III-1**). L'apparition dudit pic est observée dans la plage de température pour laquelle l'analyse *ATG* n'indique aucune perte de masse [125]. L'analyse *ATD* permet également de déterminer la température de décomposition de l'échantillon identifiée par la présence d'un pic endothermique, pic orienté vers le bas. La **Figure III-1** montre la courbe *ATG* ainsi que celle relative à l'évolution, en fonction de T_{Four} , de dTG/dt . Cette dernière nous renseigne sur les zones où s'est produite la perte de masse. Par conséquent, nous distinguons principalement trois régions de températures ; deux régions pour lesquelles $T_{Four} < 600^\circ\text{C}$ se manifeste par une remarquable perte de masse.

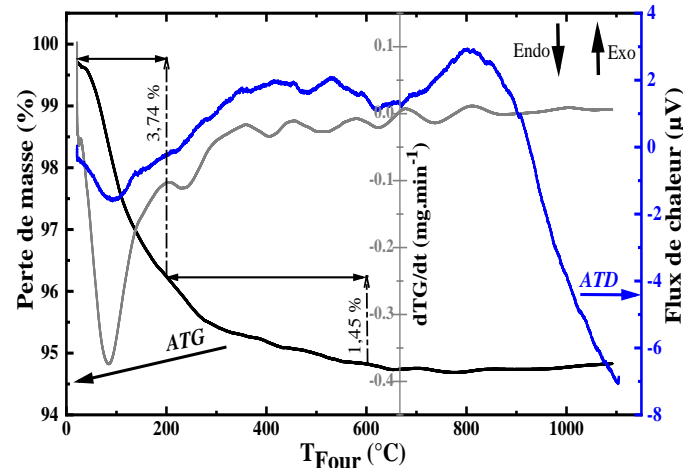


Figure III-1 : Analyse thermique par ATD-TG réalisée sur l'échantillon brut.

Cette dernière diminue au fur et à mesure que T_{Four} augmente. En revanche, pour la dernière zone de T_{Four} , située au-delà de 600°C , aucune perte n'est observée. Il en ressort que la perte dans chaque région est attribuée à des phénomènes observés lors du traitement thermique que nous décrivons comme suit :

- Pour $T_{Four} \leq 200^{\circ}\text{C}$, une forte perte déterminée à 3,74% a eu lieu et est assignée à l'évaporation graduelle de l'eau physico-adsorbé à la surface des particules. Un tel comportement a été également observé par *Shaban et al.* [124].
- La seconde perte de masse de pourcentage 5,19% observée dans l'intervalle $200-600^{\circ}\text{C}$, est attribuée au départ de quelques résidus (décomposition de group SO_4^-) de l'échantillon brut et qui sont restés après la synthèse.
- Au-delà de 600°C , la courbe ATG est restée quasiment stable lors de l'augmentation de T_{Four} , ce qui traduit qu'aucune perte de masse n'est produite. Un tel comportement thermique est signature de la stabilité thermique de l'échantillon.

Par ailleurs, la courbe ATD fait apparaître des pics endothermiques aux températures 91,2, 234,1 et 634°C , et des pics exothermiques repérés à 455 et 820°C . Les pics endothermiques confirment le départ de la matière soit par évaporation de l'eau ou par l'élimination des éléments résiduelles, non filtrés, après le processus de synthèse. Quant aux pics exothermiques, le premier est attribué aux changements de phases, alors que le second indique une cristallisation complète de l'échantillon. Nous remarquons aussi que pour T_{Four} supérieur à 880°C , la courbe ATD affiche une remarquable décroissance de flux lié à la technique de mesure elle-même.

Se basant sur ces résultats, nous avons recuit l'échantillon brut à 850°C . Aussi et afin d'examiner l'effet du traitement thermique sur notre échantillon, nous avons également étalé

l'étude aux températures particulières 250, 450 et 650°C. Nous précisons que les recuits sont réalisés sous l'air atmosphérique pendant 2 heures.

II. Caractérisation structurale et morphologique

II.1. Résultats DRX

II.1.1. Evolution en fonction de la température de recuit des spectres DRX

La **Figure III-2** regroupe les spectres de diffraction X (*DRX*) de l'échantillon brut ainsi que ceux relatifs à l'échantillon recuit à différentes températures, $T_r=250, 450, 650$ et 850°C . Le spectre relatif à l'échantillon brut (**Figure III-2 (a)**) montre que l'échantillon présente un caractère polycristallin caractérisé par des raies de diffraction larges et moins résolues. Pour $T_r=250^\circ\text{C}$, aucun changement sur la forme du spectre n'est observé, toutefois nous soulignons un remarquable décalage des positions (2θ) des raies vers les grands angles comme montré dans le **Tableau III-1**.

Tableau III-1 : Positions des raies pour les spectres relatifs à l'échantillon brut et calciné à 250°C .

Position de Bragg	Raie <i>hkl</i>					
	220	311	400	422	511	446
2θ(Brut)	30,29	35,60	43,40	54,00	57,33	62,95
2θ(Recuit)	30,33	35,69	43,41	54,10	57,48	63,10

Un tel décalage en positions des raies indique une réduction du paramètre de maille, a , du réseau cristallin. Pour $T_r=450^\circ\text{C}$, le spectre *DRX* fait apparaître une raie supplémentaire à $2\theta=33,17^\circ$ (**Figure III-2 (c)**), signature d'une transition structurale indiquant un changement de phase. La formation de cette nouvelle phase se voit clairement sur les spectres *DRX* relatifs à l'échantillon recuit à $T_r=650$ et 850°C (**Figure III-2 (c,d)**). Il est à noter qu'aucun changement de structure n'a été observé pour T_r supérieure à 650°C traduisant ainsi la stabilité thermique de l'échantillon. Pour sa part, le spectre *DRX* relatif à l'échantillon recuit à 850°C (**Figure III-2 (e)**) présente une ligne de base plate et des raies de diffraction plus fines et bien résolues en comparaison avec les autres spectres témoignant ainsi une bonne cristallinité de l'échantillon.

II.1.2. Indexation des spectres DRX

L'indexation des spectres *DRX* est une étape nécessaire car elle nous permet de conclure sur la pureté de l'échantillon. Cette indexation permet également d'accéder aux informations

cristallographiques dont nous citons entre autres la phase formée et ce en se servant de la base des données cristallographique *PDF-2* ou *COD* (*Crystallography Open Database*) et en déduire donc le groupe d'espace, les paramètres de maille, les distances inter-réticulaires, les intensités relatives et la largeur à mi-hauteur (*FWHM*) de chaque raie. De la valeur de *FWHM*, nous pouvons estimer la taille moyenne de cristallites et ce en utilisant la formule de *Debye-Scherrer* comme elle a été présentée dans le chapitre II.

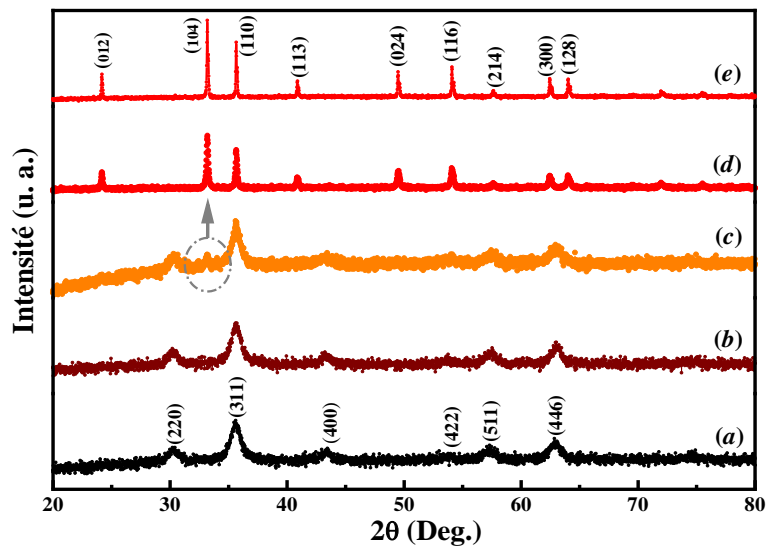


Figure III-2 : Spectres de diffraction des rayons X relatifs aux échantillons ; brut (a) et calcinés à 250 (b), 450 (c), 650 (d) et 850°C (e).

L'indexation des spectres de nos échantillons a été effectuée à l'aide du logiciel *DIFFRAC.SUITE.EVA*. Toutefois, ce logiciel ne fournit pas des informations pour certains échantillons. Dans ce cas, nous avons utilisé le logiciel *X'pert high score*.

Le spectre de la **Figure III-2 (a)** relatif à l'échantillon brut fait apparaître des raies que nous avons indexé comme suit (220), (311), (400), (422), (511) et (446). Ces raies sont caractéristiques de la structure spinelle cubique, dont le groupe d'espace est $Fd\bar{3}m$ (N° 227, dans des tableaux internationaux). Des raies similaires ont été rapportées dans le fichier standard de la magnétite, *JCPDS* carte N° 19-0629. Il s'en suit que l'échantillon brut correspond à la phase magnétite dont la formule chimique est $FeOFe_2O_3$ de structure spinelle type inverse où les ions ferreux n'occupent que les sites [B] alors que les ions ferriques sont distribuées en portions égales entre les sites (A) et [B] [126]. Par contre, les raies relatives aux spectres de la **Figure III-2 (d,e)** sont identifiées aux réflexions suivantes (012), (104), (110), (113), (024), (116), (214), (300), (128) qui selon le fichier *JCPDS* carte N° 02-0915, elles sont caractéristiques de la phase hématite de formule $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ connue par son groupe d'espace $R\bar{3}c$ (N°161). Cette dernière phase, n'a pris présence qu'à partir de $T_r=450^\circ\text{C}$. Ceci est bien justifié

par l'apparition, sur le spectre de la **Figure III-2 (c)**, de la raie (104) à $2\theta=33,22^\circ$ traduisant la transformation de la magnétite en hématite par oxydation (voir **Equation III.1**).

Par ailleurs, le spectre **Figure III-2 (b)** présente des raies similaires à celles de la phase magnétite (spectre **Figure III-2 (a)**), toutefois on note un décalage en positions de Bragg vers les grands angles (**Tableau III-1**). D'autre part, il est bien connu et comme il a été rapporté dans plusieurs travaux que la magnétite présente une forte sensibilité à l'oxygène et s'oxyde très facilement aux basses températures de recuit [73]–[75]. Il est à souligner que l'oxydation constitue un inconvénient majeur de la magnétite limitant son utilisation dans plusieurs applications technologiques. Pour remédier à ce problème, il est recommandé de l'utiliser comme cœur pour des structures cœur-coquille dont la coquille peut être par exemple le dioxyde de silice ou un ferrite spinelle plus stable tel que le ferrite de cobalt [127]. En effet, le traitement de l'échantillon brut, magnétite, à $T_r=250^\circ\text{C}$ engendre une première oxydation en maghémite dont la formule chimique est $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dont la transition de phase est illustrée par l'**Equation III.2**. *Jafari et al.* [128] ont montré dans une étude similaire à la nôtre que la maghémite est obtenue par l'oxydation de la magnétite sous un recuit de 250°C et que ces deux phases présentent des profils quasiment identiques. Nous notons que les positions des raies obtenues dans le spectre de la **Figure III-2 (b)** sont identiques à celles de la carte *JCPDS* N° 39-1346. Les phases magnétite et maghémite présentent des diffractogrammes *X* car ils présentent des structures cristallographiques semblables, et qui sont respectivement $(\text{Fe}^{3+})^A[\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+}]^B\text{O}_4$ et $(\text{Fe}^{3+})^A[\text{Fe}^{2+} \text{Fe}_{5/3}^{3+} \square_{1/3}]^B\text{O}_4$, où (\square) présente des lacunes dans les sites octaédriques.

Par conséquent, l'échantillon brut est identifié à la magnétite. Sous l'effet du recuit, il a subi deux oxydations ; *i*) une première transformation en maghémite à $T_r=250^\circ\text{C}$ et *ii*) une seconde oxydation en hématite à 650°C . Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser uniquement à ces trois phases, soient la magnétite, la maghémite et l'hématite.



II.1.3. Affinement des spectres *RX* de la magnétite, la maghémite et l'hématite

Afin d'affiner les paramètres structuraux de la phase magnétite et ses dérivées à savoir la maghémite et l'hématite, nous avons ajusté leurs spectres *RX* en utilisant la méthode *Rietveld* basée sur un modèle structural [112]. Il est à noter que les paramètres structuraux déduits de l'analyse préliminaire par le logiciel *DIFFRACT.SUITE.EVA*, nous ont servi comme

paramètres de départ pour créer le spectre RX théorique, qui va permettre d'ajuster le spectre expérimental. Dans ce sens, les diffractogrammes X relatif à la magnétite, la maghémite et l'hématite ont été affinés en considérant respectivement les groupes d'espaces $Fd\bar{3}m$, $P4_332$ et $R\bar{3}c$. Aussi, le bruit de fond a été ajusté par une fonction linéaire pour l'hématite et par une fonction polynomiale de degré 5 pour ce qui est des cas des diffractogrammes X relatifs à la magnétite et la maghémite.

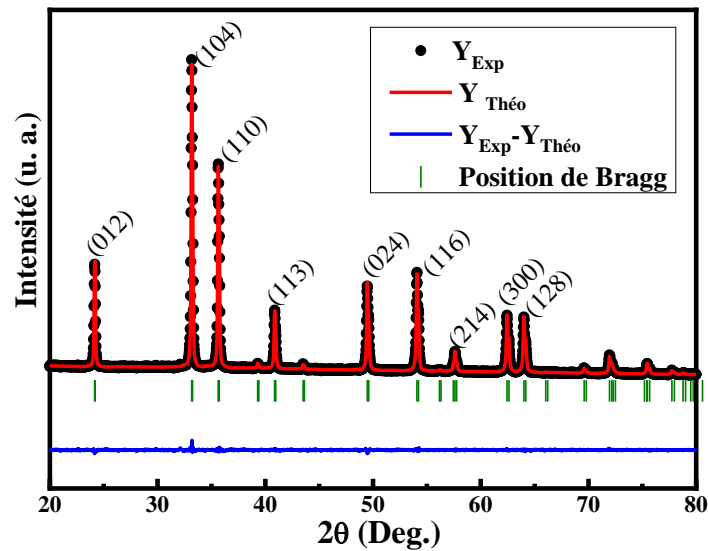


Figure III-3 : Spectre RX de la phase hématite ajusté par la méthode *Rietveld*.

Les profils des raies sont ajustés en utilisant un profil *pseudo-Voigt* défini comme une combinaison linéaire d'une gaussienne avec une proportion η et d'une lorentzienne avec une proportion $(1-\eta)$. Un exemple typique de l'affinement *Rietveld* établi sur le spectre relatif à la phase hématite est indiquée sur **Figure III-3**. Cette figure représente le diagramme observé (point en noir, Y^{obs}), le diagramme calculé (ligne en rouge, $Y^{théo}$) ainsi que leur différence (tracé en bleu). Sur cette figure, les petites barres verticales (en couleur verte) représentent l'emplacement des réflexions de *Bragg* calculées. Ainsi, en examinant la différence entre les intensités observées et théoriques (calculées), le profil de ligne illustre le bon affinement du spectre, *i.e.* un très bon accord entre les positions des réflexions de *Bragg* observées et celles calculées pour le spectre RX relatif à l'hématite. Le **Tableau III-2** rassemble les paramètres structuraux issus de l'affinement des trois phases. Il en ressort que la magnétite et la maghémite cristallisent dans des structures cubiques ayant respectivement le paramètre de maille ' a ' égale à 8,3521 et 8,3389Å. Il est à noter que la réduction du paramètre de maille ' a ' lors de transition à 250°C est aussi justifiée par le déplacement des positions des raies de *Bragg* vers les grands angles 2θ . Ceci est principalement lié à la présence des défauts structuraux, en particulier des lacunes, au sein des sites [B] de la maghémite et la variation du paramètre de maille ' a '

concorde avec la référence [128]. Par ailleurs, la phase hématite présente une structure rhomboédrique dont les paramètres de maille 'a' et 'c' ont été estimés par affinement du spectre expérimental à 5,035 et 13,748Å, respectivement. Ces valeurs sont en bon accord avec celles déterminées par *Xu et al.* [129].

Aussi, nous avons déduit de l'ajustement des spectres *RX*, le volume de la maille élémentaire (*V*), la densité des rayons X (ρ_{RX}) et la taille des cristallites (D_{DRX}) ainsi que les facteurs de fiabilité, permettant d'évaluer la qualité de l'affinement, à savoir χ^2 , R_p , R_{wp} , R_F et R_B (voir Chapitre II). Le **Tableau III-2** regroupe les valeurs calculées pour chaque paramètre. Le paramètre χ^2 qui exprime la différence entre les données du spectre expérimental et celui calculé porte un jugement sur la qualité d'affinement. Ainsi, une valeur de χ^2 qui tend vers 1 indique un ajustement correct du spectre *RX*. Dans le présent travail, les valeurs de χ^2 sur lequel le processus de raffinement a été arrêté sont 0,67 pour la magnétite et maghémite et 0,93 pour l'hématite (**Tableau III-2**) ce qui traduit un ajustement raisonnable de nos spectres.

En outre, les positions des atomes (*x*, *y* et *z*) ainsi que leurs occupations dans chaque structure ont été obtenus par l'affinement structural sont listées dans le **Tableau III-3**. Les ions ferreux (Fe^{2+}) et les ferriques (Fe^{3+}) de la magnétite occupent à la fois des sites tétraédriques et octaédriques, dont les positions *Wyckoff* sont connues respectivement par '8a' et '16d', montrant un degré d'inversion de 0,95, valeur très proche de 1, traduisant la nature inverse de la magnétite [42]. Autrement, une magnétite dont la structure idéale se caractérise par la forte préférence des ions ferreux, Fe^{2+} , uniquement aux sites [B]. Cependant, ce degré peut être influencé par la méthode de synthèse et des paramètres qui la gouverne à savoir la température de réaction, le *pH*, la température de recuit, Pour ce qui est de la maghémite, obtenue par l'oxydation de tous les ions Fe^{2+} en Fe^{3+} , créant par conséquence des lacunes distribuées en sites-B afin de préserver l'électroneutralité de la molécule $(Fe^{3+})^A [Fe_{5/3}^{3+} \square_{1/3}]^B O_4^{2-}$, généralement présentée par γ - Fe_2O_3 .

Il en ressort que l'affinement des positions des atomes et leurs occupations relatives à la maghémite montre que les ions ferriques occupent deux sites octaédriques '12d' et '4b' et un site tétraédrique '8c' [130]. Il est à noter que l'affinement de cette phase est très proche à celui de la magnétite, mais lui diffère par la présence de lacunes qui conduisent aux trois sites mentionnés auparavant. Par ailleurs, la maghémite possède la même structure analogue à celle de la magnétite mais possède, parfois, un groupe d'espace *Fd-3m*, tout en gardant la même stœchiométrie que l'hématite.

Tableau III-2 : Valeurs des paramètres structuraux ainsi que les facteurs de fiabilité issus de l'affinement par la méthode *Rietveld* des trois phases.

Paramètres		Echantillons		
		Magnétite Fe ₃ O ₄	Maghémite γ-Fe ₂ O ₃	Hématite α-Fe ₂ O ₃
Paramètres Structuraux	<i>a</i> (Å)	8,3521	8,3389	5,035
	<i>c</i> (Å)	-	-	13,74
	<i>V</i> (Å ³)	582,60	579,80	301,80
	ρ_{RX} (g/cm ³)	4,89	7,89	5,38
	<i>D_{DRX}</i> (nm)	8,00	8,10	70,00
Facteurs de Reliabilité	<i>R_p</i> (%)	74,00	77,70	08,77
	<i>R_{wp}</i> (%)	38,90	38,3	05,00
	<i>R_F</i> (%)	4,30	9,20	0,86
	<i>R_B</i> (%)	4,80	4,70	0,60
	χ^2	0,67	0,67	0,93

Pour la phase hématite, les atomes d'oxygènes se répartissent dans la maille élémentaire rhomboédrique dans laquelle les ions Fe³⁺ occupent deux tiers des sites octaédriques formés par des atomes d'oxygènes caractérisés par les positions de *Wyckoff* '12c' comme montré dans le **Tableau III-3**.

II.1.4. Estimation de la taille moyenne des cristallites

Il est à souligner que la taille des cristallites peut être déterminée par plusieurs méthodes dont nous citons entre autres la méthode de *Warren–Averbach*, utilisée dans le programme *Winfit* [131], la méthode de *Williamson-Hall* [132] et la formule de *Debye-Scherrer* que nous avons rappelé auparavant **Equation II.6** et qui reste la méthode la plus utilisée par les physiciens et les chimistes des matériaux.

En effet, cette taille moyenne *D_{DRX}* est déduite de la largeur à mi-hauteur (*FWHM*) des raies les plus intenses qui dans notre cas sont (311) pour la magnétite et la maghémite et (104) pour l'hématite. La largeur à mi-hauteur, *FWHM*, pour toutes les raies des spectres *RX* a été déterminée en ajustant les paramètres (*U, V, W*) de la relation de *Caglioti* exprimée en **Equation III.3** [133] :

$$FWHM = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W)^{1/2} \quad (III.3)$$

Tableau III-3 : Atomes, positions de Wyckoff (Pos. Wyck.), positions des atomes (x , y et z) et occupation atomique (Occ.).

Echantillon	Atome	Pos. Wyck.	x	y	z	Occ.
Magnétite	Fe ³⁺	16d	1/2	1/2	1/2	1,05
	Fe ³⁺	8a	1/8	1/8	1/8	0,95
	Fe ²⁺	16d	1/2	1/2	1/2	0,95
	Fe ²⁺	8a	1/8	1/8	1/8	0,05
	O ²⁻	32e	0,2563	0,5263	0,2563	4,00
Maghémite	Fe ³⁺	12d	1/8	7/8	1/8	0,47
	Fe ³⁺	4b	7/8	7/8	7/8	0,11
	Fe ³⁺	8c	1/2	1/2	1/2	0,33
	O ²⁻ (1)	24e	1/8	1/8	5/8	1,00
	O ²⁻ (2)	8c	5/8	5/8	5/8	0,40
Hématite	Fe ³⁺	12c	0	0	0,3553	0,312
	O ²⁻	18e	0,3068	0	0,2500	0,500

où, θ est la position correspondante à la raie plus intense. Ainsi, les valeurs déduites pour D_{DRX} sont listées dans le **Tableau III-2**. Il est à remarquer que les premières phases présentent des tailles de cristallites similaires, de l'ordre de 8nm, tandis que pour la troisième, l'hématite, présente une taille moyenne de 70nm.

Le changement de la taille des nanoparticules sous effet du recuit peut être interprété par la coalescence des nanoparticules par diffusion à l'état solide, où le système réduit son énergie libre en réduisant la surface des nanoparticules [128], [134].

II.2. Investigation par la microscopie électronique

II.2.1. Analyse par MET

II.2.1.1. Observations

En s'appuyant sur les résultats de DRX, nous avons constaté que la magnétite révèle une taille moyenne de cristallites comparable à celle de la maghémite, les observations morphologiques obtenues par la microscopie électronique en transmission ont été établies uniquement sur la maghémite et l'hématite. La **Figure III-4** présente donc les images MET correspondantes à ces deux phases. Dans une première étape et comme nous pouvons le remarquer de ces observations, les grains ont des formes presque sphériques pour la maghémite (**Figure III-4 (a)**), alors que ceux relatifs à l'hématite présentent des formes irrégulières et allongées (**Figure III-4 (b)**), toutefois ils possèdent des facettes ayant une tendance vers des formes hexagonales comme le montre le grossissement réalisé sur certains grains

(Figure III-4 (c)). Pour ce qui est de l'hématite, les images montre que les grains présentent des facettes comme il a été évoqué dans la littérature par *Chen et al.* [135]. Par ailleurs, nous remarquons l'existence de faibles agglomérations. Ces agglomérations deviennent de plus en plus remarquables avec l'augmentation de T_r (cas de l'hématite, $T_r=850^\circ\text{C}$).

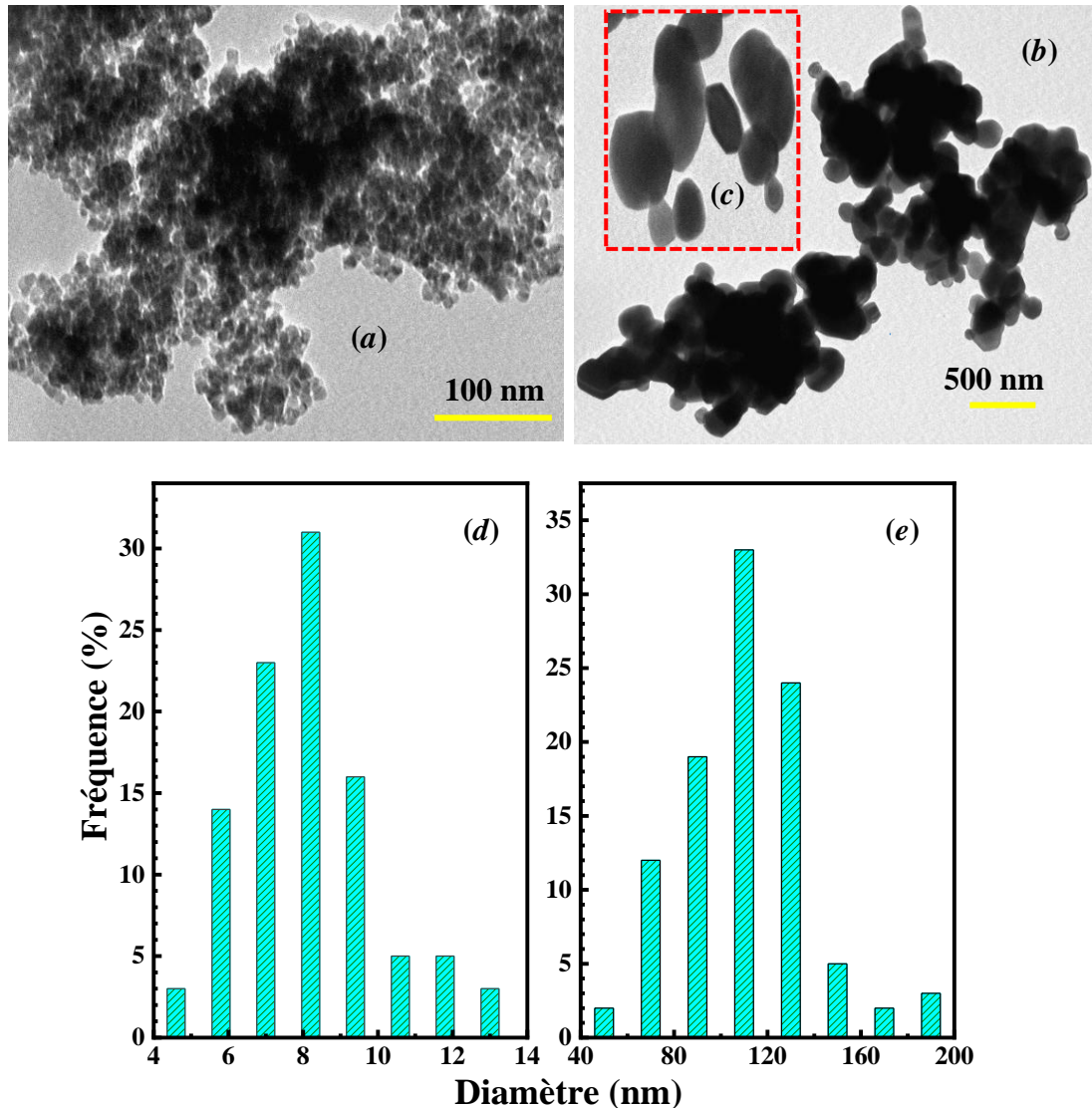


Figure III-4 : Images MET et distribution de taille des grains de la maghémite (a,d) et l'hématite (b,e) ; grossissement de quelques grains de l'hématite (c).

L'estimation de la taille moyenne des grains (G_{MET}) a été estimée, à partir des images MET, par le moyen du logiciel *ImageJ*, l'analyse statistique relative à la distribution des grains ont été établies à partir de plusieurs images prises dans différentes zones d'observation et ce pour chaque échantillon analysé. Il en découle que de telles tailles de grains varie entre 5 et 14nm et entre 50 et 200nm, respectivement pour la maghémite et l'hématite. Ce résultat est bien illustré à travers les histogrammes donnant la distribution des tailles comme indiqué sur les figures Figure III-4 (d,e). Ainsi, les valeurs moyennes de G_{MET} et pour la maghémite et l'hématite ont

été estimées à 8 et 110nm, respectivement. De tel résultat est en bon accord avec celui obtenu par diffraction des rayons X. Etant donné qu'un grain peut être constitué de plusieurs cristallites séparées par des joints de grain, ceci explique donc le fait que G_{MET} est relativement supérieur à D_{DRX} . Nous constatons aussi que G_{MET} et D_{DRX} de la maghémite sont comparables, ceci peut être lié au caractère monodispersif des grains de la maghémite.

II.2.1.2. Analyse élémentaire par EDS

Nous avons profité des observations établies par *MET* pour réaliser la microanalyse *X* sur nos échantillons maghémite et hématite, ce qui nous a permis de confirmer l'absence d'impuretés dans ces échantillons. Cette étude a été faite par la technique de spectrométrie de l'énergie dispersive (*EDS*) couplée à la microscopie électronique en transmission. Les spectres *EDS* de la maghémite et l'hématite ainsi obtenus sont montrés sur la **Figure III-5**. Ils révèlent la présence des deux éléments fer et oxygène. En plus des éléments Fe et O, nous remarquons l'existence de traces d'autres éléments à savoir le carbone et le cuivre dont l'origine revient à l'usage d'une grille en cuivre carboné utilisée comme support de l'échantillon pour son observation.

Tableau III-4 : Analyse quantitative de la maghémite et l'hématite.

Echantillon	Elément	Série	Massique (%)	Atomique (%)
Maghémite	O	K-série	23,4	51,6
	Fe	K-série	76,6	48,4
Hématite	O	K-série	13,0	34,4
	Fe	K-série	87,0	65,5

De ces spectres, nous pouvons conclure que la maghémite et l'hématite sont homogènes d'un point de vue chimique et ne démontrent aucune contamination et/ou impureté pouvant affecter les propriétés physiques de nos échantillons. Par ailleurs, de ces spectres *EDS* nous avons vérifié les pourcentages atomiques et massiques des produits analysés (**Tableau III-4**). Pour les phases maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), les pourcentages massiques et atomiques obtenus ne sont pas en accord avec la stœchiométrie nominale. Un tel désaccord est attribué à l'incertitude de mesure des pourcentages de l'élément oxygène, et ce à cause de la qualité du vide établi dans l'enceinte du microscope (colonne du microscope). Par conséquent, il est difficile de déterminer par cette technique, avec exactitude, la stœchiométrie chimique des deux phases.

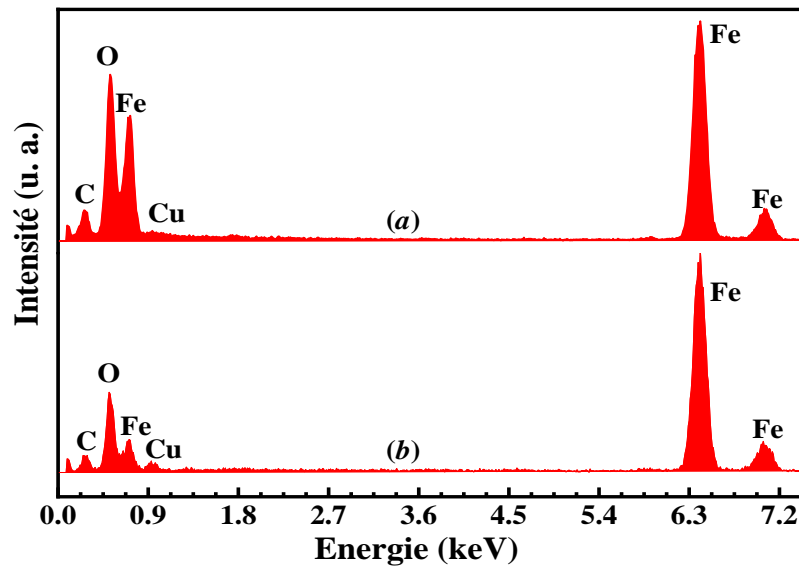


Figure III-5 : Analyse élémentaire, obtenue par EDS couplé au MET, sur les phases maghémite (a) et hématite (b).

II.2.2. Analyse par MEB

La morphologie de surface des nanoparticules oxydes a été réalisée en utilisant la microscopie électronique à balayage avec des observations sous grossissements allant de 2500x jusqu'à 50 000x. Dans notre cas, les observations ont été réalisées à une échelle de 500nm et un grossissement de 50 000x, la **Figure III-6** regroupe les images relatives aux différents oxydes. En comparant les images (a) et (b) relatives respectivement à la magnétite et la maghémite, nous pouvons remarquer clairement qu'elles présentent des comportements microstructuraux similaires, les grains ont une taille plus petite par rapport à l'échelle utilisée, ce qui ne rend pas leurs observations faciles, alors pour ce qui est du cas de l'hématite les grains sont clairs et distinguables (*cf.* **Figure III-6 (c)**). Aussi, les images reflètent le caractère homogène de nos échantillons tout en soulignant que le recuit induit une augmentation de la cohésion et l'association des grains tout en formant des agrégats. Un tel comportement concorde bien avec les résultats obtenus par les deux techniques *DRX* et *MET*.

II.3. Mesures magnétiques par VSM

II.3.1. Dépendance de l'aimantation avec la température

Les mesures *ZFC/FC* sous un faible champ magnétique sont très pratiques pour l'observation du comportement superparamagnétique ainsi que l'irréversibilité en dessous d'une certaine température. La **Figure III-7** représente les évolutions thermiques de l'aimantation, sous un champ de 100Oe, pour les phases magnétite et maghémite.

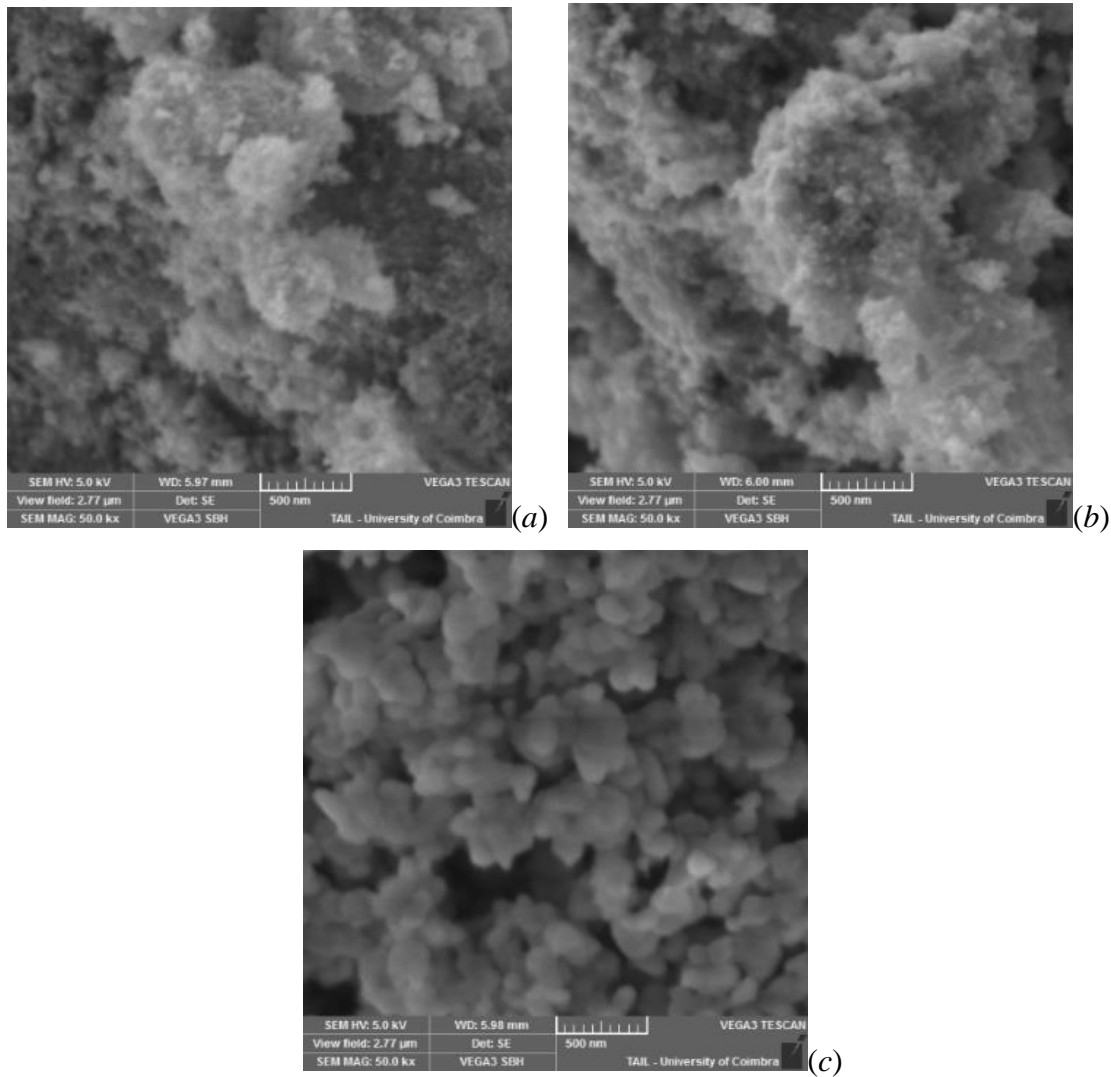


Figure III-6 : Images MEB des poudres ; magnétite (a), maghémite (b) et hématite (c).

Il est à rappeler que pour un matériau magnétique dont la taille des grains est nanométrique, la courbe *ZFC* indique une bosse résolue à laquelle l'aimantation M_{ZFC} présente un maximum à la température, dite température de blocage (T_B). Au-dessus de cette température, l'agitation thermique est prédominante sur l'énergie d'anisotropie E_A (Equation I.6) conduisant à l'état superparamagnétique. Un tel état se manifeste par le point de rencontre entre les courbes *ZFC* et *FC*. En revanche, l'ordre ferrimagnétique est bien présent pour des températures inférieures à T_B , dû à la prédominance de l'anisotropie magnétique, et dans ce cas M_{ZFC} et M_{FC} évoluent de manière différente définissant ainsi le point d'irréversibilité (T_{irr}) à partir duquel les courbes *ZFC* et *FC* divergent l'une de l'autre. En outre, T_{irr} représente la température de blocage des particules possédant une énergie de barrière plus élevée alors que T_B n'est autre que la valeur moyenne des températures de blocage de toutes les particules. Une telle différence entre ces deux températures est attribuée principalement à la taille des cristallites ainsi que leurs

distributions [136]. Il est important de mentionner que les deux températures T_{irr} et T_B se confondent pour certains nanoparticules magnétiques, comme il a été observé pour certains matériaux [137].

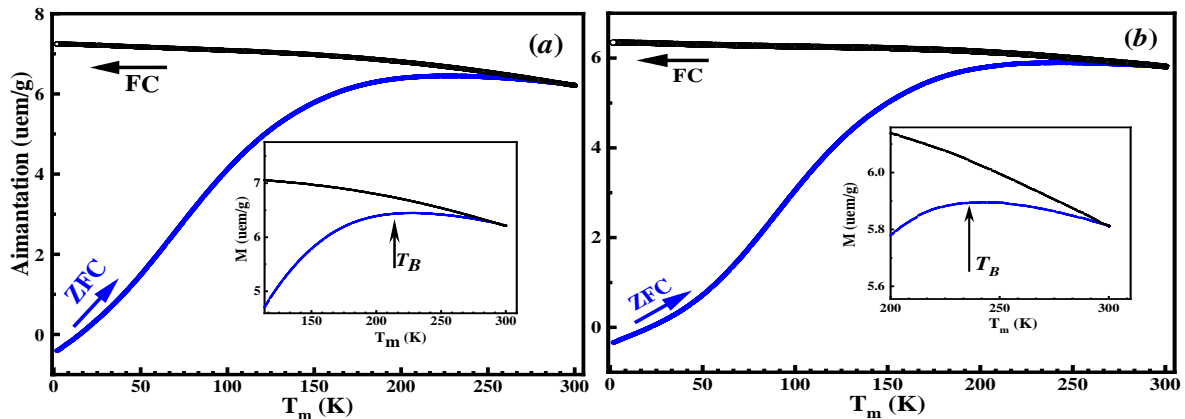


Figure III-7 : Courbes ZFC/FC de la magnétite (a) et la maghémite (b).

D'après les courbes ZFC/FC de magnétite et maghémite, nous remarquons que ces deux phases révèlent des évolutions de l'aimantation en fonction de la température, $M(T)$, similaires. Ainsi, leurs T_{irr} appariassent à des températures très proches de l'ambiante et encore, le comportement ferrimagnétique est observable pour $T < T_B$, avec T_B a été estimée, respectivement, à 210 et 240K pour la magnétite et la maghémite. La petite valeur prise par T_B pour la phase magnétite comparée à celle de la maghémite est due à la distribution des cristallites parce que ces deux phases présentent des tailles moyennes de cristallites de même ordre de grandeurs. Un tel effet de la distribution de taille des cristallites sur T_B a été observé par *Chatterjee et al.* [138].

De son côté, la mesure selon la procédure FC contribue également à compléter l'étude de $M(T)$. En effet, l'aimantation déduite de la mesure FC (M_{FC}) montre généralement une décroissance monotone avec la température de mesure, et ce en-dessous de T_{irr} . La variation de M_{FC} en fonction de T reflète ainsi un caractère non-attractif entre les particules comme il a été observé dans certains travaux rapportés dans la littérature [139]. Pour nos échantillons, les courbes FC relatives à la magnétite et la maghémite révèlent une quasi-stabilité en M_{FC} ($M_{FC} = \text{constante}$), ce qui est lié à la contribution de l'effet d'interparticules [137].

Par ailleurs, les courbes ZFC/FC tracées pour la phase hématis (Figure III-8) démontrent un comportement magnétique non-habituelle des courbes $M(T)$. Elles sont complètement différentes à celles relatives à la magnétite et la maghémite. Un tel comportement est connu comme la transition de *Morin* (ou aussi *spin-flop transition*), il caractérise la structure de l'hématis [140].

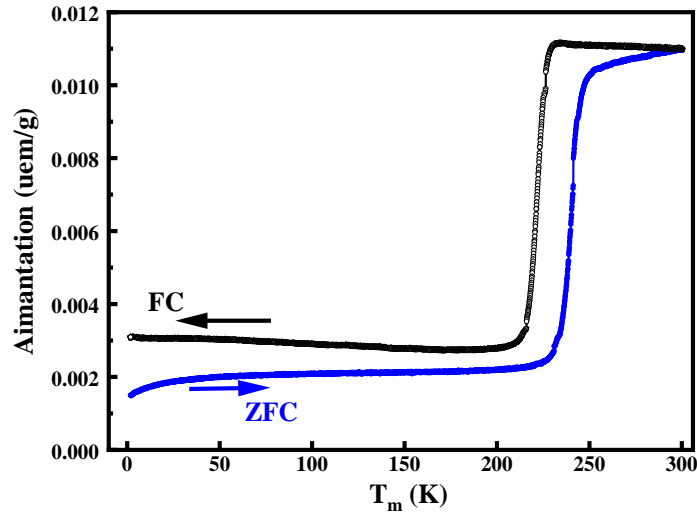


Figure III-8 : Courbes ZFC/FC correspondantes à la phase hématite.

Ce phénomène de *Morin* présente une transition de l'hématite d'un état antiferromagnétique uniaxial (AF) pour $T < T_M$ (T_M est la température de *Morin*) où les spins se réorganisent perpendiculairement à l'axe-*c* de la structure hexagonale de l'hématite, à l'autre état correspondant au ferromagnétique faible (WF, *weak ferromagnetic*) présente à $T > T_M$. Ainsi, la valeur de T_M a été déterminée des courbes $M(T)$ de l'hématite en dérivant M_{ZFC} et M_{FC} (Figure III-9). On en déduit donc deux températures T_M . En fait, une température de *Morin* lors de la mesure de l'aimantation en mode ZFC, $T_M(ZFC)$, alors que la température correspondante à la mesure d'aimantation en mode FC, soit $T_M(FC)$, donnant naissance par conséquent à l'hystérésis thermique avec $\Delta T_M = T_M(ZFC) - T_M(FC)$. Ainsi, la mesure en mode ZFC donne donc $T_M = 240\text{K}$, alors que celle relative au mode FC montre donc $T_M = 220\text{K}$, aboutissant ainsi à une valeur moyenne de T_M égale à 230K . Cette valeur est bien concordante avec celle rapportée dans la littérature [141]. Il est à souligner que la transition de *Morin* relative à l'hématite dépend de divers facteurs notamment le degré de cristallinité, les défauts microstructuraux, la taille et la forme des nanoparticules, le traitement thermique ainsi que la méthode de synthèse [136], [140]–[143]. Pour ce qui est de la taille des nanoparticules dans le cas de l'hématite, Özden *et al.* [144] ont montré sa dépendance à la transition de *Morin*, ils mettent en évidence que cette transition ne peut se produire que pour des tailles moyennes supérieures à 30nm . Un tel résultat a été également confirmé par une autre étude réalisée par Suber *et al.* [141]. En revanche, en optimisant les paramètres qui gouvernent la taille de l'hématite, Tadic *et al.* ont synthétisé, l'hématite avec une taille moyenne de 8nm montrant ainsi l'absence du phénomène *Morin* [145]. Rappelons que l'hématite étudiée dans le cadre du présent travail, présente une taille moyenne de 70nm , et montre bien la présence de la transition de *Morin* (Figure III-8) ce qui est en accord avec la littérature.

Par conséquent, la dépendance de T_M en taille des nanoparticules hématite, D , peut être décrite selon l'Equation III.4 [142] :

$$T_M(D) = 264 \times \left(1 - \frac{8,3}{D}\right) \quad (\text{III.4})$$

où, 264 (K) est la température de *Morin* de l'hématite à l'état massif et D (nm) la taille moyenne des nanoparticules. Selon cette expression et en prenant $D=D_{DRX}=70\text{nm}$, la taille déduite des mesures pour l'hématite, nous pouvons déduire la valeur de T_M , soit $T_M=232,7\text{K}$. Cette valeur est en bon accord avec celles déduites des courbes $M(T)$, *i.e.* 230K.

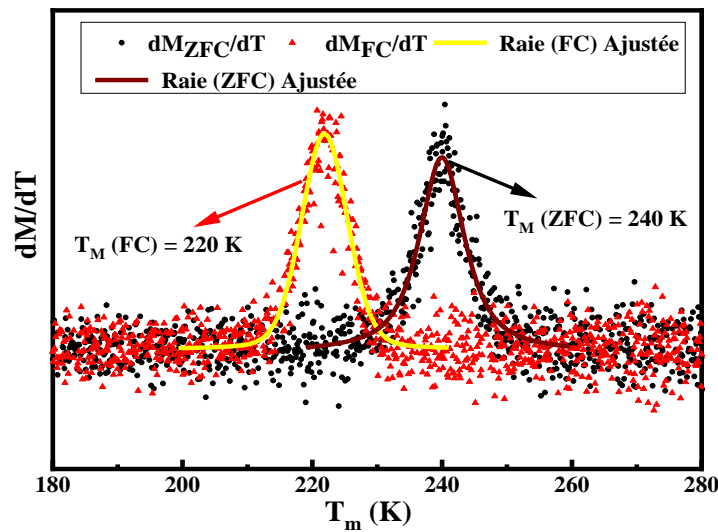


Figure III-9 : Détermination de la température de *Morin*, T_M .

II.3.2. Evolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué

Les mesures magnétiques, $M(H)$, ont été réalisées par *VSM* dans l'intervalle de champ magnétique appliqué allant de -90 à +90kOe (1Tesla=10kOe). Pour les trois phases magnétiques, magnétite, maghémite et hématite, les courbes $M(H)$ ont été collectées aux températures de mesure $T_m=1,8, 100, 220$ et 300K.

II.3.2.1. Cycles d'hystérésis magnétiques des phases magnétite et maghémite

Les **Figure III-10 (a,b)** représentent les cycles $M(H)$ relatifs respectivement aux échantillons de la magnétite et la maghémite. Etant donné que ces deux phases présentent des ressemblances pour ce qui est de leurs propriétés structurales en particulier la taille moyenne des cristallites ainsi que les évolutions de leurs courbes $M(T)$ (**Figure III-7**). Il va ainsi que les cycles d'hystérésis affichent eux aussi une certaine similarité pour ce qui est de leurs comportements magnétiques aux différentes températures de mesures. Il est à remarquer que les cycles d'hystérésis révèlent une forme étroite, donc une faible coercivité, signature d'un caractère

magnétique doux aussi bien pour la magnétite que pour la maghémite. Aussi, nous en analysons les courbes $M(H)$, on voit bien que les aimantations, pour les deux phases, ne sont pas saturées même en appliquant un champ magnétique maximal de 90kOe. Ceci est à relier aux désordres magnétiques des spins à la surface des nanoparticules induit par l'effet de taille des nanoparticules (8nm).

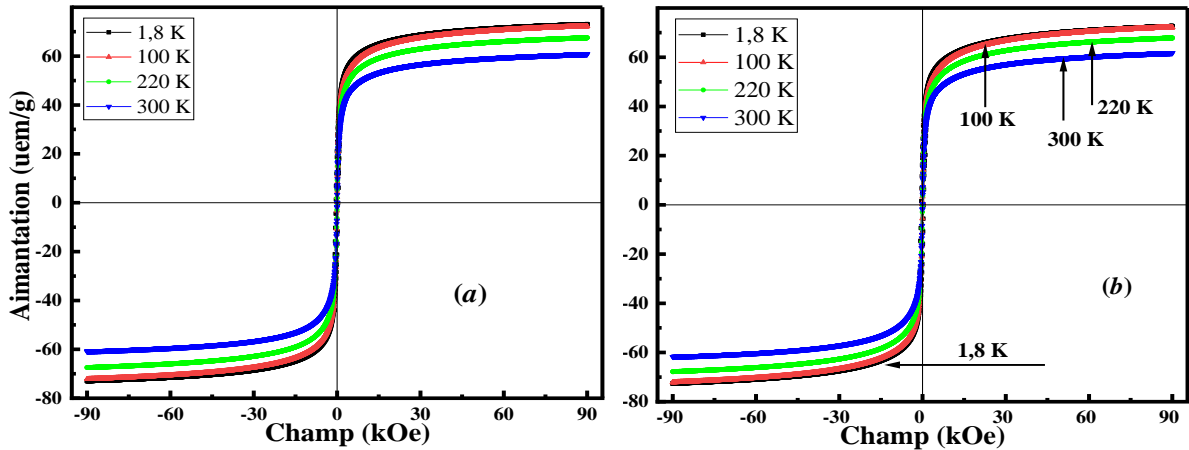


Figure III-10 : Courbes $M(H)$ de la magnétite (a) et de la maghémite (b), collectées à différentes températures de mesures.

Par ailleurs, l'absence de coercivité dévoile le comportement superparamagnétique de la phase. Pour nos mesures, les courbes $M(H)$ montrent l'existence d'une hystérésis non nulle résultant de l'anisotropie effective des nanoparticules qui devient importante avec l'agitation thermique et ce en dessous des températures d'irréversibilité. Le **Tableau IV-5** regroupe les paramètres magnétiques telles que l'aimantation à saturation (M_s), l'aimantation rémanente (M_r) et le champ coercitif (H_C). Il est à noter que la valeur de M_s a été calculée en utilisant la loi de l'approche à saturation décrite en **Equation III.5** [26].

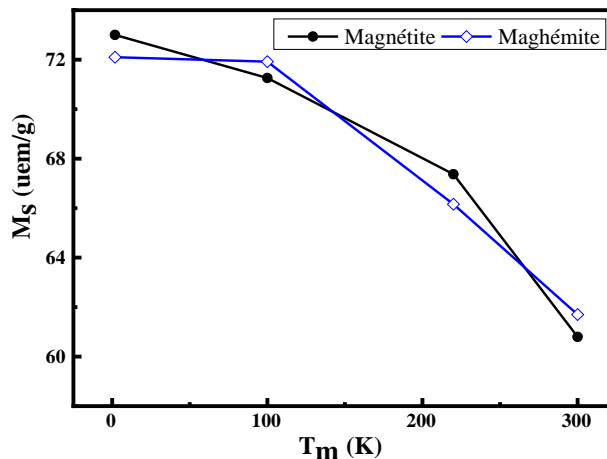


Figure III-11 : Variation de M_s en fonction de la température de mesure, T_m , pour la magnétite et maghémite.

$$M = M_s \left(1 + \frac{a}{H} + \frac{b}{H^2} \right) + kH \quad (\text{III.5})$$

où, H désigne le champ appliqué, a , b et k sont des constantes déduites des ajustements des courbes $M(H)$. Pour la maghémite, la coercivité varie entre 0,2 et 353,8Oe déduites respectivement à, T_m , 300 et 1,8K. Aussi pour ces mêmes températures, le champ coercitif de la phase maghémite est compris entre 0,3 et 375,3Oe. Nous déduisons des mesures réalisées à 300K que la magnétite et la maghémite présentent un comportement superparamagnétique.

Sur la **Figure III-11**, nous représentons la variation thermique de M_s qui décroît au fur et à mesure que T_m augmente de 1,8 à 300K et ce pour les deux phases magnétite et maghémite. Un tel comportement est à relier aux effets de surface, induit par la brisure de symétrie et la frustration magnétique qui sont liées à la perte de voisinage des atomes de surface. Une telle variation de M_s , pour la magnétite, a été reliée à certains facteurs à savoir le *spin-canting*, la déviation stœchiométrie et la distribution des cations [40].

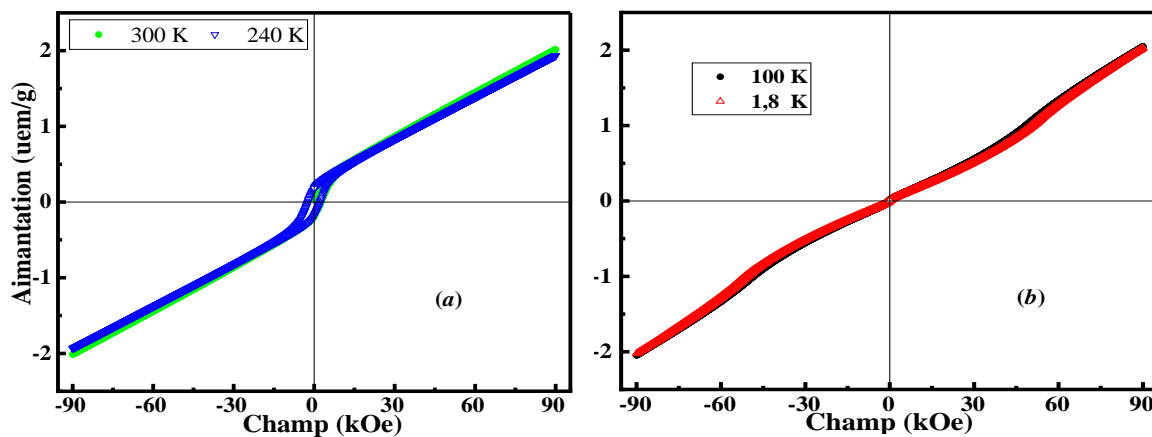


Figure III-12 : Cycles d'hystérésis relatifs à la phase hématite collectés à 300 et 240K (a) et 1,8 et 100K (b).

II.3.2.2. Cycles d'hystérésis de l'hématite

Les courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué pour la phase hématite a été également collectée aux températures $T_m=1,8, 100, 240$ et 300K. Dans ces mesures, nous avons choisi la température 240K, au lieu de 220K, car cette température est située au-dessus du point de *Morin* $T_M=230K$ (selon les mesures $M(T)$, cf. **Figure III-8**). Dans ce cas, nous pouvons avoir deux mesures de part et d'autre de T_M . Par ailleurs, selon la littérature l'hématite est un composé, qui présente à la base un ordre antiferromagnétique pour toutes les températures inférieures à la température de *Néel*, $T_N=960K$, et pour lequel la transition de *Morin* T_M est inférieure à T_N [146].

Tableau III-5 : Paramètres magnétiques (M_s , H_C et M_r) des phases magnétite et maghémite mesurées à différentes températures.

Echantillon	T_m (K)	M_s (uem/g)	H_C (Oe)	M_r (uem/g)
Magnétite	1,8	72,12	353,8	18,01
	100	71,26	37,85	04,38
	220	67,37	16,53	01,33
	300	59,86	0,20	01,60
Maghémite	1,8	71,96	375,3	22,70
	100	71,92	55,28	03,60
	220	66,16	19,37	01,44
	300	60,70	0,30	13,60

Ainsi, les courbes $M(H)$, enregistrées à des températures supérieures à T_M , sont similaires et ouvertes. Ceci indique que cette phase présente un faible ferromagnétique (WF) (**Figure III-12 (a)**). Aussi, l'analyse des courbes $M(H)$ que l'aimantation n'est pas saturée, même en appliquant un champ magnétique de 90kOe. Cette non-saturation de l'aimantation ajoutée au fait que les cycles d'hystérésis sont ouverts ont été observés dans plusieurs travaux ayant trait à la phase hématite [147]. Pour ce qui est des cycles $M(H)$ réalisées à 1,8 et 100K, témoignent aussi de leurs côtés de la non-saturation de l'aimantation même pour des champs appliqués élevés (cf. **Figure III-12 (b)**). L'absence total d'hystérésis magnétique traduit le comportement antiferromagnétique (AF) de la phase aux basses températures. De ce fait, la transition de *Morin* est mise en évidence à partir des cycles $M(H)$ et ce du fait que cette phase présente un état AF à 1,8 100K alors qu'au-dessus de 240K, elle présente un état WF .

En état WF et aux deux températures (240, 300K) H_C , M_r et M_s ont été déterminés égales à (2541, 2270Oe), (0,20, 020uem/g) et (0,29, 0,29uem/g). De telles propriétés observées pour cette phase peuvent être expliquées en s'appuyant sur la morphologie structurale des nanoparticules qui est assimilée à la structure cœur-coquille "*core@shell*", et ce à cause du rapport élevé surface/volume pour les nanoparticules hématite, ces nanoparticules sont composées d'une partie cristalline, cœur, enrobée par une autre partie superficielle [136]. Les moments magnétiques des nanoparticules du cœur sont couplés ferromagnétiquement entre eux et ce via des interactions d'échange, ils tendent à s'aligner avec le champ magnétique appliqué atteignant ainsi la saturation à une certaine valeur. Au-delà de cette valeur, toute augmentation du champ magnétique n'aura donc pas d'effet sur les couches superficielles des nanoparticules

hématite et ce à cause du désordre des spins. Cet état spécifique de surface entraîne une difficulté de saturation magnétique.

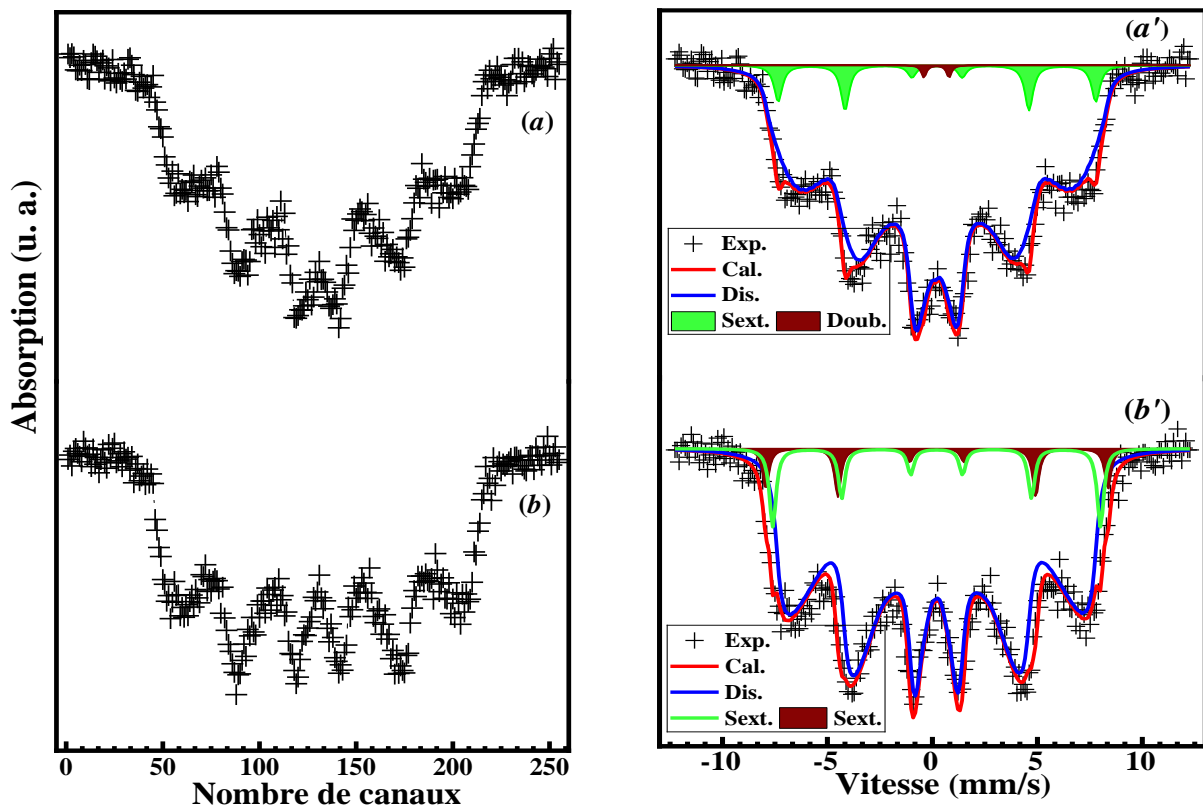


Figure III-13 : Spectres Mössbauer expérimentaux ainsi que leurs ajustements ; de la magnétite (a, a') et de la maghémite (b, b') à 300K.

II.4. Caractérisation par la spectrométrie Mössbauer

Pour les échantillons relatifs à la magnétite, la maghémite et l'hématite, les spectres ont été enregistrés en mode transmission sous un champ appliqué nul. Dans une première étape, les mesures ont été réalisées à la température ambiante pour tous les échantillons, alors que dans une seconde étape des mesures Mössbauer, aux basses températures, ont été réalisées sur l'échantillon relatif à l'hématite, soient 80 et 6K. Les spectres expérimentaux ont été ajustés par la superposition de différentes composantes que nous appelons aussi sous-spectres, ces derniers peuvent être des sextuplets, des doublets ou des distributions de champs hyperfins. L'ajustement est rendu possible à l'aide du programme *NORMOS*.

II.4.1. Spectres Mössbauer de la magnétite et maghémite

Les spectres mesurés à 300K sont présentés sur la **Figure III-13**. Comme ils laissent transparaître, ces spectres présentent des pics très larges en conséquence de la taille

nanométrique des nanoparticules, ils traduisent donc un comportement amorphe des échantillons mesurés.

En analysant les formes des spectres non ajustés de la **Figure III-13 (a,b)**, il vient que le spectre relatif à la phase magnétite fait apparaître un doublet paramagnétique en son centre, alors qu'il est absent dans le cas de la maghémite. Ainsi l'ajustement des spectres est réalisé pour la magnétite par la superposition d'une composante large traité par une distribution de champ hyperfin, d'un sextuplet magnétique et d'un doublet paramagnétique. Dans le cas de la maghémite, le spectre Mössbauer est ajusté par une distribution de champ hyperfin et de deux sextuplets magnétiques de champ hyperfins différents. La **Figure III-13 (a',b')** représente les spectres expérimentaux ainsi que leurs ajustements. Les distributions de champs hyperfins sont majoritaires et présentent des poids de 94 et 90%, respectivement, pour la magnétite et la maghémite.

Dans ces spectres, distributions de champ hyperfins (*Dis*) reflètent l'existence du désordre magnétique des moments magnétiques des atomes de fer dans l'échantillon alors que les composantes magnétiques (*i.e.* sextuplet, *S*) représentent les atomes de fer magnétiquement ordonné. Nous représentons en **Figure III-14** la forme de distribution de champ hyperfin, $P(H_{hyp})$ calculée pour la phase Fe_3O_4 à 300K. La composante paramagnétique sous forme de doublet (*D*) est caractéristique d'atomes de fer paramagnétiques. L'introduction de deux sextuplets pour le spectre relatif à la maghémite traduit l'existence de deux environnements cristallographiques différents pour les ions de fer qui occupent les sites tétraédrique (A) et

Tableau III-6 : Paramètres hyperfins, à 300K, déduits des calculs des spectres Mössbauer relatifs aux phases magnétite et maghémite.

Echantillon	Composante	Aire (%)	H_{hyp} (kOe)	IS (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Γ (mm/s)
Magnétite	<i>S</i>	5	470,0	0,36	-	0,48
	<i>D</i>	1	-	0,34	1,2	0,28
	<i>Dis.</i>	94	290,0	0,31	-	0,54
Maghémite	<i>S-1</i>	4	506,2	0,36	-	0,38
	<i>S-2</i>	6	485,0	0,35	-	0,38
	<i>Dis.</i>	90	321,0	0,29	-	0,55

octaédrique [B]. Il faut noter que les spectres Mössbauer enregistrés pour ces deux oxydes affichent une dominance de la relaxation superparamagnétique, qui constitue un état intermédiaire entre l'état ferrimagnétique (sextuplet) et l'état paramagnétique (doublet). Un tel

comportement a été observé par *Guivar et al.* [148] sur des échantillons de maghémite dont la taille moyenne de nanoparticules de 5,7nm.

Le **Tableau III-6** regroupe l'ensemble des paramètres hyperfines déduits des ajustements des spectres Mössbauer. Il en ressort que la valeur de déplacement isométrique (IS) varie entre 0,29 et 0,35mm/s, de telles valeurs caractérisent l'état d'oxydation du fer, Fe^{3+} . A titre de comparaison, les valeurs prises par IS pour l'ion Fe^{2+} sont relativement grandes en comparaison avec celles relatives à l'ion Fe^{3+} , elles varient de 1 à 2mm/s [149]. Pour rappel, le champ hyperfin moyen H_{hyp} mesuré pour la magnétite est inférieur à celui de la maghémite.

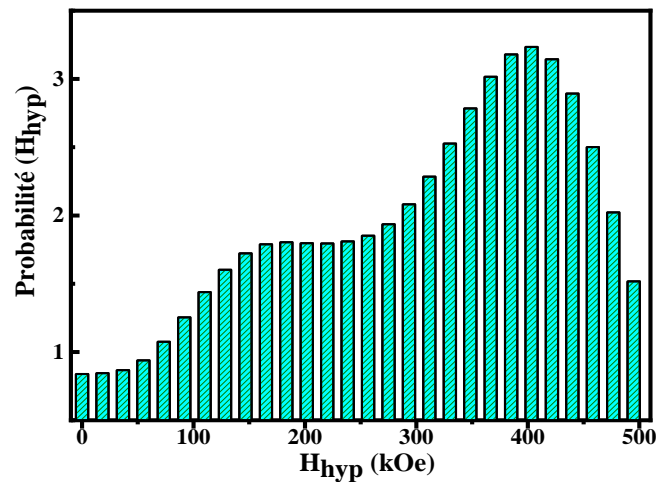


Figure III-14 : Distribution de champ hyperfin typique, $P(H_{hyp})$, de la phase Fe_3O_4 mesurée à 300K.

II.4.2. Spectres Mössbauer de l'hématite

Le spectre de Mössbauer relatif à l'échantillon hématite se présente sous forme de pics résolus et fins et ce à différentes températures de mesure (300, 80 et 6K), témoignant de la bonne cristallinité des échantillons et ce conformément à ce qui a été déjà décrit dans la partie relative à la diffraction des rayons X. Etant donné que l'hématite présente une structure rhomboédrique (groupe d'espace $R-3c$) possédant un seul site cristallographique dans son réseau cristallin, où l'ion de fer peut s'incorporer et donner lieu à un seul sextuplet. Cependant, dans notre cas, le spectre de l'hématite à 300K a été analysé par la superposition de deux sextuplets (**Figure III-15 (a)**). Les paramètres hyperfins issus du calcul des spectres de l'hématite à différentes températures sont regroupés dans le **Tableau III-5**. Le sextuplet principal dont le poids est le plus élevée (~81%) et H_{hyp} égal à 511kOe, peut être attribué à une phase hématite massive [150].

De plus, la seconde composante magnétique est ajoutée en vue d'aboutir à un ajustement approprié. Ainsi, la présence de ce sextuplet secondaire dont l'aire et H_{hyp} ont été déterminé,

respectivement, à ~19% et 504kOe, peut être lié aux effets de surface des nanoparticules fer à 300K, ceci s'accorde avec l'explication établie à partir des courbes magnétiques ($M(H)$) à 240 et 300K. En d'autres termes, l'un des deux sextuplets est attribué aux atomes de Fe^{3+} occupant la partie interne (cœur) des nanoparticules, alors que l'autre sextuplet présente les ions Fe^{3+} sur, ou très proche, de la partie superficielle de nanoparticules (coquille).

Tableau III-7 : Paramètres hyperfins déduits des ajustements des spectres Mössbauer relatif à l'hématite collectés à 300, 80, 6K. (Γ désigne la largeur à mi-hauteur).

T_m (K)	Composante	A (%)	H_{hyp} (kOe)	IS (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Γ (mm/s)
300	S-1	81	511	0,37	-0,11	0,30
	S-2	19	504	0,37	-0,12	0,25
80	S	100	538	0,51	0,20	0,30
6	S	100	538	0,51	0,20	0,30

Les spectres Mössbauer de l'hématite ont également été enregistrés à 80 et 6K (**Figure III-15 (b,c)**), et ce afin de mettre en évidence la présence de transition de *Morin* comme caractéristique magnétique typique des nanoparticules d'hématite, nous rappelons que ce comportement a été discuté précédemment dans les parties $M(T)$ et $M(H)$, les paramètres hyperfins obtenus de l'ajustement de l'hématite sont regroupés dans le **Tableau III-7**. Par ailleurs, la technique Mössbauer a été considérée comme un outil puissant pour étudier la transition de *Morin* et ce par le biais du paramètre hyperfin séparation quadrupolaire (ΔE_Q). En effet, une valeur négative de ΔE_Q à 300K indique un faible comportement ferromagnétique (*WF*) [150], [151].

D'autre côté, l'analyse des spectres collectés à 80 et 6K montre, au contraire, un ΔE_Q positif indiquant un état antiferromagnétique (*AF*) de l'hématite, ce qui est en bon accord avec les résultats issus des mesures magnétiques. En comparant les propriétés hyperfines de ces oxydes de fer étudiés dans le présent travail, nous remarquons que le champ magnétique hyperfin moyen, $\langle H_{hyp} \rangle$, augmente linéairement de la magnétite (300kOe) à l'hématite (485kOe) tout en passant par la maghémite (339kOe), cette variation est illustrée en **Figure III-16**. Le fait que le champ hyperfin de la magnétite et la maghémite est bien faible par rapport à celui de l'hématite est à relier au taux élevé de la phase amorphe dans les échantillons magnétite et maghémite.

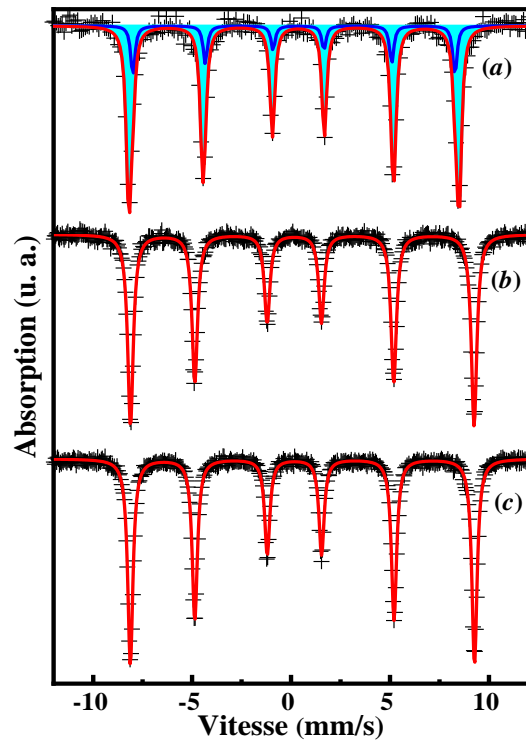


Figure III-15 : Spectres Mössbauer de l'hématite collectés à 300 (a), 80 (b) et 6K (c).

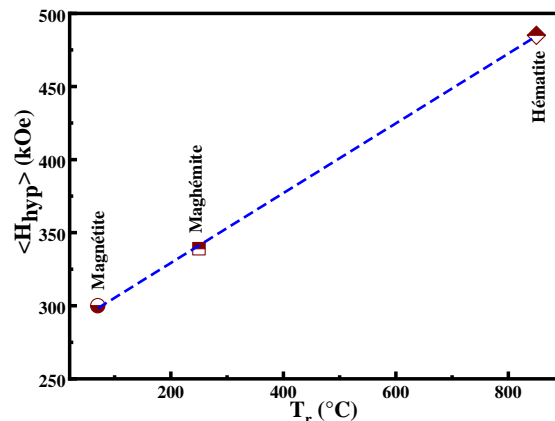


Figure III-16 : Dépendance du champ hyperfin moyen, à 300K, en fonction de la température de recuit.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les nanoparticules de l'oxyde de fer synthétisées par la méthode de co-précipitation. L'analyse thermique par *ATD-TG*, nous a conduit à la détermination des températures de recuit, soient $T_r=250$ et 850°C . Les résultats obtenus par *DRX* ont montré que l'échantillon brut représente une structure spinelle cubique identifiée à Fe_3O_4 . Le recuit à 250°C conduit à l'oxydation de Fe_3O_4 en $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et la seconde oxydation en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a lieu à des recuits de 650°C . L'affinement *Rietveld* nous a permis de calculer la taille moyenne des cristallites, valeur égale aussi bien pour la magnétite que la maghémite (8nm), tandis que l'hématite a une taille de 70nm. Les observations par *MET* et *MEB* ont confirmé

l'augmentation de la taille des grains et une large distribution de celle-ci a été observée. La forme des grains quasiment sphérique dans le cas de la γ -Fe₂O₃ et irrégulière et se présente des facettes pour le cas de α -Fe₂O₃. Aucune impureté n'a été détectée par analyse chimique EDS. Les courbes ZFC/FC nous ont permis de déterminer les températures de blocage, T_B , estimées respectivement à 210 et 240K pour la magnétite et maghémite. Quant à l'hématite, elle représente une transition de *Morin* à $T_M=230$ K, cette transition a été également manifestée par les cycles d'hystérésis ainsi que les mesures par spectrométrie Mössbauer. La magnétite et la maghémite présentent des courbes $M(H)$ caractéristiques d'un matériau doux ayant tendance à refléter la nature superparamagnétique des échantillons à 300K, un tel comportement est très recherché pour des applications dans le domaine de l'hyperthermie magnétique [152]. De son côté, la spectrométrie Mössbauer indique que ces deux phases présentent des spectres de relaxation superparamagnétique et ce à travers l'élargissement spectral des raies d'absorption Mössbauer. Encore, le calcul des spectres nous a permis de conclure que les nanoparticules de Fe₃O₄ et γ -Fe₂O₃ présentent également des comportements magnétiques similaires.

Chapitre IV : Etude de ferrite spinelle de cobalt : effets du recuit et de la substitution par les ions Mg^{2+}

Introduction

Ce chapitre est consacré, dans une première partie, à l'étude de ferrites spinelles de cobalt non dopé, où l'ion Co^{2+} substitue entièrement l'ion ferreux de la magnétite *i.e.* $Co_xFe_{3-x}O_4$, avec $x=1$. Ce matériau, $CoFe_2O_4$, possède des propriétés intéressantes et prometteuses ce qui fait de ce matériau fonctionnel multiferroïque un bon candidat pour de nombreuses applications, il est à souligner que la magnétite et le ferrite de cobalt sont parmi les ferrites les plus sollicités dans le domaine de l'hyperthermie magnétique et l'imagerie par résonance magnétique. Cependant, la magnétite s'oxyde facilement à très basse température [73]–[75], ce qui constitue un inconvénient majeur de son utilisation. A l'inverse, le ferrite de cobalt est un ferrite typique connue davantage par sa stabilité thermique, il ne s'oxyde qu'aux températures de recuit élevées, et possède [43], [56] :

- Une bonne stabilité chimique pour l'usage dans un milieu humide ;
- Une large anisotropie magnétique ;
- Une aimantation à saturation modérée ;
- Une coercivité élevée.

Vue l'importance de ce matériau, plusieurs équipes de recherche conjuguent leurs efforts pour mieux étudier et développer les propriétés physico-chimiques des ferrites spinelles de cobalt tout en étudiant l'effet de la méthode de synthèse, l'effet du recuit ainsi que l'influence de la substitution.

La présente étude a pour objectif d'investiguer les propriétés structurales, morphologiques, magnétiques et hyperfines du matériau étudié. Etant donné que $CoFe_2O_4$ fait apparaître deux sortes d'ions métalliques ; l'ion divalent Co^{2+} et l'autre trivalent Fe^{3+} , cela permet ainsi d'effectuer la substitution par l'un ou l'autre de ces ions. La seconde partie, du présent chapitre, est consacrée à la substitution du ferrite par l'ion magnésium (Mg^{2+}), soit $Co_{1-x}Mg_xFe_2O_4$, avec une concentration x variant de 0 à 1 et ce dans le but d'étudier l'influence de l'insertion de l'élément non-magnétique, Mg^{2+} sur les propriétés aussi bien structurales que magnétiques du ferrite $CoFe_2O_4$.

I. Ferrites spinelles de cobalt non-substitués

I.1. Analyse différentielle thermique et thermogravimétrie

Il est à rappeler que ces ferrites de cobalt ont été synthétisés de la même manière que Fe_3O_4 et dans les mêmes conditions de synthèse. L'analyse thermique, *ATD-TG*, effectuée sur l'échantillon $CoFe_2O_4$ brut est montrée en **Figure IV-1**. Une perte de masse aux alentours de

14,5% a été révélée par la mesure ATG perdue en majorité au cours de la calcination et ce dans l'intervalle 25-200°C, puis une faible perte de masse d'environ 2,5% a été observée.

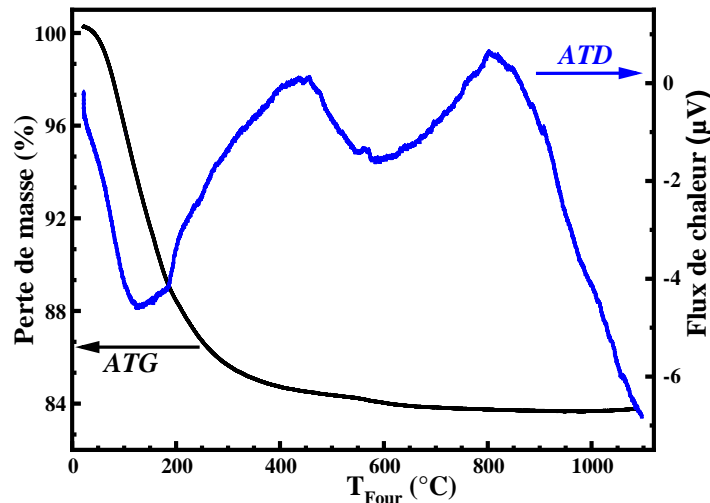


Figure IV-1 : Courbe de l'ATD-TG relative à l'échantillon $CoFe_2O_4$ brut.

Pour $800^\circ C < T_{Four}$, l'échantillon retrouve sa stabilité et aucun signe de perte de masse n'a été constaté dans la courbe ATG. Une évolution similaire de perte masse en fonction de T_{Four} a été montrée par la magnétite, cette similarité est à relier à la méthode de synthèse utilisée qui est la coprécipitation, le pH , la température de synthèse et les précurseurs utilisés. De ce fait, la perte observée dans la première zone est attribuée principalement au départ des molécules de l'eau physico-adsorbées à la surface des nanoparticules. Quant à la seconde perte, elle a été assignée à l'élimination de certains éléments (*e.g.*, OH^- , SO_4^{4-}) résiduels après l'étape de lavage lors de la synthèse du produit $CoFe_2O_4$.

De son côté, la courbe ATD présente deux bosses endothermiques (*cf.* **Figure IV-1**) dont la première (premier minimum) se trouve dans la zone $T_{Four} < 200^\circ C$ alors que la seconde bosse se situe dans la seconde zone, $200 < T_{Four} < 800^\circ C$. Pour l'intervalle de T_{Four} pour laquelle la courbe ATG ne fait apparaître aucune perte de masse alors que celle relative à l'ATD indique un pic exothermique, nous pouvons interpréter un tel phénomène par une cristallisation du ferrite de cobalt à la température $T_C = 850^\circ C$. Par conséquent, l'échantillon brut de $CoFe_2O_4$ a été calciné à $850^\circ C$.

I.2. Caractérisation structurale

I.2.1. Etude de $CoFe_2O_4$ par la diffraction des rayons X

L'analyse de la poudre brute de $CoFe_2O_4$ démontre un comportement structural amorphe qui se manifeste par une bosse large visible dans l'intervalle angulaire $30-35^\circ$ (**Figure IV-2 (a)**). D'après la littérature, la nature amorphe de ferrites spinelles disparaît au fur et à mesure que la

température avec le recuit [153],[154]. Dans ce contexte, le spectre DRX des nanoparticules de $CoFe_2O_4$ traitées à la température de cristallisation, $850^\circ C$, est tracé sur la **Figure IV-2 (b)**. Comme nous pouvons le remarquer ce spectre présente des raies très fines et intenses reflétant ainsi une bonne cristallinité de l'échantillon. Nous avons donc indexé toutes les réflexions observées sur le spectre à l'aide du logiciel *DIFFRACT.SUITE.EVA*. Ces raies sont associées aux plans réticulaires (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) et (440) qui confirment la formation d'une phase principale, unique, de nature spinelle cubique dont le groupe d'espace *Fd-3m*. Il est à souligner qu'aucune phase secondaire n'a pas été détectée. Aussi, il faut mentionner que les réflexions de l'échantillon sont similaires à ceux relatifs aux données standard référenciées par dans la base *JPCDS* carte N° 22-1086. De la position et la largeur à mi-hauteur de la raie la plus intense 311, nous avons pu estimer aussi bien la valeur du paramètre de maille élémentaire '*a*' que la valeur de la taille des cristallites D_{DRX} , soient respectivement $8,3829\text{\AA}$ et 38nm . Ces valeurs sont en bon accord avec celles annoncées par d'autres auteurs dans leurs travaux [85], [155].

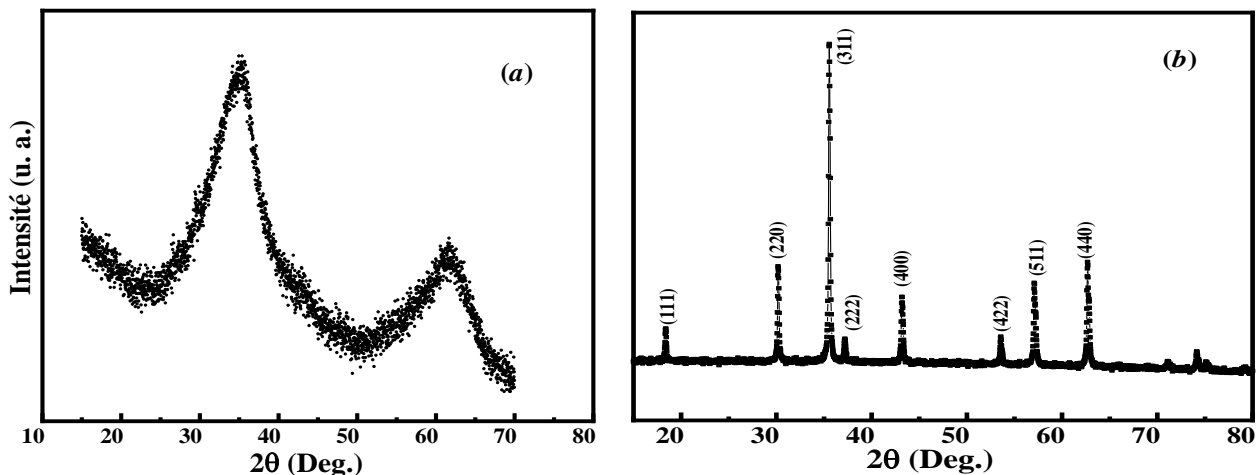


Figure IV-2 : Spectres DRX de ferrite spinelle de cobalt ; brut (a) et calciné à $850^\circ C$ (b).

I.2.2. Microscopie électronique

I.2.2.1. Investigations par MET

Observations

La morphologie des nanoparticules de ferrite spinelle de cobalt a été analysée par microscopie électronique en transmission (*MET*). Les images prises pour l'échantillon calciné sont présentées sur la **Figure IV-3 (a,b)**. Il en découle que les particules sont agglomérées et présentent des formes variées et irrégulières.

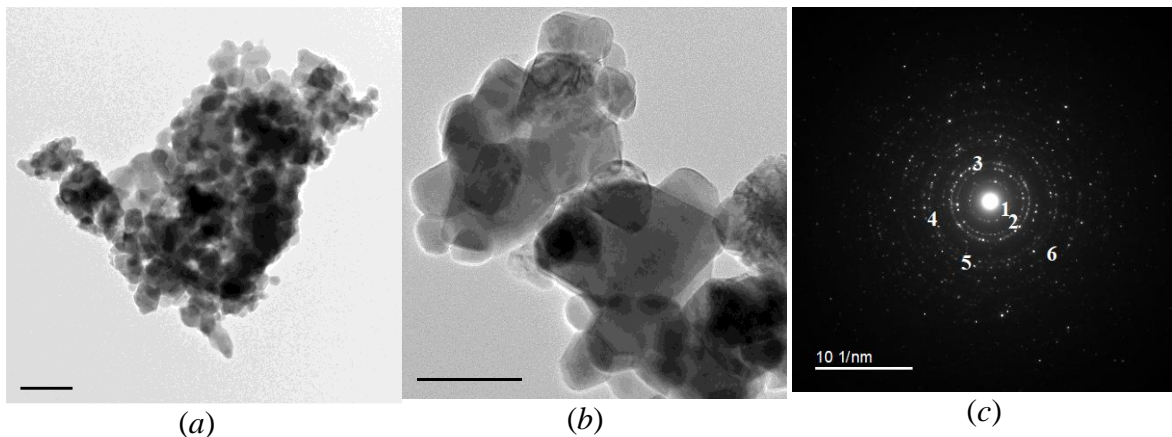


Figure IV-3 : Images MET dans deux échelles d'observation 200nm (a) et 100nm (b). Cliché de diffraction électronique (c).

De la **Figure IV-3 (b)**, on voit bien que la taille des nanoparticules observées varie de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres, résultat très concordant avec les mesures réalisées par DRX. La **Figure IV-3 (c)** représente un cliché de diffraction réalisé sur la poudre calcinée, sur lequel on voit apparaître des anneaux concentriques indiquant la diffraction du faisceau électronique par les plans cristallins. Des rayons de ces anneaux, nous avons pu déterminer les distances inter-réticulaires (d_{DE}). Le **Tableau IV-1** regroupe les valeurs de d_{DE} relative à chaque plan réticulaire. Sont rapportées, pour comparaison, sur ce même tableau les valeurs des d_{DRX} déjà déduites par la technique DRX. A titre d'exemple, l'anneau le plus brillant portant le numéro 3 sur le cliché relatif au plan réticulaire (311) a permis d'estimer d_{DE} à 0,20nm. Comme on peut le constater, les valeurs d_{DRX} et d_{DE} concorde parfaitement et confirment par conséquent la formation de la structure spinelle cubique ($Fd3m$) à la température de calcination $T_{C'}=850^{\circ}C$.

Tableau IV-1 : Distances inter-réticulaires obtenues par diffraction des rayons X et par diffraction des électrons

Raie de DRX	d_{DRX} (nm)	N° de l'anneau	d_{DE} (nm)
111	0,48	1	0,47
220	0,29	2	0,29
311	0,25	3	0,25
222	0,24	-	-
400	0,21	4	0,20
422	0,17	-	-
511	0,16	5	0,16
440	0,14	6	0,14

Microanalyse X par EDS

L'analyse de la composition chimique de l'échantillon $CoFe_2O_4$ calciné a été effectuée par EDS sur divers grains de l'échantillon (**Figure IV-4 (a)**). La **Figure IV-4 (b)** présente le spectre EDS relatif à une analyse établie sur l'un des grains dans lequel, fer, cobalt et oxygène qui constituent les éléments voulus du ferrite étudié sont bien visibles.

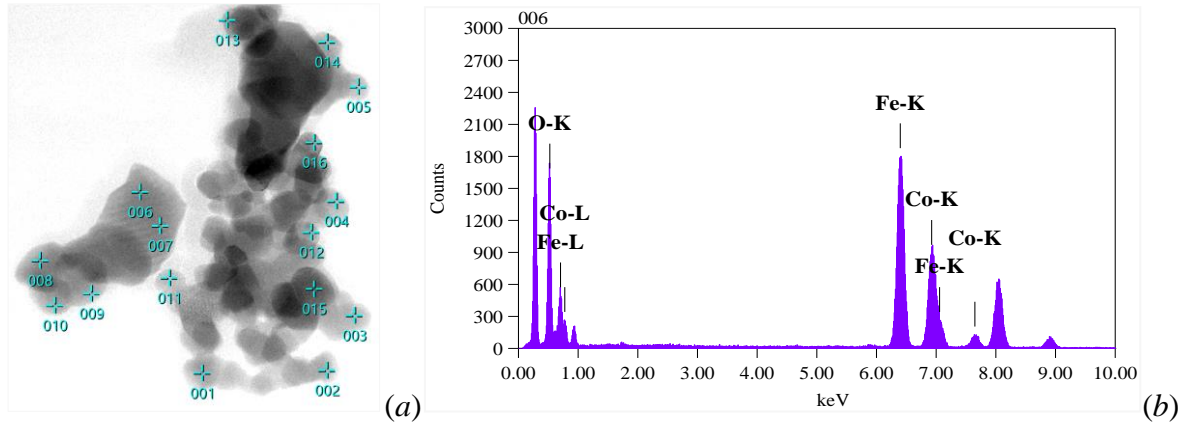


Figure IV-4 : Ensemble de grains analysés (a) et spectre EDS du grain (006) (b).

De plus, nous remarquons que le pic de (Fe-K) observé à 6,5keV possède une intensité deux fois plus intense que celle de (Co-K) apparue à 7keV, ce qui montre que le rapport Fe:Co est en bon accord avec la stœchiométrie attendue (2:1 de $CoFe_2O_4$) [156]. Les pourcentages atomiques, issus de chaque analyse montrée sur la **Figure IV-4 (a)**, sont représentées dans le **Tableau IV-2**. Ainsi, il est évident que le rapport de Fe:Co est proche de 2:1 conformément à la stœchiométrie attendue.

Tableau IV-2 : Pourcentages atomiques relevées de l'analyse indiquée sur **Figure IV-4 (a)**

<i>N°</i>	<i>O%</i>	<i>Fe%</i>	<i>Co%</i>	<i>Total%</i>	<i>N°</i>	<i>O%</i>	<i>Fe%</i>	<i>Co%</i>	<i>Total%</i>
1	51,47	31,47	17,06	100	9	53,86	30,06	16,08	100
2	51,07	32,31	16,62	100	10	53,97	29,47	16,56	100
3	49,44	33,32	17,24	100	11	50,96	31,89	17,15	100
4	52,96	30,34	16,71	100	12	50,95	32,77	16,27	100
5	46,62	34,91	18,47	100	13	46,26	35,27	18,47	100
6	48,83	33,13	18,04	100	14	41,90	37,93	20,17	100
7	48,13	33,72	18,15	100	15	45,43	35,16	19,41	100
8	52,28	30,85	16,87	100	16	45,74	35,87	18,39	100

I.2.2.2. Analyse par MEB

La **Figure IV-5 (a)** montre l'image obtenue par MEB de $CoFe_2O_4$ à l'échelle d'un micromètre, l'analyse élémentaire couplée au MEB permet aussi d'investiguer la composition chimique de cet échantillon. Le spectre EDS obtenu de cette analyse est présenté sur la **Figure IV-5 (b)**. Conformément aux résultats de MET, le spectre ne présente que des éléments désirés dans l'échantillon, ce qui confirme de même la pureté et l'homogénéité chimique de celui-ci. Encore, ce spectre révèle que le rapport Fe:Co est de 2:1 indiquant la stœchiométrie attendue du ferrite spinelle de cobalt.

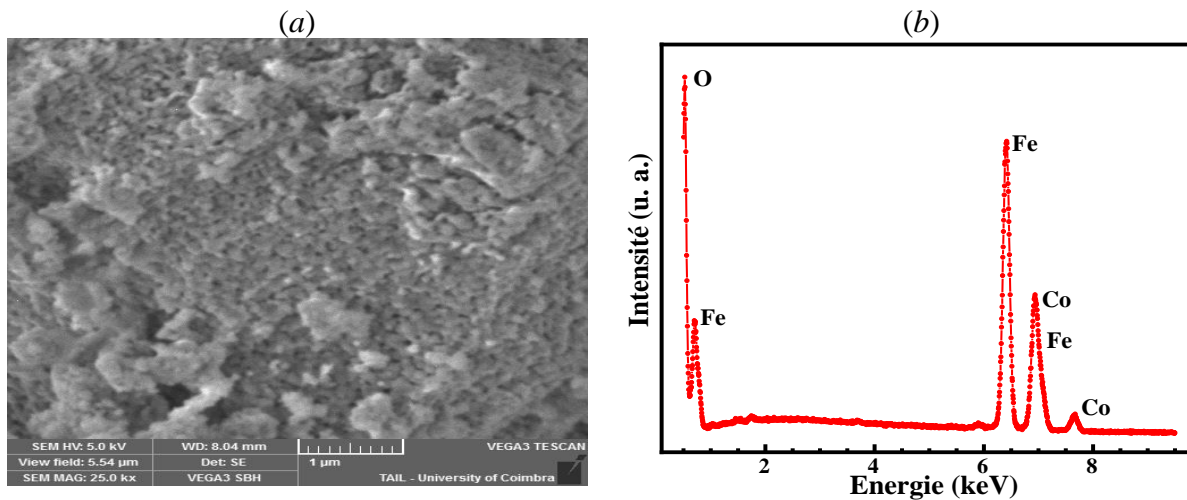


Figure IV-5 : Image MEB (a) ainsi que le spectre relatif à la microanalyse X (b) de l'échantillon $CoFe_2O_4$ calciné à $850^\circ C$.

I.3. Mesures magnétiques par magnétomètre à SQUID

I.3.1. Dépendance de l'aimantation en fonction de température

Les mesures *ZFC* et *FC* obtenues par SQUID, sous un faible champ de 100 Oe, permettant d'étudier l'évolution thermique de l'aimantation, $M(T)$, sont représentées sur la **Figure IV-6**. La courbe *ZFC* indique une augmentation monotone de l'aimantation et ce jusqu'au point de bifurcation, *i.e.* divergence des branches *FC* et *ZFC* l'une de l'autre. De la variation de $M(T)$, nous constatons que la température de blocage, T_B , de notre échantillon est supérieure à l'ambiante. Dans notre cas, l'augmentation de M_{ZFC} dont le maximum, montre la transition entre l'état bloqué et celui non-bloqué, n'est pas évident à déterminer et semble important ou égale à $T_{irr}=400K$, cela peut être lié à la taille des nanoparticules et aussi à la composition chimique. *Ajrouti et al.* [11] ont étudié l'effet de cobalt dans le système $Co_xFe_{3-x}O_4$ aboutissant ainsi à la raie qui définit la transition ferrimagnétique-superparamagnétique assez résolue et prononcée pour une composition élevée de cobalt *i.e.* $x=1,8$. Plus cette composition diminue, plus la largeur de la raie devient plus importante. Les

courbes ZFC/FC, de la **Figure IV-6**, nous amène au même comportement discuté auparavant dans le cas de la magnétite (*cf.* Chapitre III). Un décalage en T_B observé pour notre échantillon par rapport aux valeurs annoncées dans d'autres travaux de la littérature [157], [158] est dû à une différence de tailles des nanoparticules et aussi à la technique de synthèse des échantillons. Le ferrite de cobalt calciné à 850°C montre la nature ferrimagnétique pour la plage de température de mesure allant de 2 à 400K, alors que le comportement superparamagnétique de l'échantillon n'a pas pu être étudié vu les limites de mesures imposées par l'expérience. De ce fait, nous n'avons pas pu déterminer de façon exacte et précise la T_B . Par ailleurs, nous observons sur la courbe FC que l'aimantation M_{FC} se sature pour des températures inférieures à 150K et ce en raison de l'alignement des moments magnétiques. Dans la littérature, la stabilité en aimantation en dessous de T_{irr} , plus précisément pour des $T < 150\text{K}$, est interprétée par le fait d'un phénomène dit effet d'interparticules. Au-delà de 150K, M_{FC} montre une augmentation inhabituelle de la courbe FC due probablement à des effets d'interactions de taille-finie, (*finite-size interaction effects*) engendrés par des interactions dipolaires. De tels effets ont été précédemment observés par *Kumar et al.* [159] et aussi par *Gopalan et al.* [160] qui ont abouti au même comportement ZFC/FC pour le ferrite de cobalt ayant une taille de 35nm. Ces auteurs ont montré aussi que les courbes $M(T)$ collectées sous un champ appliqué de 500Oe révèlent font apparaître une température de blocage égale à 300K. par comparaison avec notre échantillon ayant une taille moyenne de nanoparticules égale à 38nm, nous avons déterminé une T_B de l'ordre de 400K, valeur relativement importante par rapport à celles annoncée par *Kumar* et *Gopalan*. Cette différence ne peut être qu'une conséquence de la température de calcination et de la méthode de synthèse.

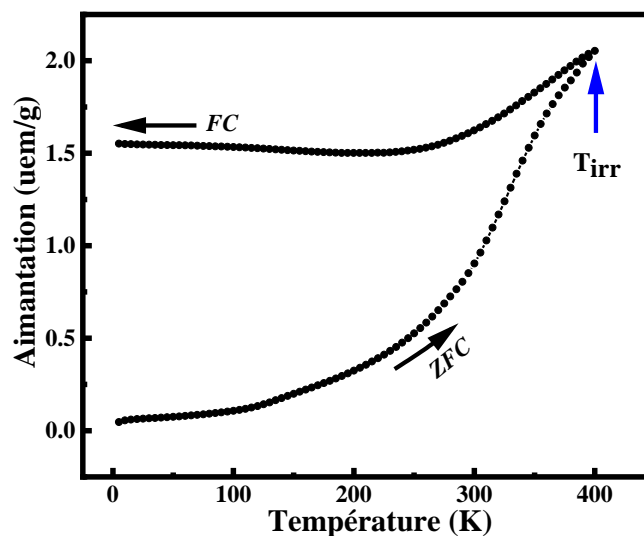


Figure IV-6 : Courbes ZFC/FC de ferrite cobalt calciné à 850°C .

De leurs côtés, *Vaishnava et al.* [161] ont déterminé, sur le même système une valeur de T_B supérieure à 350K et ont ainsi attribué cette augmentation de T_B à l'élévation de l'anisotropie magnétocristalline dans les nanoparticules de $CoFe_2O_4$.

I.3.2. Cycles d'hystérésis magnétiques, $M(H)$

De la valeur de T_B déterminée précédemment ($T_B=400K$), toute mesure réalisée à des températures inférieures à T_B doit donc révéler un aspect ferrimagnétique de l'échantillon. Le **Figure IV-7 (a)** présente des cycles d'hystérésis de ferrite de cobalt collectés à deux températures de mesure extrêmes à savoir 5 et 300K. Nous remarquons que ces cycles sont étroits et possèdent une coercivité H_C faible (cf. **Figure IV-7 (b)**) signature du caractère magnétique doux de ce ferrite. Comme, il est connu que le ferrite cobalt présente un caractère magnétique dur. Les paramètres magnétiques tels que M_s , M_r et H_C déduites des courbes $M(H)$, sont rassemblés dans le **Tableau IV-3**. Une faible H_C et une aimantation à saturation M_s élevée permettent de rendre cet échantillon un candidat pour un usage dans une application biologique comme l'hyperthermie magnétique [9], [162]. Selon la littérature, il est bien établi que M_s dans le système $CoFe_2O_4$ dépend des facteurs principaux suivant, la taille des nanoparticules, et la distribution des ions Co^{2+} et Fe^{3+} entre les sites (A) et [B] du système étudié. *Safi et al.* [92] ont étudié, dans les ferrites cobalt, l'influence de la taille et la forme des nanoparticules ainsi que les distributions des ions Co^{2+} et Fe^{3+} , résultant bien sûr des techniques de synthèse utilisées. En effet, ces auteurs ont montré en particulier que M_s diminue avec la diminution de la taille, ils ont obtenu par conséquent que M_s de $(Co_{0,18}Fe_{0,82})^A[Co_{0,18}Fe_{0,82}]^B O_4$ varie entre 68,5 et 90,4uem/g (à 300K) et ce, respectivement, pour des tailles de nanoparticules de 18 et 187nm. Pour notre échantillon de taille moyenne des cristallites, 38nm, il présente une valeur de $M_s=68uem/g$ à la température ambiante (**Tableau IV-3**), valeur qui s'accorde parfaitement avec les résultats de la référence [92].

Tableau IV-3 : Paramètres magnétiques du ferrite de cobalt collectés à 5 et 300K.

<i>Echantillon</i>	5K			300K		
	M_s (uem/g)	M_r (uem/g)	H_C (Oe)	M_s (uem/g)	M_r (uem/g)	H_C (Oe)
$CoFe_2O_4$	84	62	670	68	35	225

Etant donné la dépendance de H_C de Co-ferrite avec la taille des grains, donc en dessous de 14nm, ces Co-ferrite présentent donc un caractère superparamagnétisme. Dans notre cas, la taille moyenne des cristallites est de l'ordre de 40nm, reflétant ainsi un caractère monodomaine [49]. Au-delà cette taille, le Co-ferrite développe alors le comportement multi-domaine, tel est

le cas de notre Co-ferrite. Rappelons qu'il a été montré dans nombreuses publications, que la valeur de H_C varie de quelques centaines d'Oe à quelques kOe.

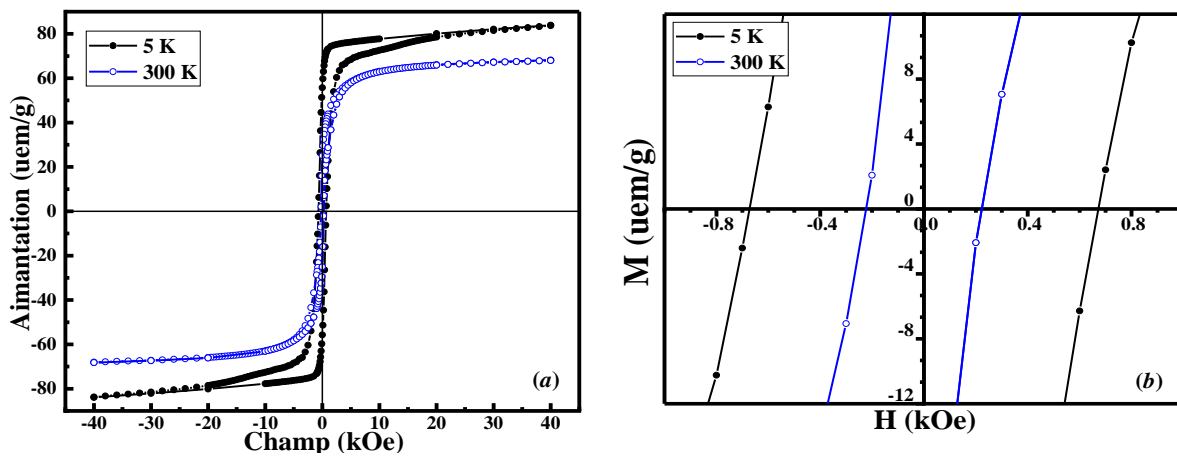


Figure IV-7 : Cycles d'hystérésis de $CoFe_2O_4$ enregistrés à 5 et 300K (a) ; agrandissement de la courbe $M(H)$ dans l'intervalle restreint $[-1,1]$ kOe (b).

I.4. Spectrométrie Mössbauer à 300K

Nous rappelons que le ferrite de cobalt fait parti de la famille des spinelles inverses, où les ions ferriques occupent équitablement les sites (A) et [B], alors que les ions de cobalt se localisent dans les sites [B]. Vu que la spectrométrie Mössbauer sur ^{57}Fe est une technique ne détectant que les ions de fer, les mesures Mössbauer, sans champ magnétique et à la température ambiante, permettent de conclure sur l'ordre magnétique de l'échantillon et quantifier ainsi les différents environnements existants. Cette dernière information, permet de déterminer la répartition des ions Fe^{3+} et Co^{2+} dans les sites (A) et [B].

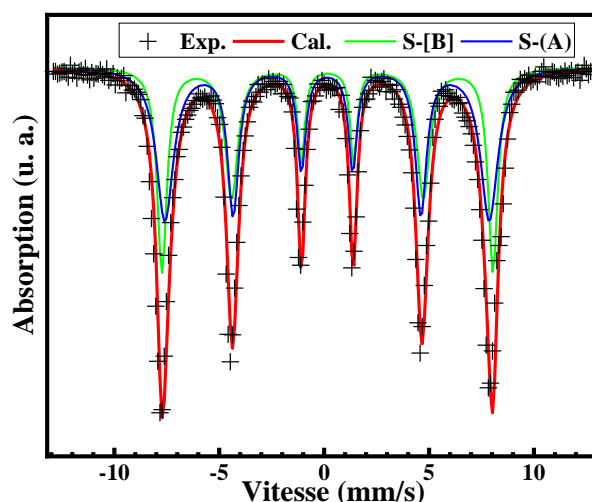


Figure IV-8 : Spectre Mössbauer sur ^{57}Fe de ferrite spinelle de cobalt mesuré à 300K.

Aussi, cette technique permet de mettre en évidence le comportement superparamagnétisme et l'effet *canting* qui se produit à la surface des nanoparticules [163]. Il est bien connu qu'il existe

une taille limite (D_{spm}) en-dessous de laquelle le comportement superparamagnétisme ait lieu. Pour ce qui est des ferrites de cobalt, la valeur de D_{spm} a été déterminée égale à 14nm et comme la taille estimée pour notre ferrite de cobalt est importante, soit 38nm, par rapport à D_{spm} et conformément aux investigations établies précédemment, nous nous attendons de l'analyse par spectrométrie Mössbauer de confirmer les résultats obtenus par mesures magnétiques.

La **Figure IV-8** montre le spectre Mössbauer expérimental et calculé, enregistré à la température ambiante et en l'absence d'un champ magnétique appliqué de $CoFe_2O_4$. L'analyse du spectre expérimental (*Exp.*) montre l'existence d'un ordre ferrimagnétique dans cet échantillon qui se manifeste par le biais de composante magnétique et dont les raies sont bien prononcées et symétriques par rapport au centre du spectre. Nous avons ajusté donc ce spectre par la superposition de deux composantes magnétiques sous forme de sextuplets reflétant ainsi la présence d'ions Fe dans deux environnements différents. Le **Tableau IV-4** regroupe les paramètres hyperfines déduits de l'ajustement du spectre expérimental à savoir l'aire relative (*A*), le déplacement isomérique (*IS*) et le champ hyperfin (H_{hyp}).

Comme les valeurs des déplacements isomériques calculées sont 0,28 et 0,30mm/s ceci confirme donc que les ions fer sont dans l'état ionique de Fe^{3+} , ce qui est en bon accord avec les résultats publiés dans la littérature [164]. Aussi, le sextuplet ayant des valeurs de H_{hyp} et *IS* élevés est attribué aux ions Fe^{3+} occupant les sites [B], alors que l'autre sextuplet dont les valeurs de H_{hyp} et *IS* sont réduites est accordé aux ions de Fe^{3+} localisés dans les sites (A). Un tel résultat est bien vérifié pour les ferrites spinelles, nous citons ici, à titre d'exemple, l'une des références bibliographiques en relation avec les travaux de *Abu El-fadl et al.* [165].

Tableau IV-4 : Paramètres hyperfins déduits de l'ajustement du spectre de $CoFe_2O_4$.

<i>Echantillon</i>	<i>Composante</i>	<i>A</i> (%)	<i>IS</i> (mm/s)	H_{hyp} (kOe)
CoFe ₂ O ₄	S-[B]	57,5	0,30	490
	S-[A]	42,5	0,28	473

II. Etude de la substitution de $CoFe_2O_4$ par introduction de l'élément magnésium (Mg^{2+})

II.1. Analyse différentielle thermique et thermogravimétrie

La **Figure IV-9** montre la variation du comportement thermique de l'un des échantillons $Co_{1-x}Mg_xFe_2O_4$, où la teneur du substituant est $x=0,6$. Pour les mêmes conditions de synthèse des échantillons, les courbes de perte de masse et flux de chaleur sont donc analogues à celles obtenues pour $FeOFe_2O_3$ et $CoFe_2O_4$ (**Figure III-1** et **Figure IV-1**). Ces courbes présentent

les mêmes allures et les mêmes points d'inflexions. Il en ressort donc que la valeur de $850^{\circ}C$ est la valeur optimale de calcination de nos échantillons, ce qui permettra aussi de comparer les propriétés physico-chimiques des échantillons avec celle déjà obtenues pour $CoFe_2O_4$.

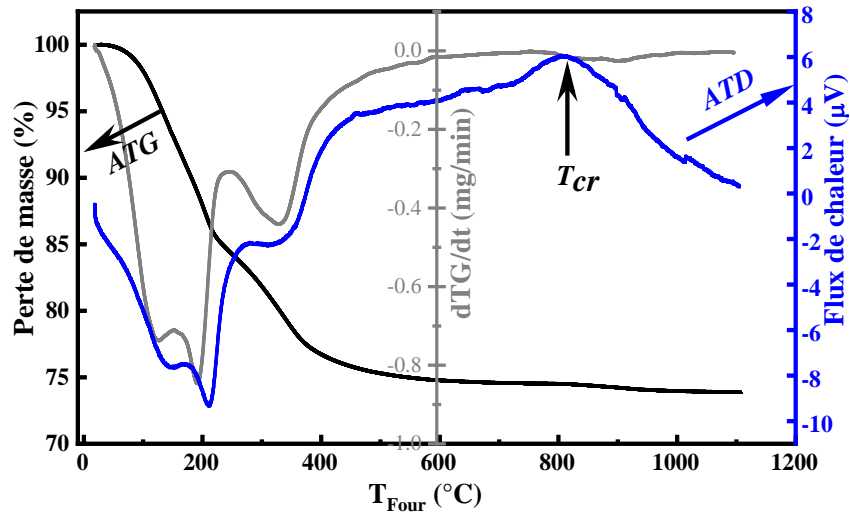


Figure IV-9 : Courbes ATD-TG correspondantes à $Co_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$ brut.

II.2. Caractérisation par la DRX

La Figure IV-10 montre les spectres DRX enregistrés sur la série d'échantillons $Co_{1-x}Mg_xFe_2O_4$, $0 \leq x \leq 1$, calcinés à $850^{\circ}C$ relevé de l'analyse ATD-TG. Ces spectres font apparaître des raies de diffraction fines et bien prononcées témoignant le caractère cristallin de ces échantillons. L'indexation des spectres a permis d'identifier les plans de diffractions suivants : (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), et (440) qui correspondent aux raies de diffraction de Bragg dont les positions sont respectivement $2\theta=18,36^{\circ}$, $30,14^{\circ}$, $35,5^{\circ}$, $37,13^{\circ}$, $43,14^{\circ}$, $53,52^{\circ}$, $57,05^{\circ}$ et $62,05^{\circ}$. Il est à souligner que ces raies principales sont présentes dans l'ensemble des spectres caractérisant ainsi la formation de la structure spinelle cubique (dont le groupe d'espace est $Fd-3m$), de tels valeurs sont similaires aux fichiers standard comme ceux relatifs à $x=0$ et 1 dont les références sont respectivement Carte-JCPDS N° 22-1086 et Carte-JCPDS N° 17-0464. Nous remarquons que l'échantillon relatif à $x=1$ fait apparaître une phase additionnelle dont la trace est marquée par le signe (+) (cf. Figure IV-10 (f)), cette phase a été identifiée à l'hématite ($\alpha-Fe_2O_3$) ayant le groupe d'espace $R-3c$ (Carte-JCPDS N° 02-0915), le poids de cette dernière représente 3% de l'aire totale du spectre expérimental, ainsi la coprésence de l'hématite reste mineur et ne peut ainsi affecter les propriétés aussi bien structurales que magnétiques de $MgFe_2O_4$ et ce conformément à ce qui a été rapporté dans travaux antérieurs [166].

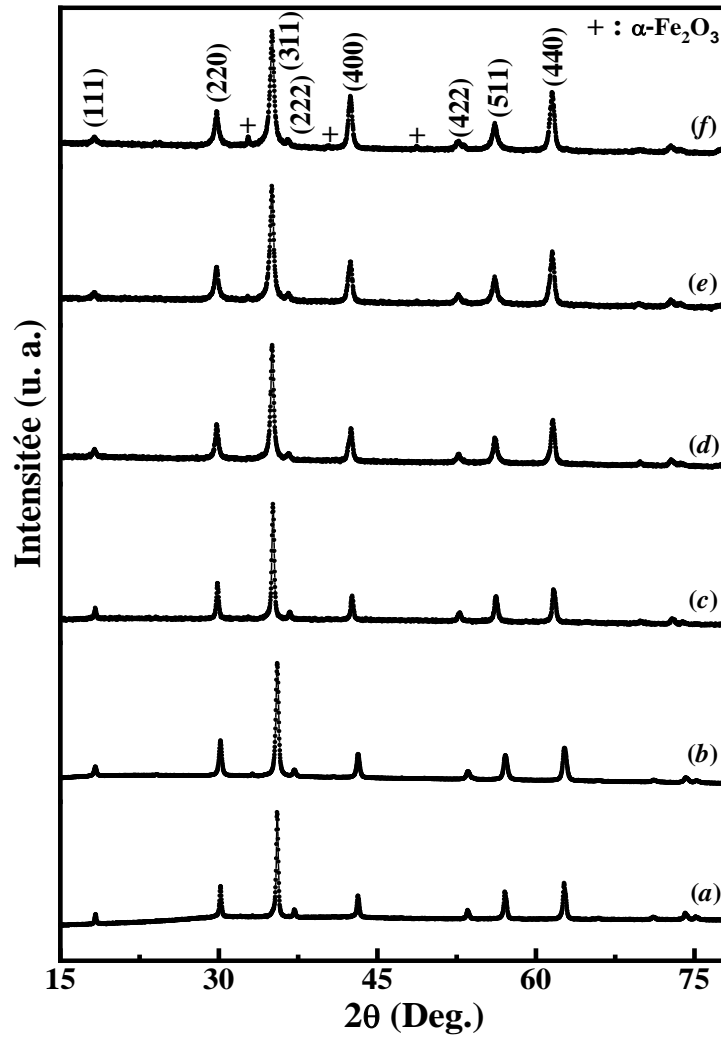


Figure IV-10 : Spectres DRX de $Co_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ calcinés à $850^\circ C$, $x=0$ (a), 0,2 (b), 0,4 (c), 0,6 (d), 0,8 (e) et 1 (f).

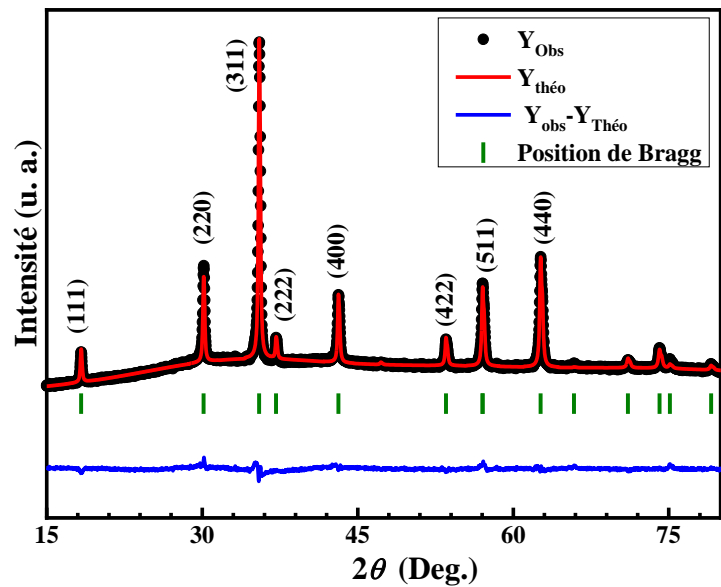


Figure IV-11 : Affinement Rietveld établi sur le spectre expérimental pour $x=0$.

L'affinement *Rietveld* des spectres expérimentaux a été effectué sur certains échantillons $Co_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ en vue de conclure sur l'évolution du paramètre de maille, la taille moyenne des cristallites ainsi que la distribution des ions Co^{2+} , Mg^{2+} et Fe^{3+} dans les sites (A) et [B]. Pour ce faire, nous avons tenu en compte des données suivantes dont le groupe d'espace $Fd-3m$ issues de la préanalyse faite à l'aide de *DIFFRACT.SUITE.EVA*. La **Figure IV-11** représente l'affinement *Rietveld* réalisé sur l'échantillon non substitué. Par conséquent, les paramètres structuraux tels que le paramètre de maille ' a ', le volume de la maille (V), la densité des rayons X (ρ_{RX}), la taille des cristallites (D_{DRX}), les facteurs de fiabilité (entre autres χ^2) et les positions atomiques ainsi que leurs occupations, déduits de l'affinement sont regroupés dans le **Tableau IV-5**. Par ailleurs, l'ajustement de la forme des raies nous permet de déduire la largeur à mi-hauteur ($FWHM$) et ce en utilisant l'**Equation III.3**. Nous rappelons que les profils des raies ont été raffinés par la fonction *pseudo-Voigt*. Il s'en suit que la taille des nanoparticules D_{DRX} diminue de 38 à 20 nm lorsque la teneur de l' Mg^{2+} (x) varie de 0 à 1. La **Figure IV-12** représente l'évolution de D_{DRX} en fonction de x , cette évolution est comparable avec celle observée par *Jinpei et al.* [167] pour des ferrites de cobalt dopés par du Cr. Cette diminution de taille est attribuée principalement au fait que l'ion Mg^{2+} bloque la croissance des grains du système ferrite spinelle de Co-Mg [103]. Telle réduction en taille D_{DRX} peut être reliée à l'énergie de liaison qui gouverne la compacité des cristallites, d'après *Qing et al.* [12]. De son côté, le paramètre de maille, a , de la structure spinelle cubique, varie en fonction de la teneur de l' Mg^{2+} comme le montre la **Figure IV-12**.

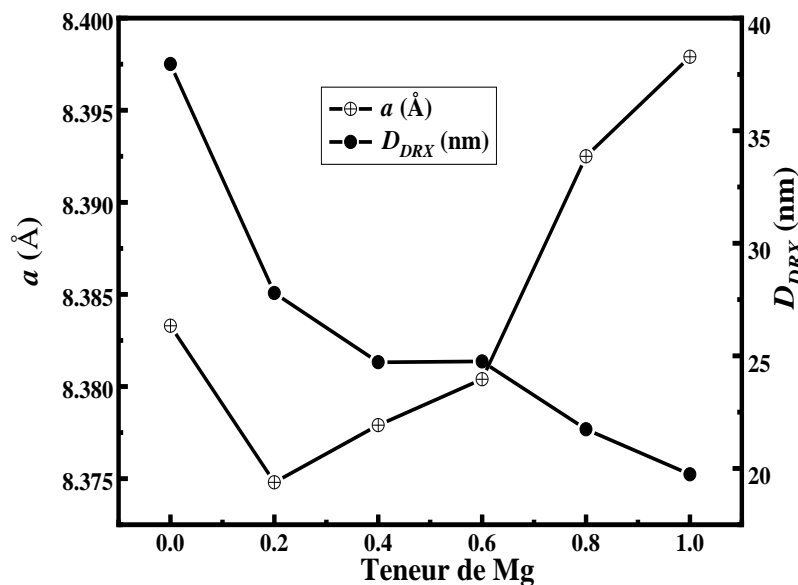


Figure IV-12 : Variation de la taille moyenne, D_{DRX} , et du paramètre de maille, a , du système CoMg-ferrite en fonction de la teneur, x , en Mg.

Chapitre IV : Etude de ferrite spinelle de cobalt : effets du recuit et de la substitution par des ions Mg^{2+}

Tableau IV-5 : Paramètres structuraux, facteurs de reliabilité, positions atomiques et leurs occupations relatifs à l'échantillon $Co_{1-x}Mg_xFe_2O_4$.

Teneur x	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
<i>Paramètres structuraux</i>						
a (Å)	8,3829	8,3751	8,3783	8,3840	8,3864	8,3949
V (Å ³)	589,10	587,40	588,10	589,34	589,80	-
ρ_{RX} (g.cm ⁻³)	5,292	5,157	4,984	4,827	3,595	-
D_{DRX} (nm)	38,0	27,8	24,7	24,8	21,7	20,0
<i>Facteurs de reliabilité</i>						
χ^2	1,70	1,80	0,93	1,20	1,10	-
R_p	1,27	0,70	1,66	2,14	2,32	-
R_{wp}	1,72	0,90	2,12	2,92	2,96	-
R_{exp}	1,70	0,50	2,30	2,44	2,70	-
R_B	11,00	2,92	4,00	5,80	1,70	-
R_F	10,00	3,90	4,70	7,10	1,41	-
<i>Positions des atomes</i>						
$O(x=y=z)$	0,25155	0,25543	0,25663	0,25005	0,25274	-
$Fe1/Co1/Mg1$ ($x=y=z$)	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	-
$Fe2/Co2/Mg2$ ($x=y=z$)	1/8	1/8	1/8	1/8	1/8	-
<i>Occupation atomique</i>						
O (32e)	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	-
$Fe1$ (16d)	1,30	1,20	1,15	1,10	1,06	-
$Co1$ (16d)	0,65	0,62	0,50	0,20	0,18	-
$Mg1$ (16d)	0,00	0,20	0,40	0,60	0,80	-
$Fe2$ (8a)	0,70	0,80	0,85	0,90	0,94	-
$Co2$ (8a)	0,35	0,18	0,10	0,20	0,02	-
$Mg2$ (8a)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-

Nous remarquons une diminution du paramètre ‘ a ’ pour les faibles teneurs en Mg ($x \leq 0,2$), puis il croit progressivement en fonction de x . Il est connu que la variation du paramètre a est intimement lié aux rayons ioniques impliqués dans le ferrite, ainsi le **Tableau IV-6**, regroupe les rayons de Co^{2+} , Mg^{2+} et Fe^{3+} [168]. Des résultats déduits de l’affinement *Rietveld*, nous avons pu conclure que l’ion Mg^{2+} substitue plus précisément celui de Co^{2+} dans le site [B] [169]. Se basant sur ce résultat et vue que le $r_B(Mg^{2+})$ est relativement petit à $r_B(Co^{2+})$, ceci permet de comprendre la réduction du paramètre de maille conformément à la loi de *Vegard* [110]. Aussi, l’augmentation, en fonction de x , dudit paramètre est reliée à la redistribution des ions de fer entre les sites (A) et [B] [12].

Tableau IV-6 : Rayons ioniques des ions de système $CoMg-Fe_2O_4$.

Ions métalliques	Rayons ioniques en (A) : $r_A (\text{Å})$	Rayons ionique en [B] : $r_B (\text{Å})$
Co^{2+}	0,58	0,74
Mg^{2+}	0,57	0,72
Fe^{3+}	0,49	0,64

II.3. Observations par microscopie électronique en transmission

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux observations des échantillons relatifs à, $x=0$ (échantillon non-substitué), $x=0,4$ (échantillon partiellement substitué) et $x=1$ (échantillon totalement substitué). La **Figure IV-13 (a, a’ et a’')** montrent respectivement les images correspondantes à chacune des teneurs. Il en ressort que les grains sont uniformes, de taille nanométrique et en situation d’agglomération. La taille moyenne des grains (G_{TEM}) a été déduite par le biais des histogrammes représentant la distribution des grains (**Figure IV-13 (b, b’ et b’)**). Nous soulignons que cette étude a été réalisée en se basant sur plusieurs images *MET* prises pour chaque échantillon et dans différentes zones d’observation. Il vient que G_{TEM} diminue de 41nm pour l’échantillon non-substitué à 26nm entièrement substitué par Mg^{2+} , résultat très concordant avec les analyses *DRX*. De même, l’homogénéité chimique des échantillons relatif à $x=0, 0,4$ et 1 a été évaluée par le biais de l’analyse élémentaire *EDS* couplé au *MET* (**Figure IV-14**). Les spectres ainsi enregistrés indiquent des pics reflétant la présence des éléments de base de nos ferrites et qui sont Fe, Co et Mg.

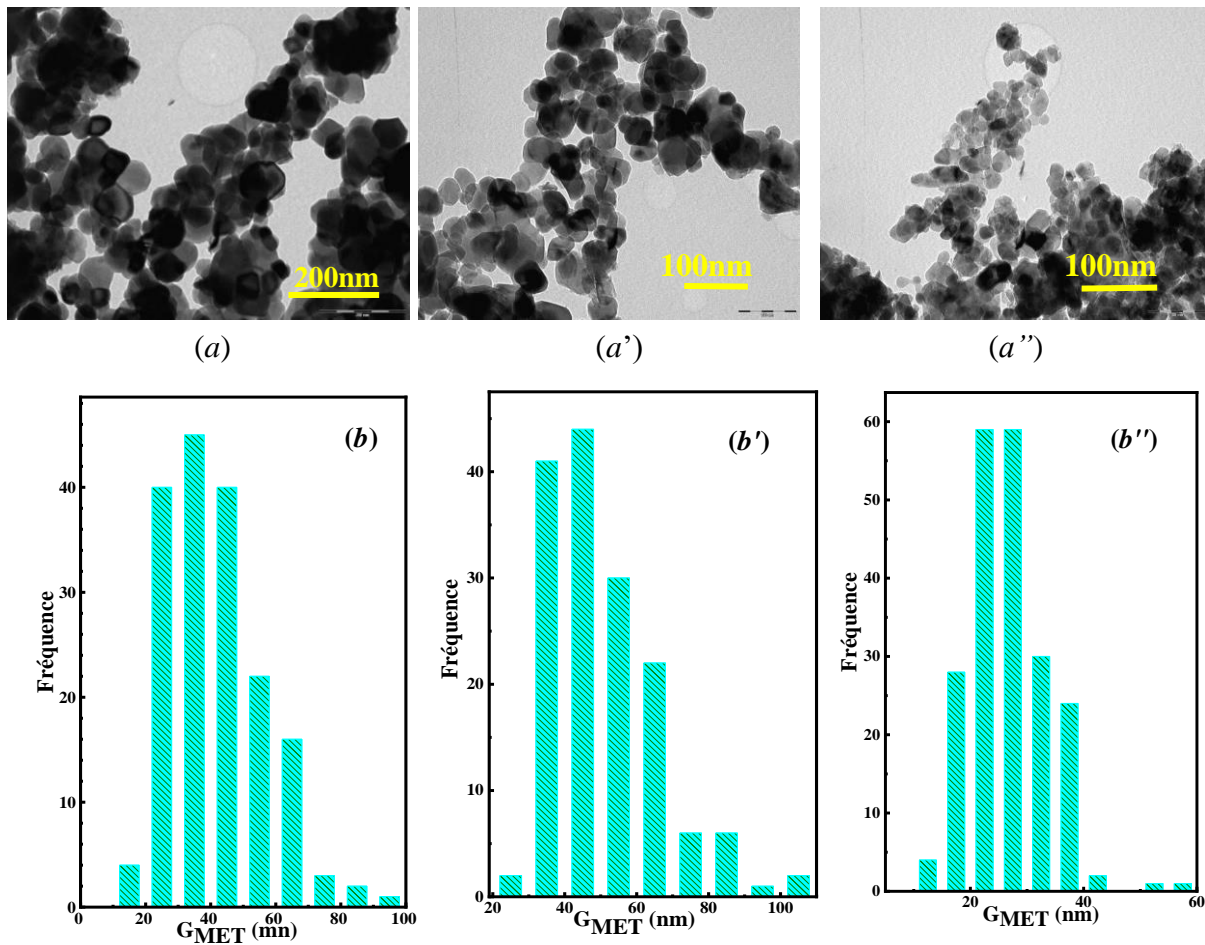


Figure IV-13 : Images MET et distributions de la taille des grains, respectivement, pour $x=0$ (a et b), $x=0,4$ (a' et b') et $x=1$ (a'' et b'').

A l'exception des pics relatifs aux éléments Cu et C qui sont liés à la grille utilisée pour l'observations des nanoparticules, aucun pic supplémentaires n'a été détecté, ce qui traduit ainsi l'absence d'impureté dans nos échantillons.

L'estimation des pourcentages massique et atomiques des éléments ; Fe, Co, Mg et O sont obtenus également de l'analyse EDS et donnés sous forme des tableaux dans chaque spectre (cf. Figure IV-14). D'après cette étude quantitative, les pourcentages massiques mentionnent que la stœchiométrie attendue est atteinte pour chaque échantillon, et ce à travers le rapport massique $Fe:Co_{1-x}Mg_x$ qui reste très proche de 2:1 adopté lors de la synthèse nos échantillons $Co_{1-x}Mg_xFe_2O_4$.

II.4. Mesures magnétiques

Les variations thermiques de l'aimantation, $M(T)$, sous un champ de 100Oe selon la procédure ZFC/FC ainsi que les cycles d'hystérésis, $M(H)$, enregistrés à $T_m=5$ et 300K ont été réalisées sur un magnétomètre à SQUID, et ce en collaboration avec l'Université de Rouen - France.

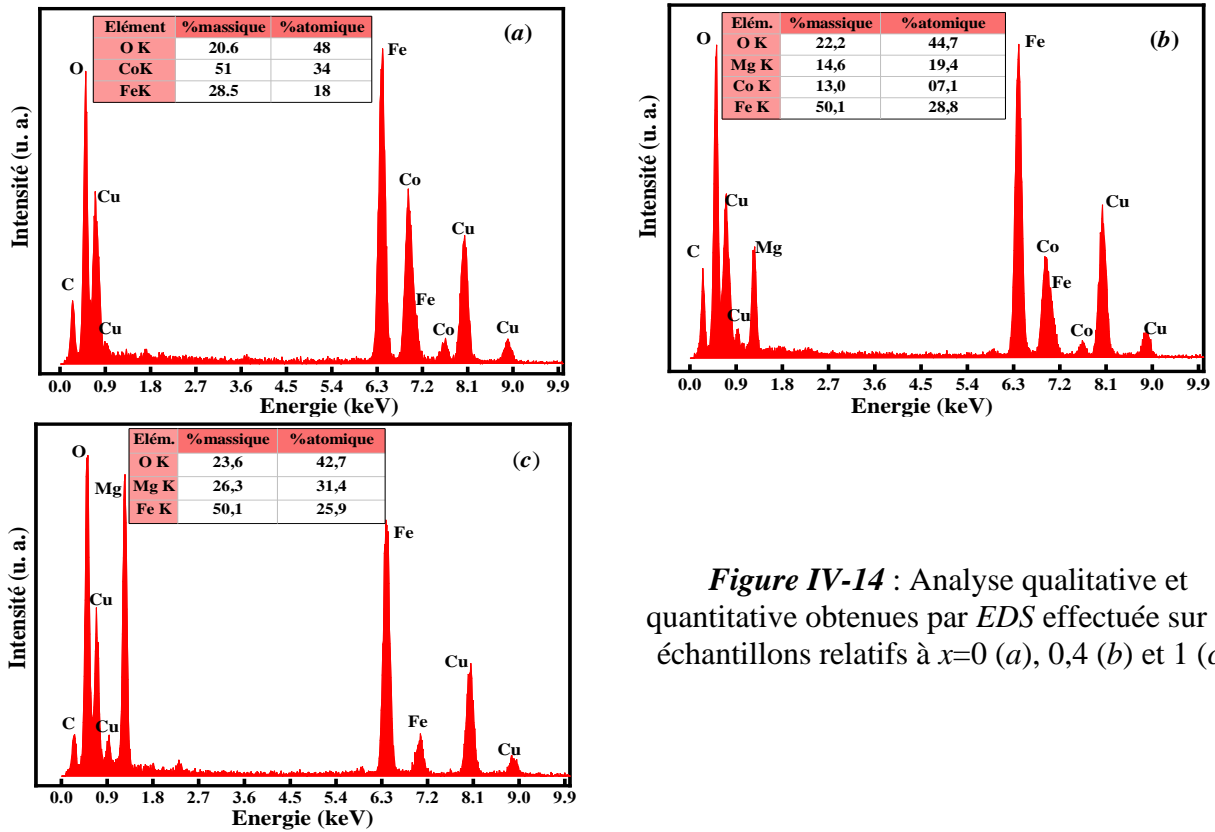


Figure IV-14 : Analyse qualitative et quantitative obtenues par EDS effectuée sur les échantillons relatifs à $x=0$ (a), 0,4 (b) et 1 (c).

II.4.1. Dépendance de l'aimantation en température

La Figure IV-15 représente les courbes $M(T)$ enregistrées, de ces courbes nous constatons que l'addition de Mg^{2+} implique une remarquable influence sur l'aimantation de $CoFe_2O_4$.

Deux cas sont à distinguer :

- i) Cas $x < 0,6$: dans ce cas, l'allure de la courbe $M_{FC}(T)$ est légèrement changée tout en conservant la stabilité de l'aimantation que nous attribuons aux phénomènes d'interparticules.
- ii) Cas $x \leq 0,6$: dans cette plage de concentration en Mg, nous observons dans un premier temps que M_{FC} n'est plus saturée, ainsi elle augmente avec T_m en raison du caractère non-interactif des nanoparticules, puis dans un second temps, la courbe ZFC fait apparaître une bosse très remarquable pour l'échantillon relatif à $x=1$. Sa température de blocage T_B a été déterminée égale à 220K. Pour la plupart des échantillons, le phénomène d'irréversibilité a été observé à $T_{irr}=400K$ alors qu'elle prend la valeur de 300K pour $Co_{0,6}Mg_{0,4}Fe_2O_4$. Vu que les tailles critiques séparant les comportements ferrimagnétique et superparamagnétique pour $CoFe_2O_4$ et $MgFe_2O_4$ sont respectivement aux alentours de 14 et 15nm [152], [170], et que dans notre cas elles varient entre 20 et 38nm, ceci explique

bien l'absence de la nature superparamagnétique dans nos échantillons comme le font apparaître les courbes ZFC/FC (cf. Figure IV-15).

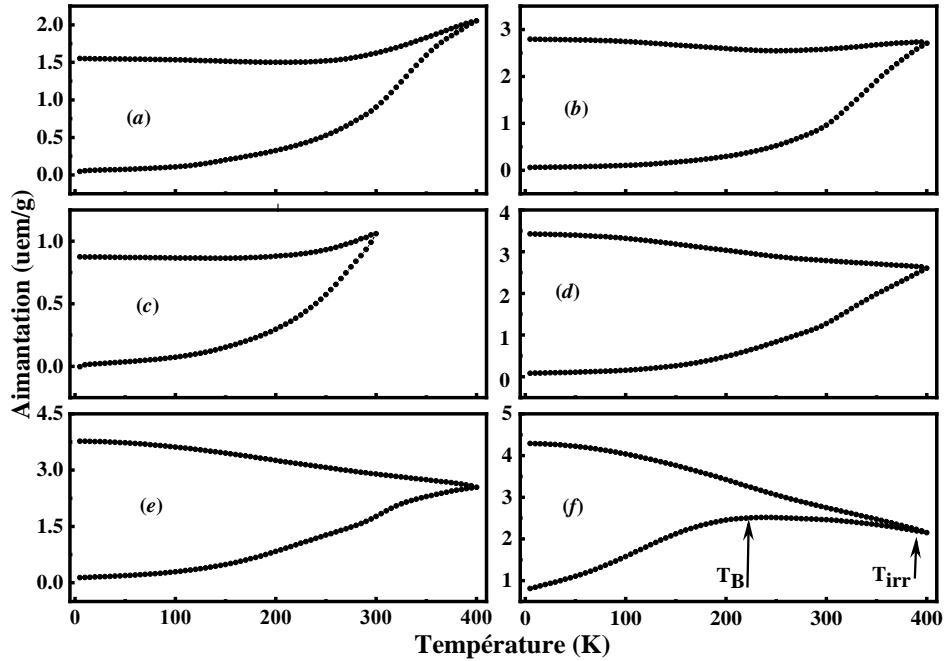


Figure IV-15 : Courbes ZFC/FC de $Co_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ où $x=0$ (a), 0,2 (b), 0,4 (c), 0,6 (d), 0,8 (e) et 1 (f).

II.4.2. Dépendance de l'aimantation en champ

La Figure V-16 représente les cycles $M(H)$ enregistrés à 5K. Pour les échantillons relatifs à $x=0$ et $x=1$, les allures des cycles révèlent un comportement ferrimagnétique, cependant, pour les autres compositions x les courbes $M(H)$ correspondantes affichent un comportement singulier et rare reflétant le caractère magnétique dit *wasp-waist* [171]. Ce caractère est bien présent aux basses températures et disparaît à 300K.

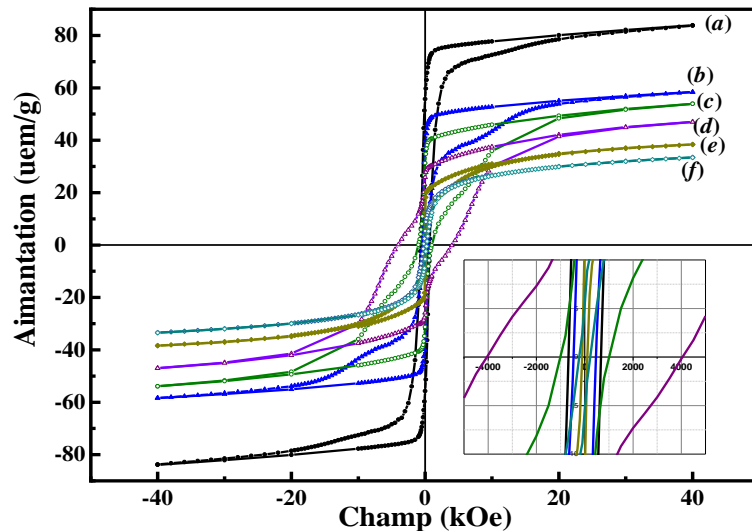


Figure IV-16 : Cycles d'hystérésis de $Co_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ avec $x=0$ (a), 0,2 (b), 0,4 (c), 0,6 (d), 0,8 (e) et 1 (f) mesurés à 5K.

Pour les cycles $M(H)$ enregistrés à 300K (**Figure IV-17**), ils mettent en évidence la disparition du caractère *wasp-waist* observé à 5K. Ces conclusions concordent bien avec les travaux de *Ur-Rahman et al.* [172] où ces auteurs ont étudié la substitution de Sn^{2+} dans le ferrite $CoFe_2O_4$ et ce à différentes températures et concluent sur la présence du comportement magnétique *wasp-waist* pour des températures de mesures inférieurs à 200K.

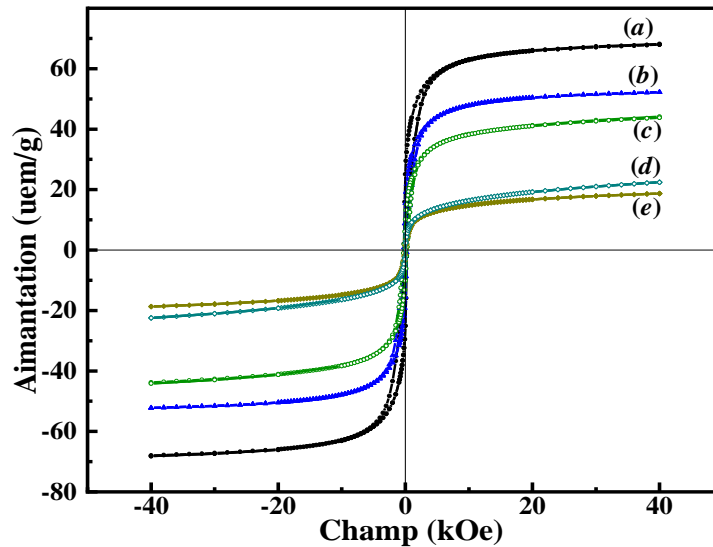


Figure IV-17 : Cycles d'hystérésis mesurés à 300K pour les échantillons $Co_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ avec $x=0$ (a), 0,2 (b), 0,4 (c), 0,8 (d) et 1 (e).

Afin de clarifier ce comportement magnétique, nous allons considérer deux possibilités d'explication qui sont valables pour notre étude.

1^{ère} explication : le caractère *wasp-waist* est dû principalement à la présence simultanée de deux phases magnétiques possédant des coercitivités distinctes, *c-à-d*. l'existence, au sein de l'échantillon ferrite $CoMg$, de comportements magnétiques dur et doux. Comme l'ion Co^{2+} est magnétiquement dur alors que l'ion Mg^{2+} est diamagnétique, il tend donc à réduire la coercitivité du système $CoMg-Fe_2O_4$, la coexistence de ces deux éléments dans le ferrite $CoMg$ conduit par conséquent à la compétition entre les comportements magnétiques dur et doux pour les échantillons relatifs à x allant de 0,2 à 0,8, engendrant de ce fait le comportement *wasp-waist* observé.

2^{ème} explication : le phénomène *wasp-waist* magnétique peut également être dû d'une part à la présence de grains possédant un comportement superparamagnétique et d'autres dont la nature est monodomaine d'autre part (question de distribution de la taille des grains). Nous rappelons que le comportement superparamagnétique est absent dans les échantillons $CoMg$ -ferrite, néanmoins la contribution des grains superparamagnétiques aurait lieu en raison de large distribution de la taille des grains observée comme par exemple ce qui a été

observé pour l'échantillon relatif à $x=0,4$ (**Figure IV-13 (b')**). Il va ainsi que la distribution de la taille des grains, y compris des grains superparamagnétiques et grains monodomaines, pourrait contribuer d'une façon ou d'une autre à l'apparition de ce genre de phénomène d'hystérésis magnétique pour des échantillons pour lesquels x varie entre 0,2 et 0,8.

Le **Tableau IV-7** regroupe les paramètres magnétiques, déduits des courbes magnétiques de la **Figure IV-16**, à savoir le champ coercitif (H_c), l'aimantation rémanente (M_r), M_s , les moments magnétiques (μ_{exp} et $\mu_{théo}$) et le rapport M_r/M_s . La valeur de M_s a été déterminée pour chaque échantillon en exploitant l'approche *LAS* (**Equation III.5** de chapitre III). La **Figure IV-18 (a)** désigne l'ajustement typique, selon cette approche, des données magnétiques correspondantes à l'échantillon relatif à la teneur $x=1$.

Tableau IV-7 : Paramètres magnétiques, obtenus à 5K, du système $Co_{1-x}Mg_xFe_2O_4$.

Teneur x	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
H_c (Oe)	650	200	200	4000	150	200
M_r (uem/g)	57,64	36,00	31,40	25,80	11,20	05,30
M_s (uem/g)	76,60	52,74	45,70	37,13	32,55	27,63
μ_{exp} (μ_B)	3,22	2,15	1,81	1,42	1,21	1,00
$\mu_{théo}$ (μ_B)	3,90	3,41	2,70	1,00	1,08	-
M_r/M_s	0,75	0,68	0,69	0,69	0,34	0,19

Une illustration de la variation de M_s en fonction de la concentration de Mg^{2+} a été donc représentée sur **Figure IV-18 (b)** dans laquelle nous remarquons que M_s diminue quand la teneur de Mg^{2+} augmente, ce qui permet de d'émettre comme première interprétation que la valeur de M_s est liée à la stœchiométrie du système $Co_{1-x}Mg_xFe_2O_4$. En effet, le cobalt étant un élément magnétique substitué par le magnésium un élément diamagnétique entraînant ainsi cet impact sur le comportement de l'aimantation à saturation. Il est à rappeler que selon la théorie de Néel, le moment magnétique d'un tel ferrite spinelle peut s'exprimer théoriquement ($\mu_{théo}$) comme la différence entre le moment magnétique aux sites (A) et [B]. Par ailleurs, le moment expérimental (μ_{exp}) peut être calculé en utilisant la valeur de M_s selon l'**Equation IV.1** [12]:

$$\mu_{exp} = \frac{M_{wt} \times M_s}{5585} \quad (IV.1)$$

avec, M_{wt} la masse molaire. Nous constatons que la valeur de μ_{exp} diminue aussi, en fonction de x , de la même manière que M_s de 3,22 à $1\mu_B$. La réduction de ces moments est liée à la distribution cationique Fe^{3+} , Co^{2+} et Mg^{2+} entre des sites (A) et [B] [12], [104], [105]. Les

diminutions de M_s et μ_{exp} sont attribuées à la substitution de Co^{2+} ($3\mu_B$) par Mg^{2+} ($0\mu_B$) dans les sites [B], qui affecte l'interaction de super-échange $Fe^{3+}-O^{2-}-Co^{2+}$. Les moments $\mu_{théo}$ et μ_{exp} présentent les mêmes évolutions avec x . Le faible décalage observé entre ces moments est relié à la contribution du moment orbital pour μ_{exp} .

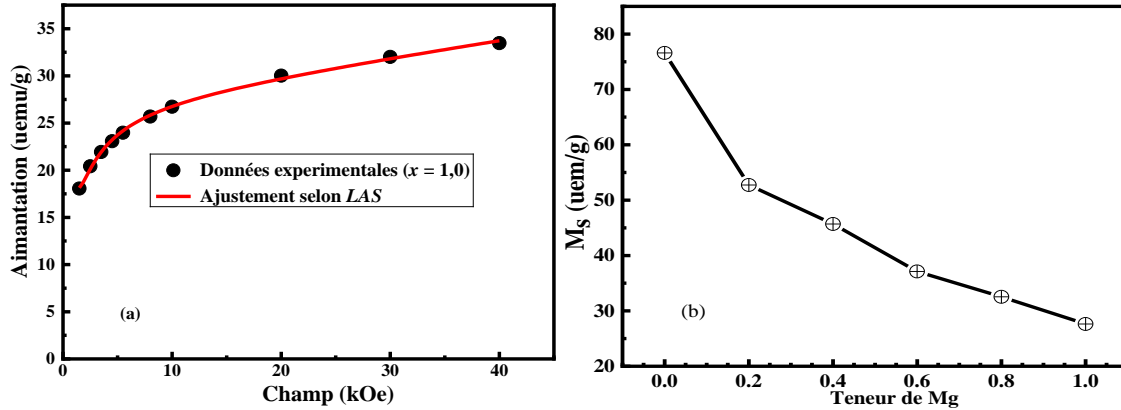


Figure IV-18 : Ajustements des données expérimentales pour $x=1$ selon LAS (a) et évolution de l'aimantation à saturation en fonction de la teneur, x , de Mg (b).

Il est à remarquer que H_C pour le ferrite CoMg atteint une valeur maximale de 4000Oe pour l'échantillon relatif à $x=0,6$ ($D_{DRX}=25nm$), une telle valeur de H_C est reliée au fait qu'il est très sensible à la taille des cristallites, la forme des grains et l'anisotropie magnétocristalline. Ainsi, la valeur observée est attribuée à la forte l'anisotropie magnétocristalline à 5K.

En outre, M_r/M_s est un paramètre qui met en relief certaines propriétés magnétiques telles que l'anisotropie et la dureté d'un composé magnétique [173], [174], ainsi selon la valeur prise par ce rapport, nous pouvons distinguer :

- i) $M_r/M_s \geq 0,5$ traduit que les nanoparticules sont monodomaines, un tel comportement est observé pour des échantillons relatifs à $x \leq 0,6$ (**Tableau IV-7**) ;
- ii) $M_r/M_s < 0,5$ témoignent du caractère multidomaine des nanoparticules, observé pour les échantillons relatifs à $x=0,8$ et 1.

II.5. Etude par spectrométrie Mössbauer

Les mesures magnétiques permettent une étude globale et apportent des informations magnétiques sur l'ensemble de l'échantillon étudié. En complément de cette technique, la spectrométrie Mössbauer est hypersensible à un effet local de l'entourage du noyau sonde ^{57}Fe et permet ainsi une étude des propriétés hyperfines.

II.5.1. Spectres Mössbauer à 300K

La **Figure IV-19** montre les spectres Mössbauer ajustés du système $Co_{1-x}Mg_xFe_2O_4$, avec x varie de 0 à 1 enregistrés à 300K. De cette figure, nous observons que tous les spectres à

l'exception de celui correspond à $x=1$, ont été reproduits par la superposition de deux sous-spectres, chacun deux se présente sous forme d'un sextuplet *Zeeman* (*S*) indiquant l'ordre magnétique dans un site cristallographique spécifique, et ce à la manière observée pour le ferrite non-dopée traité précédemment dans §I.4 de ce chapitre.

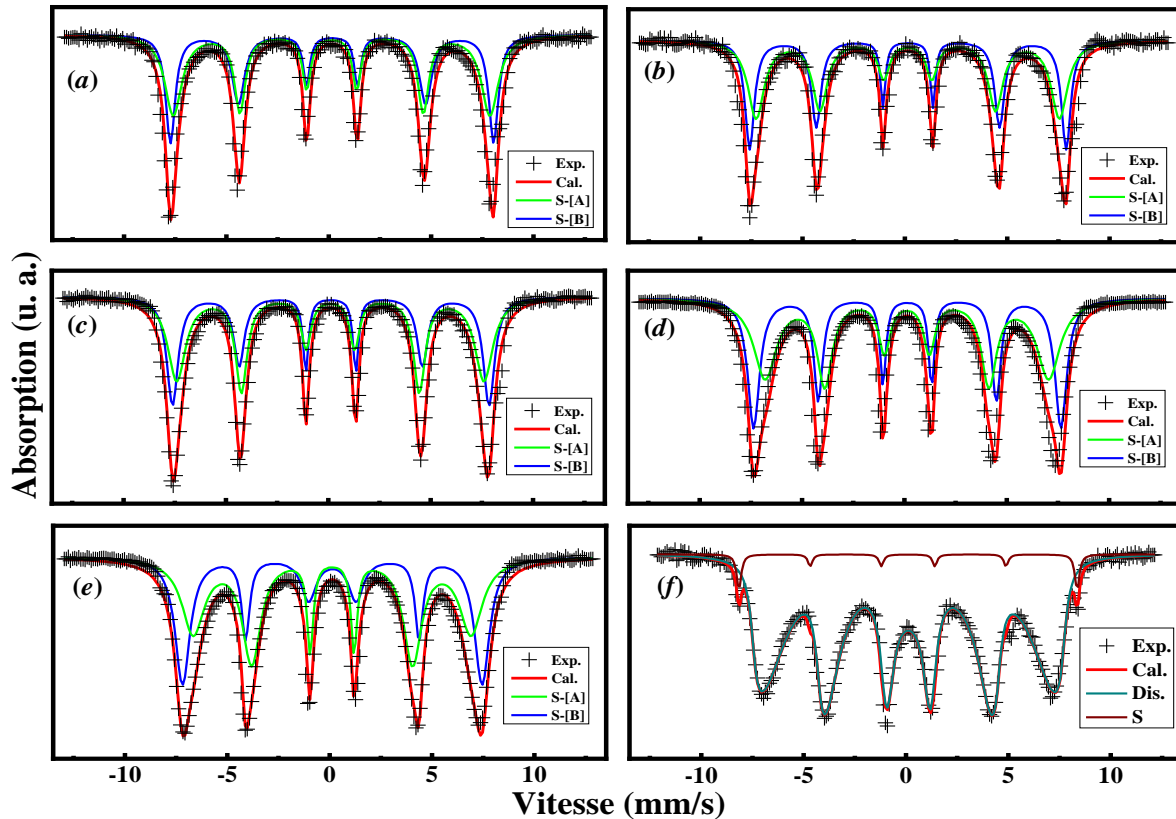


Figure IV-19 : Spectres Mössbauer sur ^{57}Fe , enregistrés à 300K, pour des échantillons $Co_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ avec $x=0$ (a), 0,2 (b), 0,4 (c), 0,6 (d), 0,8 (e) et 1 (f).

De plus, nous notons que les raies d'absorption extrêmes (1) et (6) des deux sous-spectres présentent un fort recouvrement en raison de la similitude des paramètres hyperfins entre les environnements sondés. Afin de lever ce recouvrement des deux composantes magnétiques (sextuplets) de champs proches, il est indispensable d'introduire un champ extérieur. Une telle étude a été rapportée par notre laboratoire, dans laquelle des mesures de spectrométrie Mössbauer sous un champ appliqué de 8T ont été réalisées sur des nanoferrites spinelle Ni-Zn révélant une séparation des deux sextuplets [5]. Des calculs réalisés sur ces spectres, nous le sextuplet ayant le champ hyperfin, H_{hyp} , le plus élevé aux ions de fer localisés dans les environnements octaédriques (S-[B]) alors que celui ayant un H_{hyp} relativement petit est attribué aux ions de fer occupant les environnements tétraédrique (S-[A]) et ce conformément à ce qui a été rapporté dans la littérature [175]. Le **Tableau IV-8** regroupe les paramètres hyperfins, à 300K, déduits des calculs des spectres expérimentaux.

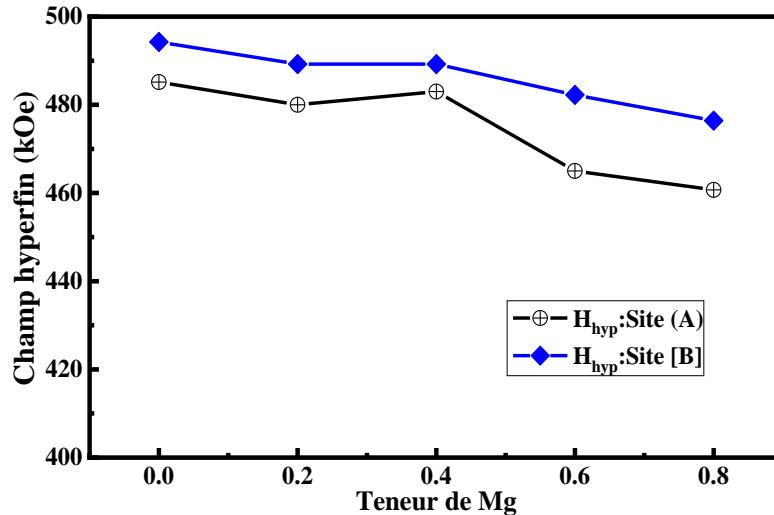


Figure IV-20 : Evolution, en fonction de x , du champ hyperfin, H_{hyp} , calculés pour les sites (A) et [B].

De ce qui a précédé, nous pouvons conclure que la substitution par Mg^{2+} a une grande influence sur H_{hyp} dans les deux environnements (A) et [B] (**Figure IV-20**). Dans leur étude du ferrite $CoFe_2O_4$ substitué par Mg^{2+} synthétisé par sol-gel, *Dlamini et al.* montrent une comparable variation de H_{hyp} aussi bien dans le S -(A) que dans le S -[B] [105]. Cette diminution de H_{hyp} en variant le x est attendue, et ce en concordance avec la variation de l'aimantation à saturation due à la nature diamagnétique de Mg^{2+} . Par ailleurs, les déplacements isométriques, IS , calculés pour tous sous-spectres sont compris entre 0,26 et 0,31 mm/s (**Tableau IV-8**) désignant ainsi que l'ion de fer est un élément ferrique (Fe^{3+}). Il est à remarquer que le sextuplet relatif au site (A) présente une valeur de déplacement isomérique, IS , plus petite que celle relative au sextuplet correspondant au site [B]. Il est connu que la distribution de Fe^{3+} entre les sites (A) et [B] de ferrite spinelle peut être déterminée à partir des valeurs de l'aire relative à chaque sous-spectre et ce en utilisant l'**Equation IV.2** [5] :

$$\frac{I^A}{I^B} = \frac{f^A}{f^B} \times \frac{t}{2-t} \quad (IV.2)$$

où, I^A/I^B est le rapport des aires relatives aux composantes tétraédrique et octaédrique, t désigne le degré d'inversion dans le système $CoMg$ -ferrite et (f^A/f^B) est le rapport de la fraction sans recul dépend dont la valeur dépend de la température de mesure. Ainsi, à 300K, f^A/f^B est pris égale à 0,94 alors qu'il prend la valeur 1 aux basses températures [176]. D'après le **Tableau IV-8**, nous constatons que I^A/I^B augmente lorsque la teneur de Mg augmente et ce à cause de la migration des ions Fe^{3+} du site [B] vers le site (A).

Tableau IV-8 : Paramètres hyperfins déduits des calculs des spectres Mössbauer de $Co_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ collectés à 300K.

<i>Teneur x</i>	<i>Composante</i>	<i>A (%)</i>	<i>IS (mm/s)</i>	<i>H_{hyp} (kOe)</i>	<i>I^A/I^B</i>	<i>t</i>
0	S-[B]	57,5	0,30	490	0,73	0,93
	S-(A)	42,5	0,28	473		
0,2	S-[B]	55,0	0,31	480	0,82	0,92
	S-(A)	45,0	0,30	460		
0,4	S-[B]	54,0	0,28	480	0,85	0,97
	S-(A)	46,0	0,26	466		
0,6	S-[B]	52,0	0,30	466	0,92	0,99
	S-(A)	48,0	0,28	430		
0,8	S-[B]	51,0	0,29	454	0,96	1,00
	S-(A)	49,0	0,28	421		
1	<i>Dis.</i>	97,0	0,31	358	-	-
	<i>S</i>	03,0	0,26	513		

D'autre part, le spectre relatif au ferrite de Mg ($x=1$) dont la forme est entièrement différente des autres spectres présente des raies d'absorption larges signe d'une relaxation superparamagnétique [177]. Son ajustement est rendu possible à l'aide d'une distribution de champ magnétique hyperfin comme composante majoritaire dont la proportion d'aire est de 97%, à laquelle nous avons superposé un sextuplet magnétique ($H_{hyp}=510kOe$) représentant les 3% d'aire restante. Ce dernier représente la phase secondaire hématite déjà identifiée auparavant par diffraction des rayons X (cf. **Figure IV-10 (f)**). Quant à la distribution de champ observée, elle est liée au désordre et à la fluctuations des moments magnétiques de Fe^{3+} pour lesquels l'activation thermique, à 300K, présente un impact important sur la mesure. Nous verrons par la suite que ces fluctuations disparaissent pour les mesures effectuées aux basses températures.

II.5.2. Spectres Mössbauer enregistrés aux basses températures

Les spectres Mössbauer ont été aussi enregistrés à 80 et 6K, pour les deux échantillons présentant des concentrations extrêmes de Mg^{2+} relatifs à $x=0$ et 1. La **Figure IV-21** montre les spectres expérimentaux et leurs calculs. Ainsi, nous avons pu reproduire les spectres expérimentaux par des spectres théoriques tout en superposant de trois sextuplets, nous constatons de plus, qu'aux basses températures, les spectres de $MgFe_2O_4$ révèlent des raies d'absorption résolues et bien prononcées contrairement à ceux collectés à 300K. Il est à remarquer que la composante représentant l'hématite existante dans l'échantillon relatif à $x=1$, a été écrasée par les autres sextuplets de la phase spinelle.

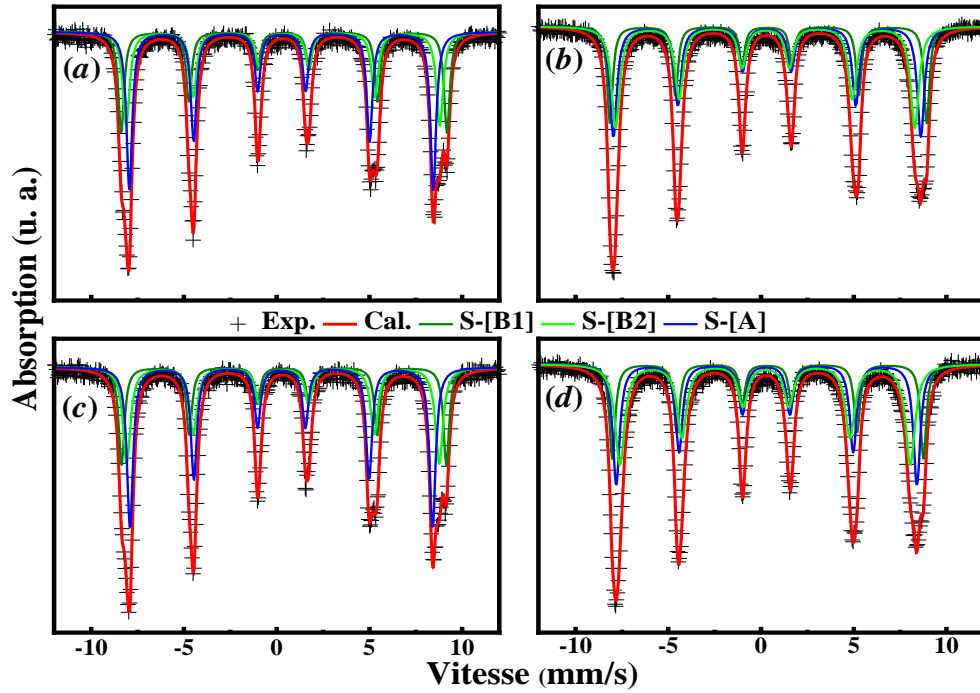


Figure IV-21 : Spectres Mössbauer ^{57}Fe de CoFe_2O_4 et MgFe_2O_4 enregistrés à 6K (a,b) et 80K (c,d).

La présence de divers sous-spectres magnétiques dans un tel spectre Mössbauer de ferrite spinelle peut être expliquée en s'appuyant sur la contribution du nombre et la nature des proches voisins de Fe^{3+} localisés dans les sous-réseaux (A) et [B]. Afin d'interpréter l'existence des trois sextuplets dans les spectres Mössbauer collectés à 80 et 6K, nous allons tenir en compte des interactions de super-échanges dans le ferrite spinelle tout en tenant compte du fait que l'interaction AB, *i.e.* $\text{Fe}^{3+}(\text{A}) - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}(\text{B})$, est plus intense et dominante par rapport aux interactions AA et BB considérées faibles.

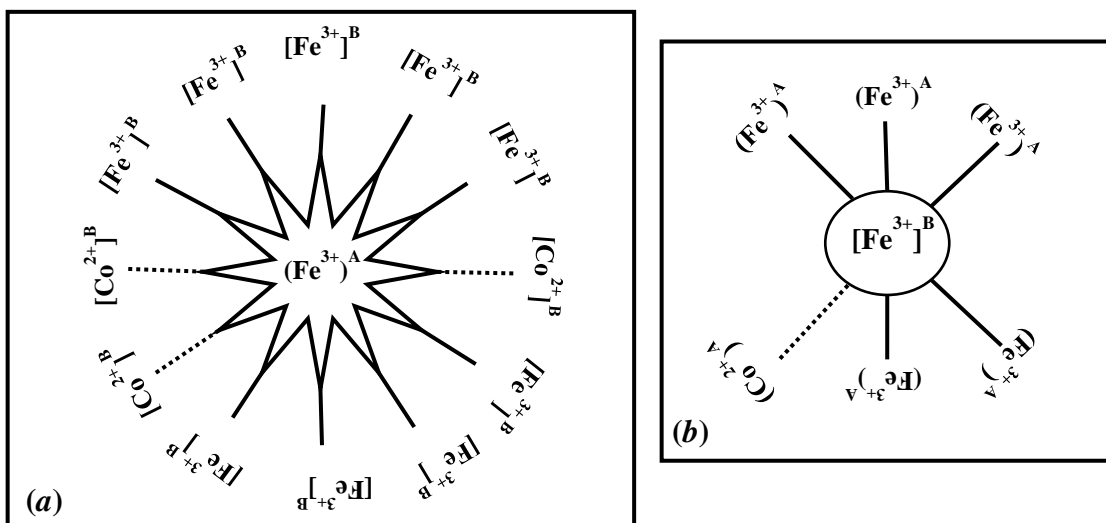


Figure IV-22 : Représentation schématique des plus-proches-voisins de Fe^{3+} localisés dans le site-(A) (a) et dans le site-[B] (b).

Chapitre IV : Etude de ferrite spinelle de cobalt : effets du recuit et de la substitution par des ions Mg^{2+}

En effet, dans le cas des ferrites $CoFe_2O_4$ et $MgFe_2O_4$, l'ion ferrique incorporé dans l'environnement tétraédrique est entouré par douze environnements de types octaédriques comme illustré dans la **Figure IV-22 (a)** [163]. Le remplacement de l'ion Fe^{3+} par Co^{2+} dans les sites octaédriques environnants le site tétraédrique n'induit aucun changement sur l'interaction de super-échange et ce contrairement au cas pour lequel l'ion ferrique occupe l'environnement octaédrique, entouré cette fois-ci uniquement par six ions des sites tétraédriques comme plus proches voisins (**Figure IV-22 (b)**). Une telle occupation des sites environnants de $Fe^{3+}[B]$ par un ion non ferrique voir Co^{2+} , entraîne par conséquent une variation remarquable dans l'interaction AB. En s'appuyant sur cette explication, le spectre d'une ferrite spinelle peut fait apparaître un sextuplet caractéristique de site (A) et des sextuplets de site [B], dont le nombre peut varier de 1 à 6 [177]. Ainsi, pour nos échantillons tels que le ferrite de cobalt et le ferrite de magnésium présentent des spectres Mössbauer aux

Tableau IV-9 : Paramètres hyperfins déduits des calculs des spectres de $CoFe_2O_4$ et $MgFe_2O_4$ enregistrés à $T_m=6$ et 80K.

<i>Echantillon</i>	<i>T_m</i> (K)	<i>Composante</i>	<i>A</i> (%)	<i>IS</i> (mm/s)	<i>H_{hyp}</i> (kOe)	ΔE_Q (mm/s)	Γ (mm/s)
CoFe ₂ O ₄ (x=0)	6	S-[B1]	27,0	0,50	544	0,020	0,37
		S-[B2]	30,0	0,49	524	-0,026	0,44
		S-(A)	43,0	0,38	508	-0,010	0,37
	80	S-[B1]	25,0	0,49	542	0,020	0,37
		S-[B2]	32,0	0,48	522	-0,023	0,49
		S-(A)	43,0	0,37	505	-0,005	0,40
MgFe ₂ O ₄ (x=1)	6	S-[B1]	24,5	0,48	530	0,035	0,36
		S-[B2]	36,5	0,44	513	0,008	0,46
		S-(A)	39,5	0,36	500	-0,016	0,54
	80	S-[B1]	23,7	0,46	520	0,024	0,38
		S-[B2]	35,6	0,41	502	0,011	0,44
		S-(A)	40,7	0,36	485	-0,022	0,62

basses températures indiquant un sextuplet étroit avec une faible valeur de déplacement isomérique, *IS*, qui est attribué au site (A), tandis que les deux autres sextuplets avec des valeurs d'*IS* relativement élevées correspondent donc aux sites [B1] et [B2]. Les paramètres hyperfins, à 80 et 6K, déduits des calcul des spectres expérimentaux sont listées dans le **Tableau IV-9**. De ces valeurs, nous remarquons que les valeurs de *H_{hyp}* et *IS* sont importantes comparées aux mesures réalisées à 300K. Il est à souligner que ces spectres ont été calculés par le logiciel *PMöss* propre à 'AGH University of Science and Technology, Pologne' nous avons utilisé lors de notre séjour dans ce laboratoire et ce dans le cadre de collaboration scientifique avec notre laboratoire.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié dans une première partie le ferrite de cobalt non-dopé comme étude préliminaire avant d'entamer celle de sa substitution par l'ion Mg^{2+} et ce afin de synthétiser des échantillons spinelle $Co_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ avec $0 \leq x \leq 1$ et qui constitue l'objet de la seconde partie du présent chapitre. Ainsi, la technique *ATD-TG* révèle toujours la $T_{Cr}=850^\circ C$ pour différentes teneur de Mg^{2+} . Les résultats de *DRX* révèlent la bonne cristallinité ainsi que la formation d'une structure spinelle. Une phase secondaire identifiée à l'hématite dont le poids de 3% a été observée dans l'échantillon relatif à $x=1$. La taille des cristallites a été réduite avec l'augmentation de la teneur du substituant. Les images *MET* indiquent que les grains présentent une forme uniforme qui d'après les analyses chimiques réalisées confirment les compositions chimiques nominales. La taille moyenne des grains diminue avec la teneur de Mg^{2+} concorde parfaitement avec la diminution de la taille moyenne des cristallites observée par les mesures de *DRX*. De son côté, la variation thermique de l'aimantation révèle la présence des effets de petites tailles et d'interparticules dans les Co-ferrites substitués par de faibles teneurs de Mg^{2+} , soit $x \leq 0,4$. Aussi, les cycles d'hystérésis enregistrés à 5K pour les échantillons $Co_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ont révélé un comportement *wasp-waist* magnétique uniquement pour des $0,2 < x < 0,8$, alors que ce comportement est absent pour d'autres compositions mesurées ($x=0$ et 1) aussi bien à 5K qu'à 300K. A 5K, les paramètres magnétiques sont fortement influencés par la teneur de Mg^{2+} , en particulier, la coercivité a atteint une valeur élevée de 4000Oe pour $Co_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$ alors que l'aimantation à saturation a diminué en fonction de x . Les spectres Mössbauer enregistrés à 300K ont été reproduits par deux sextuplets indiquant le comportement ferrimagnétique des échantillons, et ce par la biais de la présence des ions de fer dans deux environnements distincts. Cependant, le spectre relatif à $x=1$ a été ajusté différemment par une distribution de champ hyperfin et un sextuplet que nous avons attribué à la phase secondaire hématite. Le champ hyperfin pour chacun des sites (A) et [B] diminue au fur et mesure que la composition de Mg augmente. Par ailleurs, les spectres Mössbauer relatifs aux échantillons correspondants à $x=0$ et 1 ont été mesurés également à 6 et 80K, ils ont été calculés par la superposition de trois sextuplets présentant des champ hyperfins, H_{hyp} , plus élevés par rapport à ceux enregistrés à 300K. De même, les valeurs calculées pour les déplacements isométriques montrent que les ions fer sont dans l'état ferrique (Fe^{3+}).

**Chapitre V : Influence de la substitution des ions Al^{3+}
sur les propriétés de ferrites spinelles de cobalt**

Introduction

Suite à la substitution par Mg^{2+} , nous nous intéressons dans ce chapitre à la substitution de Co-ferrites cette fois-ci par élément Al^{3+} , qui remplace l'ion Fe^{3+} , $CoAl_xFe_{2-x}O_4$ où $0 \leq x \leq 1$. De même, nous nous intéressons à la caractérisation structurale par les techniques *DRX*, *MET* et *MEB* et magnétique en utilisant le *VSM* et la spectrométrie Mössbauer à 300K. Ces investigations ont été réalisées sur des poudres calcinées à une température déterminée en s'appuyant sur l'analyse *ATD-TG*.

En effet, les mesures *ATD-TG* réalisées sur la série de poudres brutes de CoAl-ferrite montrent les mêmes variations thermiques abordées auparavant pour le Co-ferrite non-dopé (cf. **Figure IV-1**) et pour le CoMg-ferrite (cf. **Figure IV-9**) étant donné que nous avons utilisé la même technique de synthèse tout en gardant les mêmes paramètres pour l'ensemble des séries d'échantillons que nous étudions dans ce travail. Il en ressort, par conséquent, que la température de ferritisation du système CoAl-ferrite a été gardée la même comme le laisse transparaître les courbes *ATD-AG*, soit $T_{Cr}=850^\circ C$. Ainsi, les échantillons ont été à T_{Cr} sous l'air atmosphérique et pendant 2 heures.

I. Caractérisation par la DRX

La formation de la phase spinelle et la pureté de poudres synthétisées ont été examinées par diffraction des rayons X, les spectres enregistrés dans le domaine angulaire $15-80^\circ$ pour l'ensemble des compositions sont représentés dans la **Figure V-1**. Ainsi, les spectres font montrer des pics de diffraction assez fins signe d'une bonne cristallinité, et leurs indexation rendue possible par l'utilisation du logiciel *DIFFRACT.SUITE.EVA*. En particulier, le spectre *RX* relatif à $x=0$ montre des raies correspondant aux plans de diffraction suivants : (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) et (440) caractérisant ainsi la structure spinelle cubique. Nous soulignons que les spectres relatifs aux différentes teneurs d' Al^{3+} révèlent les mêmes raies caractéristiques de la phase spinelle (*Fd-3m*), et qui sont bien en accord avec le fichier standard *Carte N° 01-1121* de la base des données *JCPDS*. Il en ressort que la phase spinelle est la phase principale qui a été observée pour toutes teneurs d'Al substituant le ferrite de cobalt. Cependant, nous mentionnons que l'échantillon relatif à $x=0,8$ fait apparaître en plus une raie mineur symbolisée par (*) comme indiqué sur le spectre dont la position est en $2\theta=33,20^\circ$, cette raie reflète des traces d'une phase secondaire.

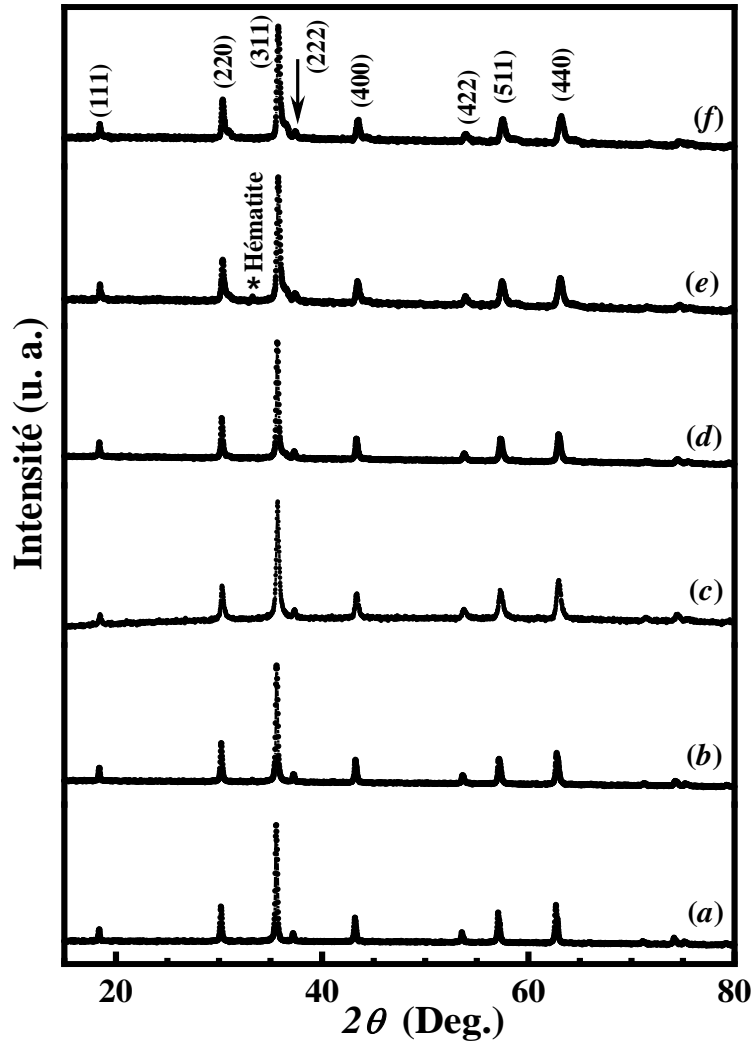


Figure V-1 : Spectres de DRX de $CoAl_xFe_{2-x}O_4$; $x=0$ (a), 0,2 (b), 0,4 (c), 0,6 (d), 0,8 (e) et 1 (f).

Comme l'hématite $\alpha-Fe_2O_3$ et le corindon $\alpha-Al_2O_3$ présentent des structures cristallographiques ont des paramètres structuraux très proches, la raie additionnelle peut être attribué à l'une de ces phases, sauf que l'hématite est la phase la plus répandue dans les ferrites

Tableau V-1 : Paramètres structuraux de $CoAl_xFe_{2-x}O_4$ tels que le paramètre de maille a , le volume V , la densité volumique ρ_{RX} , la taille des cristallites D_{DRX} et la taille des nanoparticules G_{MET} .

x	a (Å)	V (Å ³)	ρ_{RX} (g/cm ³)	D_{DRX} (nm)	G_{MET} (nm)
0	8,3728	586,96	5,31	43,46	51,0
0,2	8,3651	585,35	5,19	37,14	45,0
0,4	8,3499	582,16	5,09	35,15	35,9
0,6	8,3416	580,43	4,97	34,27	34,2
0,8	8,3297	577,95	4,86	26,78	27,3
1	8,3263	577,24	4,74	20,84	25,7

spinelles et nous n'avons constaté aucun effet de cette impureté sur les propriétés physiques de l'échantillon $CoAl_{0,8}Fe_{1,2}O_4$ car elle présente un faible poids comparé à celui de la spinelle.

D'autre part, l'origine de cette impureté est liée au manque de l'ion de Co^{2+} lors le processus de coprécipitation. Au fur et à mesure que la teneur de l'Al varie augmente de 0,2 à 1, nous remarquons que les raies de diffraction se décalent vers la droite par rapport aux raies correspondantes au spectre relatif à la teneur $x=0$ traduisant ainsi l'influence des impuretés d'Al dans la structure de la ferrite de cobalt.

Un agrandissement établi sur la raie plus intense 311 pour chaque teneur x a été présenté sur la **Figure V-2 (A)**, cela permet d'illustrer le décalage en position de *Bragg* lié à la contraction de la maille élémentaire de ferrite $CoAl$, qui se traduit par la diminution du paramètre de maille ' a ' calculé d'après **Equation II.5**.

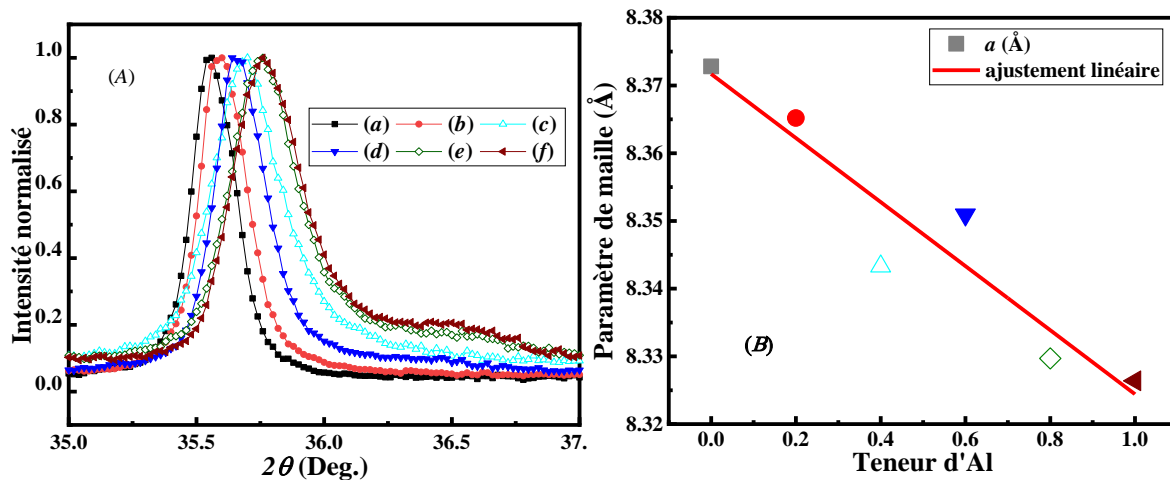


Figure V-2 : Positions de la raie 311 pour chaque spectre RX ; $x=0$ (a), 0,2 (b), 0,4 (c), 0,6 (d), 0,8 (e) et 1 (f) (A). Dépendance du paramètre de maille, a , en teneur d'Al (B).

Par conséquent, la **Figure V-2 (B)** représente la variation de ' a ' du ferrite en fonction de la teneur de Al, ce paramètre diminue linéairement du fait de la différence entre les rayons ioniques (r) de Fe^{3+} et Al^{3+} . Ainsi, les rayons ioniques ; dans les sites (A) sont $r_A (Co^{2+})=0,72\text{Å}$, $r_A (Fe^{3+})=0,63\text{Å}$ et $r_A (Al^{3+})=0,53\text{Å}$ et dans les sites [B] sont $r_B (Co^{2+})=0,79\text{Å}$, $r_B (Fe^{3+})=0,69\text{Å}$ et $r_B (Al^{3+})=0,67\text{Å}$ [168]. Il est évident que le rayon ionique de Al^{3+} est petit devant celui de Fe^{3+} dans les deux environnements (A) et [B], et c'est ce qui explique la réduction du paramètre de maille du système ferrite $CoAl$ quand la composition d'Al augmente. Dans une étude réalisée par *Anantharamaiah et al.* ont observé le même comportement du paramètre de maille sur des ferrites identiques aux nôtres, et ce étudiant l'effet du remplacement des ions Fe^{3+} par des ions Al^{3+} [178]. Notons en plus que la variation linéaire du paramètre de maille, a , en fonction de x suit la loi de *Vegard* [110] toute fois une exception est à signaler pour le cas de

l'échantillon relatif à $x=0,6$ qui présente un paramètre de maille dont la valeur est différente (cf. **Figure V-2 (B)**). D'après la littérature [179], il est montré que les éléments Al^{3+} occupent uniquement les sites [B]. Néanmoins, la co-occupation d' Al^{3+} des deux sites cristallographiques (A) et [B] est le facteur majeur lié aux fluctuations concernant la valeur du paramètre ' a ' pour les compositions $x=0,4$ et $0,6$. Autrement dit, la valeur de ' a ' étant élevée pour $x=0,6$ par rapport à l'échantillon relatif à $x=0,4$ et ce à cause de la redistribution des ions Al^{3+} entre les deux sites (A) et [B]. La densité des RX de ferrite de cobalt a été elle aussi affectée par la substitution, sa valeur diminue par conséquent de $5,31$ à $4,74$ g/cm^3 , quand la teneur en Al^{3+} passe de 0 à 1 . Nous notons qu'un effet comparable a été observé pour le système ferrite CuCo substitué par des ions Al^{3+} [180]. Aussi, la diminution de valeur prise par ρ_{RX} est attribuée à la diminution remarquable de la masse molaire du système ferrite CoAl devant la diminution du volume de la maille élémentaire ($V=a^3$).

De son côté, la taille moyenne des cristallites, D_{DRX} , pour le système ferrite CoAl a été déterminée en utilisant la relation de *Debye-Scherrer*. Ainsi, la raie 311 a été affinée par la fonction *pseudo-Voight*, cf. **Figure V-3 (a)**, et ce afin de déterminer la valeur de *FWHM* aussi bien que la valeur de 2θ utilisée dans l'expression de D_{DRX} (**Equation II.6**). La **Figure V-3 (b)** représente la variation de D_{DRX} du ferrite CoAl en fonction de x , il en ressort que la taille des cristallites présente une diminution remarquable de $43,46$ à $20,84$ nm avec l'augmentation de la teneur en aluminium. D'après la littérature, l'insertion de l'élément Al^{3+} dans un ferrite spinelle entraîne des changements dans la structure spinelle ainsi que dans la taille des cristallites, et donc des propriétés physiques. A titre d'exemple, *Lassoued et al.* ont examiné l'effet des ions Al^{3+} sur les ferrites de nickel et montre ainsi la réduction des paramètres ' a ' et D_{DRX} du système ferrite NiAl avec la teneur en Al [181]–[183]. Le **Tableau V-1** résume l'influence de l'ion Al^{3+} sur les paramètres structuraux.

II. Caractérisation par microscopie électronique

II.1. Analyse par MET

Afin d'évaluer l'impact de la teneur en aluminium sur la morphologie, la taille des grains et la pureté chimique, les échantillons ferrites de CoAl, avec différentes teneurs d' Al^{3+} , ont été caractérisés par la microscopie électronique en transmission. Les images obtenues sont montrées sur la **Figure V-4 (a-f)**. Il apparaît de ces images que les grains nanométriques présentent des formes variées *i.e.* sphériques, allongés et d'autres dont la forme est irrégulière présentant en dominance des facettes, ces dernières peuvent être dues à la cristallinité des

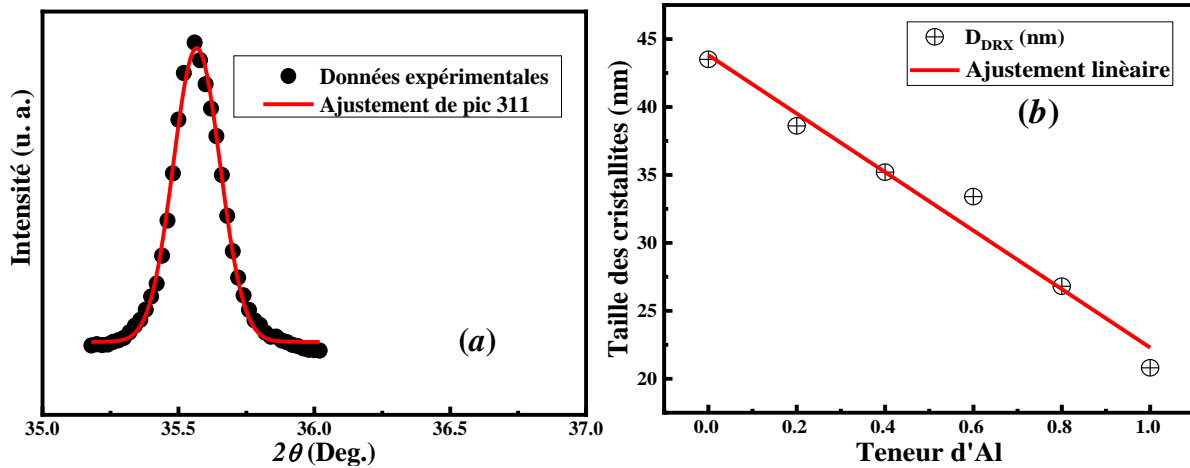


Figure V-3 : Représentation de l’ajustement de la raie 311 pour $x=0$ (a).
Variation de la taille des cristallites, D_{DRX} , avec la teneur en aluminium (b).

grains. L’interaction entre ces nanoparticules conduit ainsi à une agglomération et ce à cause de la nature magnétique des grains. Une analyse attentive de ces images *MET* montre que le degré d’agglomérats évolue considérablement d’un échantillon à l’autre. Toutefois, nous notons une agglomération notable pour les échantillons dont la teneur est inférieure 0,4. Les valeurs des tailles de grains, G_{MET} , déterminées par le moyen de logiciel *Image-J* sont listées dans le **Tableau V-1**. Il va de même comme ce que nous avons déjà conclu par les mesures de diffraction des rayons X que la taille, G_{MET} , diminue de 50 à 26nm lors de l’augmentation de la teneur en aluminium. Ceci est dû au fait que le rayon ionique du substituant est considérablement petit par rapport à celui du substitué.

Tableau V-2 : Distances inter-réticulaires, d_{DRX} , obtenues à partir des spectres *DRX* et celles déduites des clichés de diffraction des électrons (d_{DE}).

hkl	$d_{hkl}^{théo}(\text{nm})$	$d_{DRX}(\text{nm})$	$d_{DE}(\text{nm})$
111	0,48	0,48	0,47
220	0,30	0,29	0,29
311	0,25	0,25	0,25
222	0,24	0,24	-
400	0,21	0,21	0,20
422	0,17	0,17	-
511	0,16	0,16	0,16
440	0,15	0,14	0,14

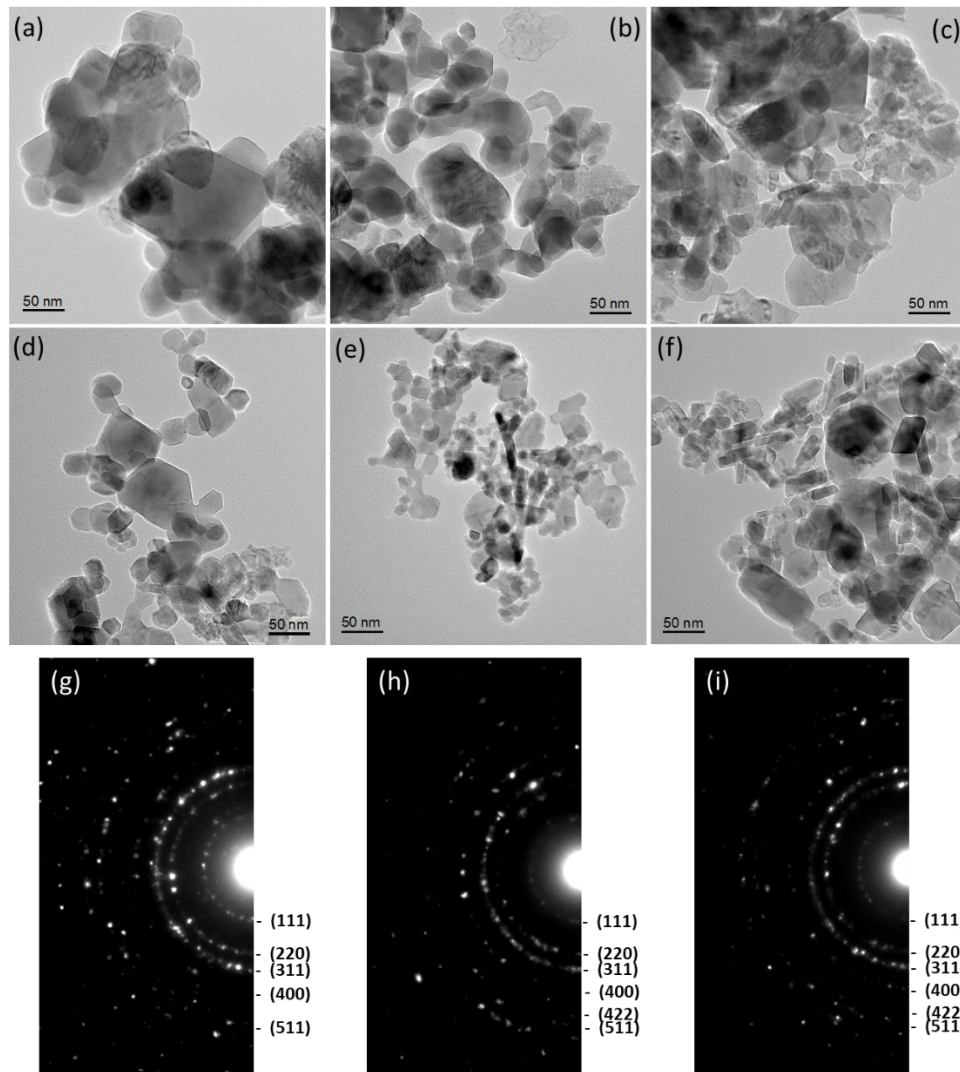


Figure V-4 : Images MET relatives aux spinelles $CoAl_xFe_{2-x}O_4$ avec $x=0$ (a), 0,2 (b), 0,4 (c), 0,6 (d), 0,8 (e) et 1 (f). Clichés de diffraction électronique correspondant à $x=0$ (g), 0,4 (h) et 0,8 (i). Les annotations à droite des clichés (g-i) indiquent les plans (hkl).

Vu le caractère polycristallin de nos échantillons, nous avons profité lors des observations de passer en mode diffraction afin d'exposer les nanoparticules au faisceau d'électrons et aboutir à des clichés de diffraction électronique dans l'aire sélectionnée (SAED). Ainsi, les **Figure V-4 (g-i)** montrent de tels clichés correspondant respectivement aux ferrites CoAl pour lesquels $x=0$, 0,4 et 0,8. Les anneaux concentriques observés sur ces clichés sont attribués aux plans cristallographiques diffractant lors de l'interaction électron-poudre. Ainsi, l'anneau le plus brillant est référé à la diffraction par le plan (311) qui correspond à la raie la plus intense observée sur les spectres de diffraction des rayons X. Les distances interréticulaires, d_{DE} , déduites sont en bon accord avec celle déterminées par DRX, d_{DRX} , confirmant par conséquent

Chapitre V : Influence de la substitution des Al^{3+} sur les propriétés de ferrites spinelles de cobalt

la formation de la phase spinelle cubique. Nous présentons aussi, pour comparaison, sur le **Tableau V-2** la distance interréticulaire théorique ($d_{hkl}^{théo}$).

Tableau V-3 : Compositions chimiques déduites des analyses *MET* et *MEB* de $CoAl_xFe_{2-x}O_4$.

Teneur x	Investigation par <i>MET</i>				Investigation par <i>MEB</i>			
	Al (%)	Fe (%)	Co (%)	O (%)	Al (%)	Fe (%)	Co (%)	O (%)
0	-	31,50	17,00	51,50	-	26,35	14,95	58,70
0,2	2,03	34,42	18,06	45,48	1,79	26,41	16,34	55,46
0,4	3,88	21,99	15,38	58,76	1,52	20,00	12,60	65,88
0,6	6,59	13,36	15,50	64,55	3,55	16,80	14,11	65,54
0,8	7,98	16,40	14,63	60,99	4,40	19,91	16,54	59,15
1	13,00	11,70	12,90	62,40	6,42	13,67	16,82	58,09

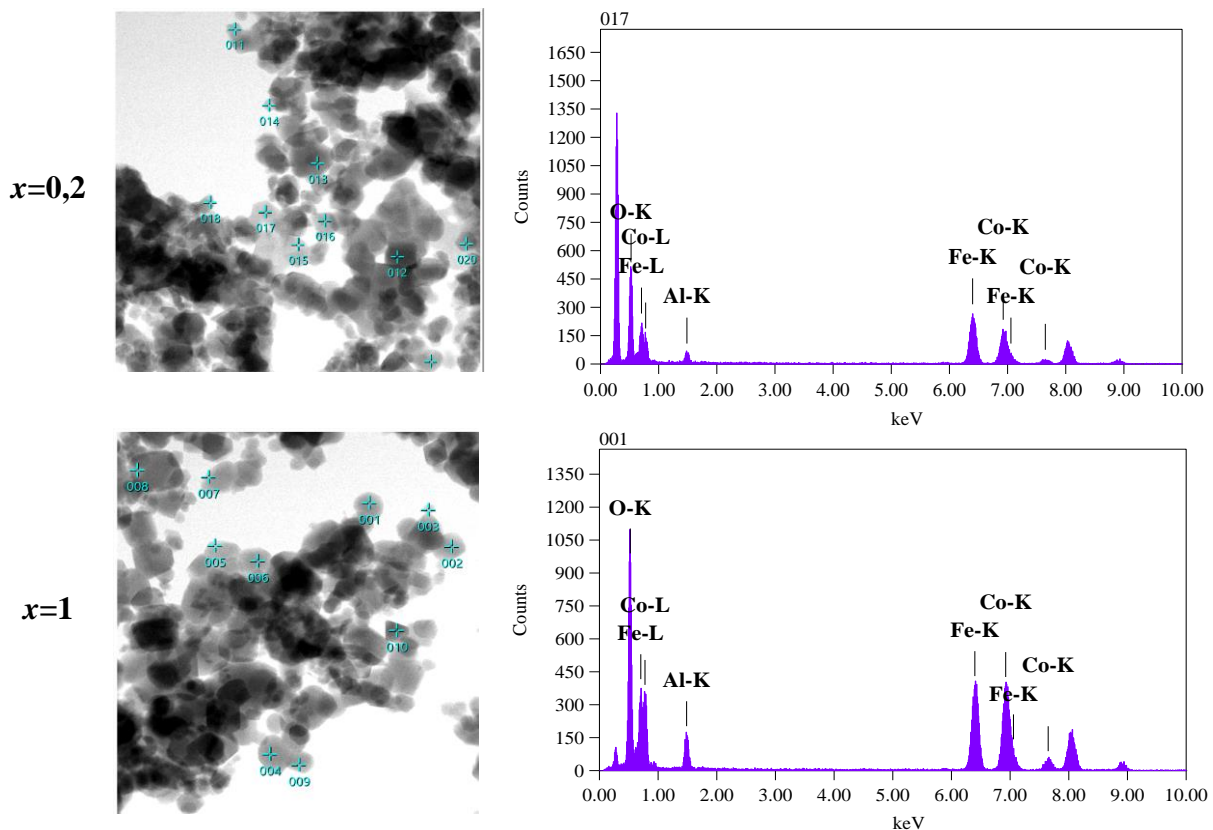


Figure V-5 : Spectres *EDS* obtenus des analyses *STEM* relatives aux $CoAl_xFe_{2-x}O_4$ avec taux d'Al $x=0,2$ et 1.

Les spectres *EDS* typiques de deux échantillons relatifs aux échantillons dont les teneurs en Al sont 0,2 et 1 (**Figure V-5**) ont permis de déduire les pourcentages des éléments présents dans chacun des échantillons (*i.e.*, Al, Fe, Co et O) (**Tableau V-3**). Les résultats obtenus confirment

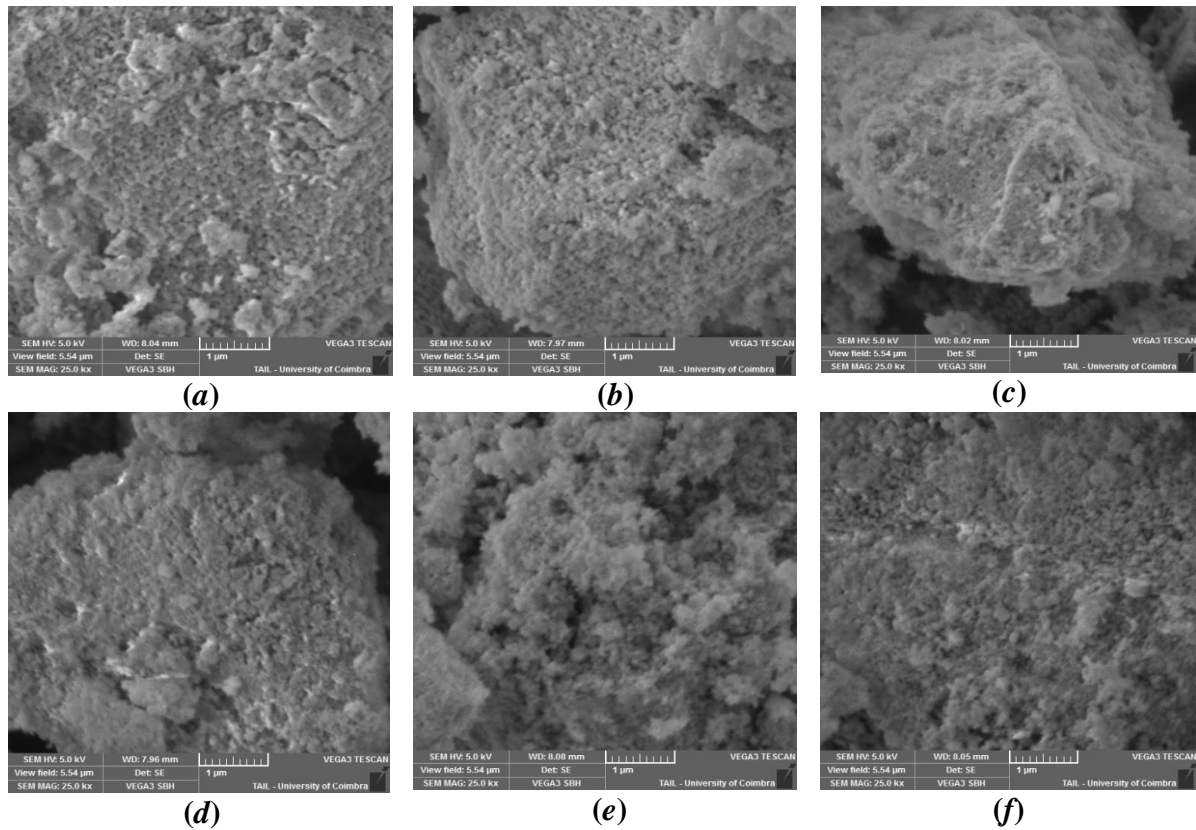


Figure V-6 : Images obtenues par *MEB* pour le ferrite $CoAl_xFe_{2-x}O_4$; $x=0$ (a), 0,2 (b), 0,4 (c), 0,6 (d), 0,8 (e) et 1 (f).

la pureté et la bonne stœchiométrie des échantillons. L'écart par rapport aux valeurs théorique noté pour certaine composition peut être dû à l'incertitude de la mesure liée à la technique de caractérisation.

II.2. Observations par *MEB*

La **Figure V-6** montre les images obtenues par *MEB* sur les poudres Co-ferrite substituées par l'aluminium. Il est remarquable que la morphologie des grains a été affectée par le taux d'Al manifesté par la réduction de la taille des grains d'une manière analogue aux résultats obtenus par les techniques *DRX* et *MET*. Par ailleurs, les analyses qualitatives et quantitative réalisées par la technique microanalyse *X* couplé au *MEB* ont permis à leurs tours de confirmer l'homogénéité des échantillons ferrites CoAl (**Figure V-7**). Comme on peut le voir, les spectres font apparaître les éléments attendus dans les produits à savoir Al, Fe, Co et O, et dans lesquels on voit bien l'augmentation de l'intensité du représentant l'Al (symbolisé par *) au fur et à mesure que sa teneur augmente. De ces mesures, nous avons confirmé les compositions de l'ensemble des échantillons (**Tableau V-3**).

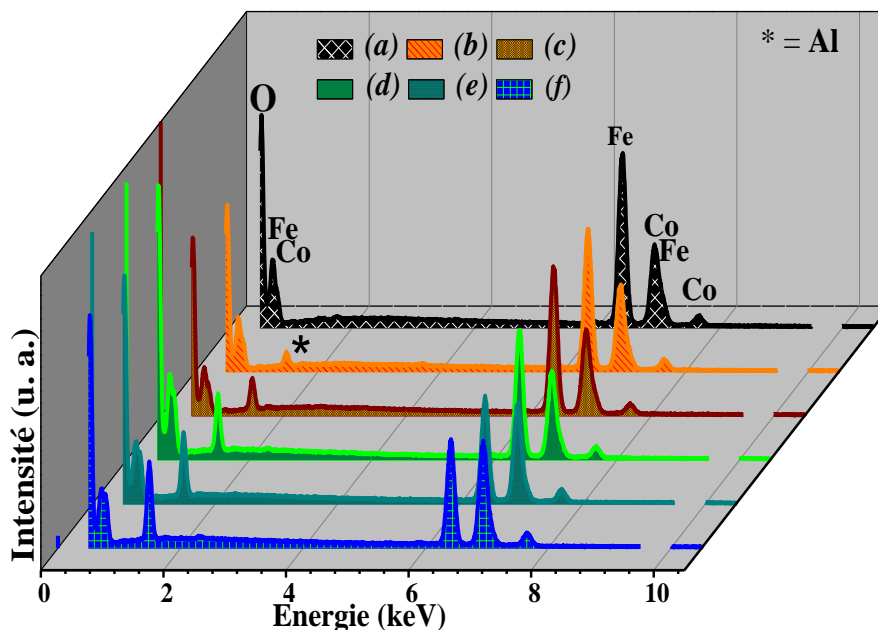


Figure V-7 : Spectres de microanalyses X obtenus à partir de l'analyse des échantillons $CoAl_xFe_{2-x}O_4$ ($x=0$ (a), 0,2 (b), 0,4 (c), 0,6 (d), 0,8 (e) et 1 (f) par MEB ; le pic symbolisé par (*) correspond à la détection de l'élément Al.

Nous montrons, à titre d'exemple, sur la **Figure V-8** la cartographie des différents éléments constituant l'échantillon relatif à $x=0,4$, ainsi que les cartographies de chacun des éléments. La même procédure a été reproduite sur chaque échantillon et les observations ainsi réalisées nous ont permis de conclure que nos échantillons sont bien homogènes.

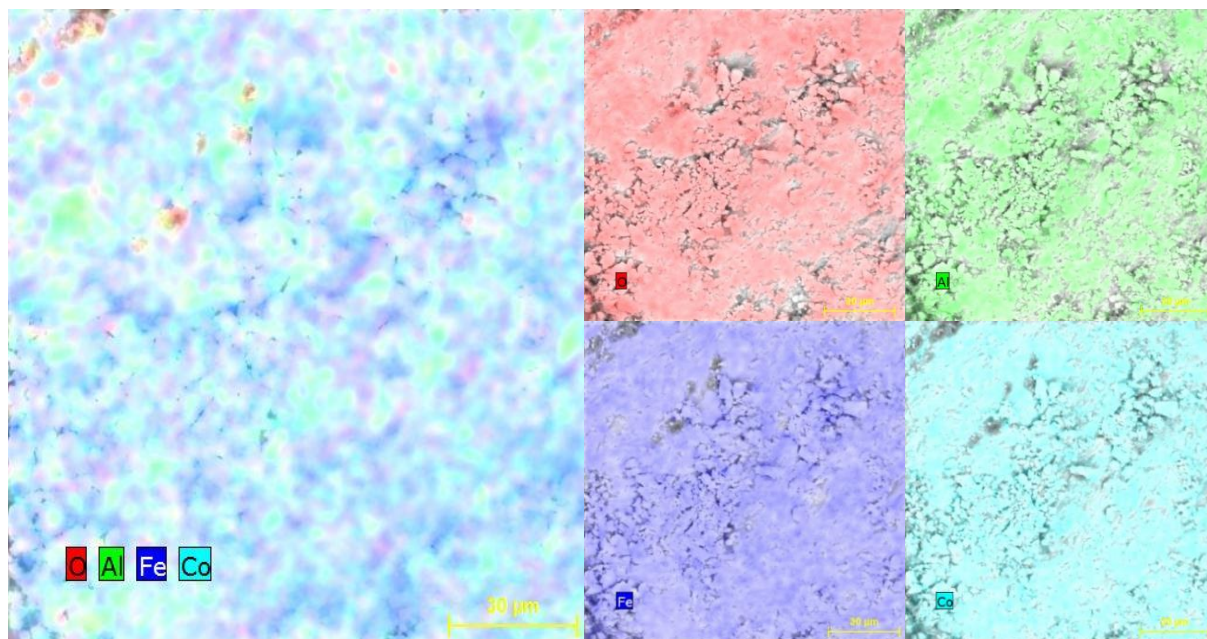


Figure V-8 : Cartographie de la distribution des éléments (Co (cyan), Al (vert), Fe (Bleu) et O (rouge)) relatifs à l'échantillon $CoAl_{0,4}Fe_{1,6}O_4$.

III. Mesures magnétiques par VSM

III.1. Dépendance de l'aimantation en température

Les variations thermiques *ZFC/FC* de l'aimantation, $M(T)$, de ferrites $CoAl$ ont été collectées sous un faible champ magnétique appliqué de 500Oe et sont présentées sur **Figure V-9**. Pour les échantillons relatifs à $x \leq 0,2$, les courbes $M(T)$ sont similaires aux comportements magnétiques déjà discutés dans la littérature pour le ferrite de cobalt [184]. Nous remarquons pour ces échantillons que $M_{FC}(T)$ affiche une saturation pour le domaine de température, 0-150K puis augmente par la suite jusqu'à 300K (cf. **Figure V-9 (a,b)**). Ces variations de M_{FC} désigne l'existence du phénomène dit *spin-glass* entraîné par l'effet dipolaire intense des interparticules. Ce phénomène, nous l'avons précédemment discuté dans le chapitre IV pour le système Co-ferrite pure et nous le rencontrerons encore pour les échantillons étudiés dans ce chapitre avec une faible substitution en Al [184]–[186]. Pour, les courbes $M(T)$, relatives aux échantillons pour lesquels $0,4 \leq x \leq 1$, elles montrent quasiment la même évolution en fonction de T que les échantillons étudiés dans le chapitre précédent (cf. **Figure V-9 (c-f)**). Ce comportement découle du fait que Al et Mg sont deux éléments diamagnétiques.

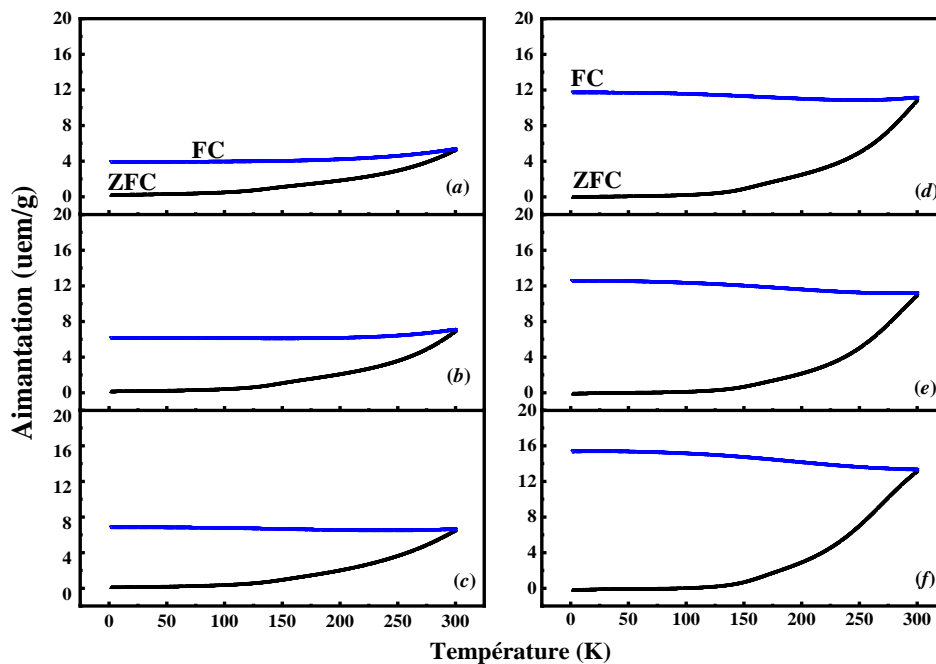


Figure V-9 : Courbes de $M(T)$ de système $CoAl_xFe_{2-x}O_4$ avec $x=0$ (a), 0,2 (b), 0,4 (c), 0,6 (d), 0,8 (e) et 1 (f).

Pour les mesures suivant la procédure *ZFC*, M_{ZFC} augmente sans atteindre le maximum souhaité. Or, il est connu que $M_{ZFC}(T)$ pour des nanoferrites de taille inférieure à 100nm font apparaître une raie résolue traduisant l'existence d'une température de blocage T_B . Il s'en suit

que les courbes ZFC du système ferrite CoAl ayant une taille inférieure à 50nm ne présente pas de T_B pour des élevées ($T > 300K$). Toutefois, T_B est très sensible à l'intensité du champ magnétique appliqué [187].

Nous remarquons aussi que l'irréversibilité, T_{irr} , a été déterminée égale à 300K et ce pour toutes les teneurs d'Al. Il s'en suit qu'aucun comportement superparamagnétique n'a été révélé par ces échantillons.

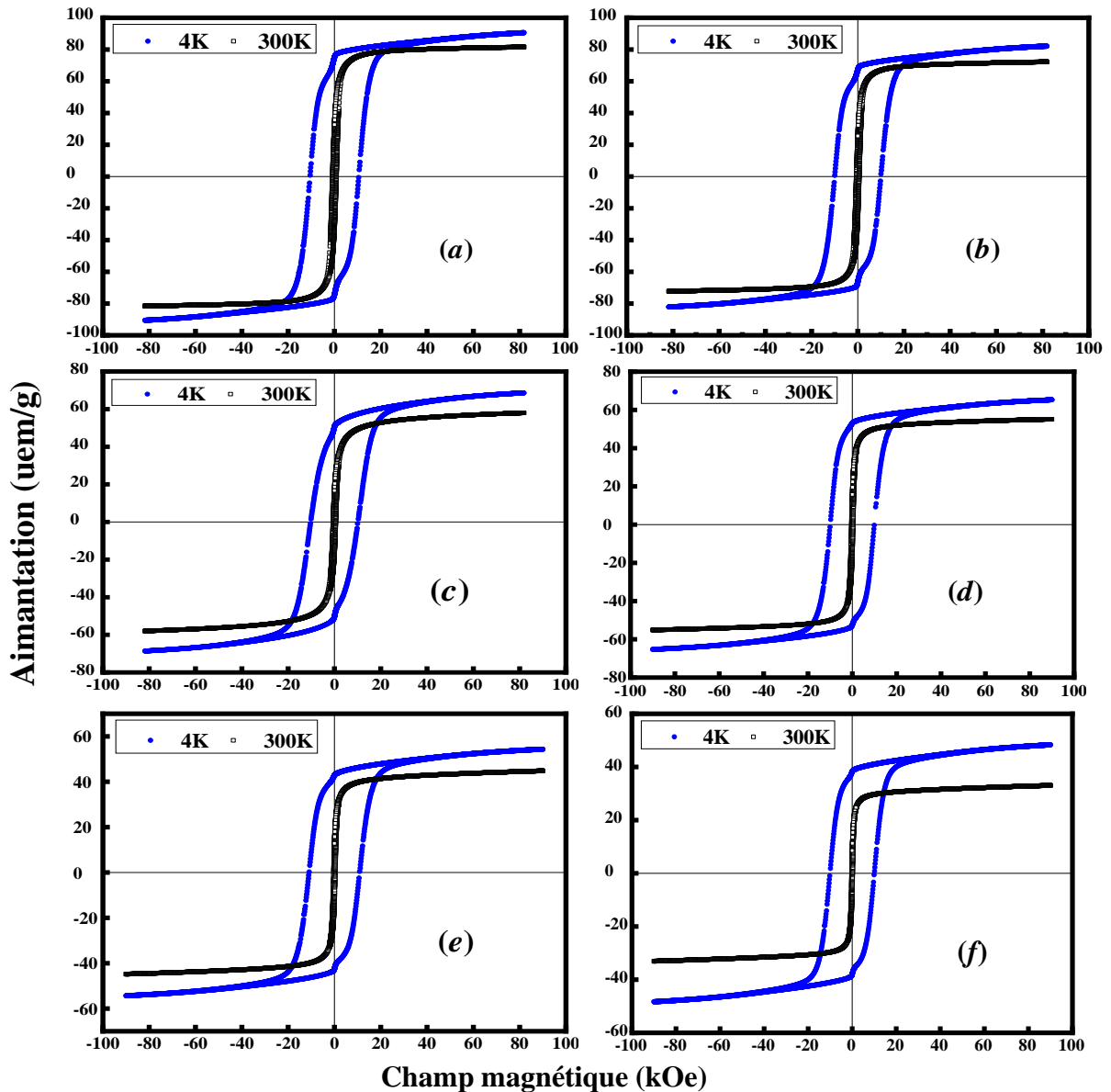


Figure V-10 : Cycles d'hystérésis magnétiques recueillis à 4 (●) et 300K (□) du système $CoAl_xFe_{2-x}O_4$; $x=0$ (a), 0,2 (b), 0,4 (c), 0,6 (d), 0,8 (e) et 1 (f).

III.2. Dépendance de l'aimantation en champ

La **Figure V-10** représente les cycles d'hystérésis, $M(H)$, mesurés à 4 et 300K pour les échantillons $CoAl_xFe_{2-x}O_4$ avec $0 \leq x \leq 1$. Comme on peut le remarquer, les échantillons révèlent un comportement ferrimagnétique et ce pour les deux températures. A 300K, $M(H)$ présentent des cycles fermés qui tendent vers une forme dite type 'S', et ce en raison de caractère magnétique doux du système $CoAl_xFe_{2-x}O_4$, alors qu'à 4K le phénomène d'hystérésis est bien prononcé et les cycles ouverts reflètent la dureté magnétique des échantillons mesurés. A 4K, une transition magnétique est observée aux alentours des faibles champs traduisant un basculement de l'une des composantes magnétiques vers la direction perpendiculaire au champ (*twisted state*). Un tel comportement magnétique a été observé aux basses températures par *Victoria et al.* [188], ils suggèrent que la transition magnétique est due à la rotation rigide des nanoparticules (dit corps-verrouillé).

Des courbes $M(H)$, nous avons déduit les paramètres magnétiques du ferrite CoAl à savoir l'aimantation à saturation M_s , l'aimantation rémanente M_r , le champ coercitif H_C , le moment magnétique expérimental μ^{exp} et le rapport entre l'aimantation à saturation et l'aimantation rémanente M_r/M_s (**Tableau V-4**). Des valeurs obtenues, il en ressort que H_C est réduit par l'insertion de l'Al, et ce à cause de la diminution de la taille des cristallites. En effet, à 4K, $H_C=11,50kOe$ pour l'échantillon non-dopé ($D_{DRX}=43,5nm$) alors que sous l'effet de la substitution par Al, $H_C=10kOe$ pour l'échantillon fortement substitué en Al ($D_{DRX}=21nm$) (**Figure V-11**).

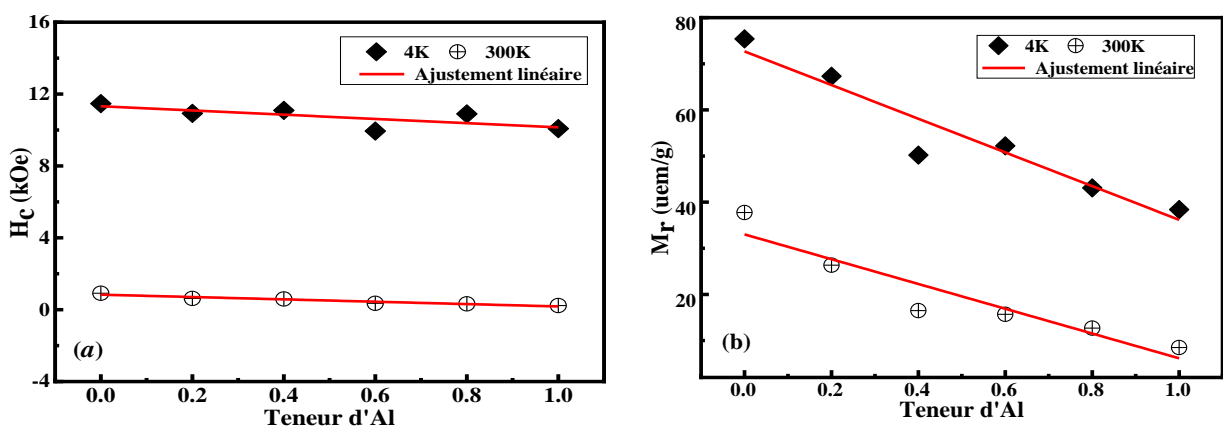


Figure V-11 : Influence de la substitution par Al sur H_C (a), et M_r (b), à 4 et 300K de système ferrite CoAl.

Il est connu qu'une coercivité élevée est une propriété recherchée par les industriels pour des applications aussi bien pour la fabrication des aimants permanents ainsi que pour des dispositifs

d'enregistrement magnétique. Pour $x=0$ et pour des mesures à 300 K, H_C montre une valeur proche du massif, qui diminue progressivement avec la teneur d'Al (**Tableau V-4**). De telles valeurs dévoilent ainsi la nature douce du système ferrite CoAl qui peut être un bon candidat pour des utilisations dans le domaine de l'hyperthermie magnétique [189].

Tableau V-4 : Paramètres magnétiques à savoir M_s , μ^{exp} , M_r , M_r/M_s et H_C déterminés à partir des cycles d'hystérésis collectés à 4 et 300K pour toutes les teneurs en Al.

Paramètre	T_m (K)	Teneur en Al : x					
		0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
M_s (uem/g)	4	90,26	86,60	66,45	61,71	50,71	47,85
	300	81,10	71,18	55,92	53,18	42,30	36,48
μ^{exp} (μ_B)	4	3,80	3,55	2,65	2,40	1,92	1,76
	300	3,41	2,92	2,24	2,07	1,60	1,34
M_r (uem/g)	4	75,40	67,30	50,2	52,9	43,1	38,4
	300	37,75	26,34	16,5	15,7	12,7	8,5
M_r/M_s	4	1	1	0,75	0,86	0,85	0,80
	300	0,46	0,37	0,29	0,29	0,30	0,23
H_C (kOe)	4	11,47	10,9	11,09	0,99	10,89	10,07
	300	0,91	0,6	0,59	0,35	0,32	0,23

Il ressort des courbes $M(H)$, que la saturation des moments magnétiques n'est atteinte que pour un champ magnétique appliqué de 90kOe et ce à cause des effets de surface (*spin-canting*) [163], encore plus visible à 4K (**Figure V-10**). En effet, les moments magnétiques de surface sont désordonnés et il est donc difficile de les aligner selon la direction de champ magnétique appliqué. La valeur déterminée, par le biais de LAS, de M_s (**Equation III.5**), ainsi qu'un ajustement typique sont présentés sur la **Figure V-12**.

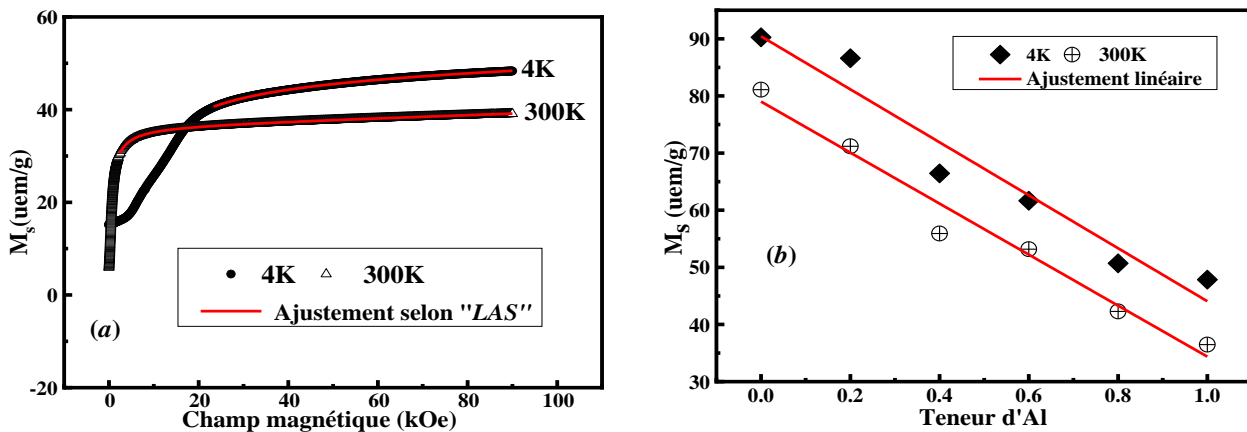


Figure V-12 : Ajustement selon LAS établi sur l'échantillon relatif à $x=1$ (a). Variation de M_s en fonction de la teneur d'Al à 4 et 300K (b).

La réduction de M_s avec x , **Figure V-12 (b)**, est à relier à ; *i*) la diminution de D_{DRX} , *ii*) le réarrangement des ions magnétiques entre les sites (A) et [B] et *iii*) le remplacement de l'ion Fe^{3+} par l'ion diamagnétique Al^{3+} .

A 4K, le rapport M_r/M_s pour $CoAl_xFe_{2-x}O_4$ présente des valeurs proches de 1 alors qu'il indique des valeurs inférieures à 0,5 (à 300K) (**Tableau V-4**). De ces résultats, nous constatons qu'à 4K, l'anisotropie magnétocristalline domine alors qu'à 300K, les nanoparticules magnétiques interagissent via le couplage magnétostatique et ce à cause de l'agitation thermique [190].

IV. Etude Mössbauer

Les spectres Mössbauer enregistrés, à 300K, pour les échantillons $CoAl_xFe_{2-x}O_4$ sont présentés sur la **Figure IV-13**. En analysant ces spectre, on voit bien que plus la teneur en Al devient importante, la forme des spectres est modifiée. Pour ces spectres, l'ajustement est rendu possible en superposant plusieurs composantes magnétiques et paramagnétiques. En effet, le spectre de $CoFe_2O_4$ présenté dans le chapitre précédent, a été ajusté par la superposition deux sextuplets *Zeeman* traduisant deux environnements de fer différents, c'est-à-dire des ions fer dans les sites (A) et [B].

D'après le modèle de *Néel*, ces deux sous-réseaux interagissent antiferromagnétiquement entre eux engendrant ainsi un spectre magnétique (**Figure V-13 (a)**), lorsque la teneur en aluminium varie de 0,2 à 1, nous remarquons que les raies d'absorption deviennent larges ce qui nous conduit à les ajuster convenablement par la superposition de plusieurs sous-spectres. Ainsi, le nombre introduit de sous-spectres passe de trois à six quand x passe de 0,2 à 1. Par exemple, le spectre relatif à $x=1$, a été ajusté par la superposition de quatre sextuplets et deux doublets, (**Figure IV-13 (f)**).

Par ailleurs, comme nous l'avons décrit dans le chapitre I, le ferrite spinelle se caractérise par de sites, le site (A) et le site [B] et le spectre Mössbauer expérimental lui correspondant est la somme de deux sextuplets similaires au cas du ferrite $CoFe_2O_4$ ($x=0$, **Figure V-13 (a)**). Bien que les échantillons $CoAl_xFe_{2-x}O_4$ correspondant à $x \leq 0,2$ présentent une structure spinelle cubique, leurs spectres Mössbauer correspondants font apparaître des sous-spectres, supplémentaires, à ceux représentant les sites (A) et [B]. Une telle situation est expliquée par la perturbation des interactions d'échanges AB et BB due à l'insertion des ions Al^{3+} dans le site [B]. Il est à rappeler que ces interactions dépendent de la nature des ions mis en jeu dans le système $CoAl$, à savoir Fe^{3+} ($5\mu_B$) Co^{2+} ($3\mu_B$) (Al^{3+} ($0\mu_B$)). Rappelons que l'interaction

$Fe^{3+}(A)-O^{2-}-Fe^{3+}[B]$ (i.e., AB) est la plus dominante et que les autres interactions (AA) et [BB] sont faibles voir négligeables, comme il a été reporté dans certaines études [163], [191].

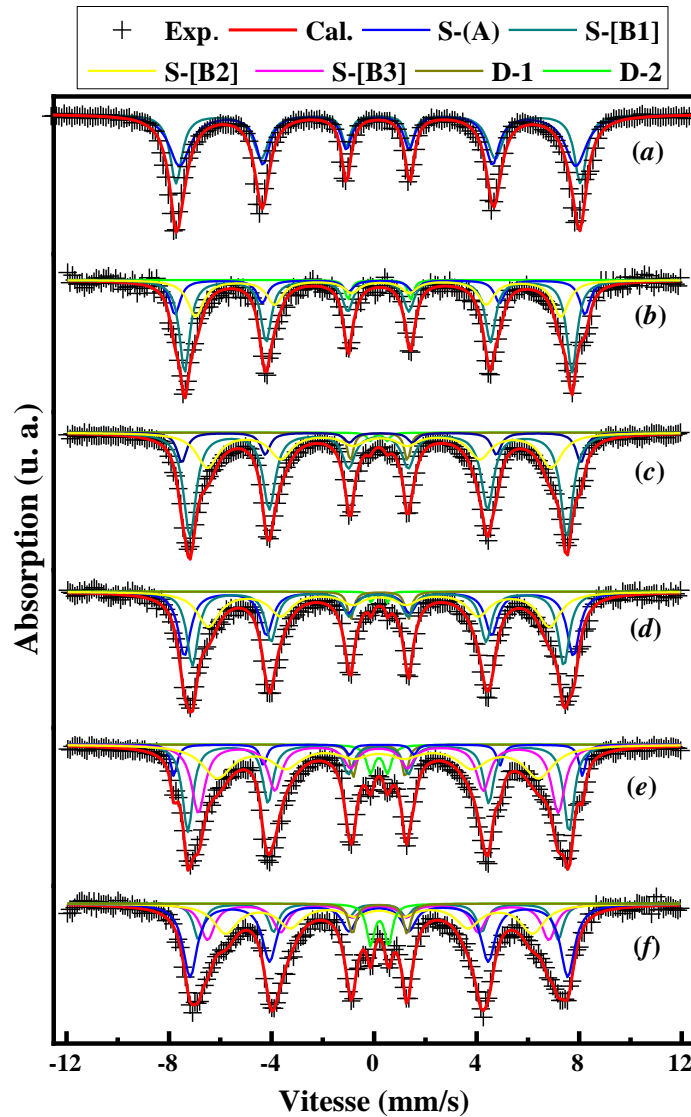


Figure V-13 : Spectres Mössbauer ^{57}Fe de $CoAl_xFe_{2-x}O_4$ enregistrés à 300K ; $x=0$ (a), 0,2 (b), 0,4 (c), 0,6 (d), 0,8 (e) et 1 (f).

Aussi, l'ion $Fe^{3+}(A)$ situé dans le site (A) possède douze ions octaédriques environnants, alors que l'ion $Fe^{3+}[B]$ situé dans le site [B] n'est entouré que par six ions tétraédriques comme plus proches-voisins (**Figure IV-22**). L'interaction d'échange est remarquablement affectée lorsque des ions Co^{2+} ou Al^{3+} occupent l'environnement de Fe^{3+} dans le site [B], alors que ce n'est pas le cas du Fe^{3+} du site (A) vu que le nombre de proches-voisins est relativement élevé. De ce fait, le Fe du site (A) est représenté par un seul sextuplet (S-(A)), tandis que le Fe dans le site [B] peut être représenté par plusieurs sextuplets à savoir (6Fe, S-[B1]), ($m5Fe$, S-[B2]),

Chapitre V : Influence de la substitution des Al^{3+} sur les propriétés de ferrites spinelles de cobalt

($2m4Fe, S-[B3]$), ($3m3Fe, S-[B4]$) et ($4m2Fe, S-[B5]$) et ($5mFe, S-[B6]$) ou m désigne le nombre d'atome de Co ou/et d'Al localisé dans le site (A) [187].

Tableau V-5 : Paramètres hyperfins déduits du calcul des spectres Mössbauer enregistrés à 300K.

x	Composante	A (%)	IS (mm/s)	H_{hyp} (kOe)	ΔE_Q (mm/s)
0	S-(A)	42,5	0,28	473,0	-
	S-[B]	57,5	0,30	490,0	
0,2	S-(A)	49,0	0,27	468,0	-
	S-[B1]	18,5	0,35	495,0	
	S-[B2]	29,5	0,31	441,0	
	D	02,0	0,31	-	
0,4	S-(A)	52,7	0,27	455,8	-
	S-[B1]	11,7	0,37	482,3	
	S-[B2]	31,1	0,33	415,4	
	D-1	01,0	0,28	-	0,33
	D-2	03,5	0,29	-	1,10
0,6	S-(A)	32,9	0,27	448,8	-
	S-[B1]	32,1	0,29	470,0	
	S-[B2]	30,6	0,30	411,9	
	D-1	00,9	0,32	-	0,32
	D-2	03,5	0,32	-	1,13
0,8	S-(A)	28,3	0,27	460,8	-
	S-[B1]	06,4	0,33	493,8	
	S-[B2]	28,7	0,29	435,0	
	S-[B3]	29,9	0,28	388,0	
	D-1	03,4	0,30	-	0,33
	D-2	03,3	0,31	-	1,01
1	S-(A)	12,7	0,26	434,8	-
	S-[B1]	36,1	0,30	456,4	
	S-[B2]	24,3	0,30	370,9	
	S-[B3]	18,0	0,29	412,5	
	D-1	05,2	0,32	-	0,35
	D-2	03,7	0,33	-	1,10

Les poids des doublets paramagnétiques D-1 et D-2 augmentent au fur et à mesure que la teneur en aluminium augmente. Pour le doublet D-2, il n'a pris naissance qu'à partir de $x=0,4$ (cf. **Figure V-13 (c)**), il est certainement entraîné par l'existence d'une fraction ne dépassant pas les 10% des ions ferriques, ces derniers se trouvent isolés dans la matrice et par conséquent ne participe pas à l'ordre magnétique. Des calculs des spectres expérimentaux

(Figure V-13), nous avons regroupé dans le **Tableau V-5** les paramètres hyperfins tels que le poids de chaque sous-spectre, A , le déplacement isomérique, IS , le champ hyperfin, H_{hyp} et la séparation quadrupolaire, ΔQ_E . Des valeurs calculés pour IS , et qui sont comprises entre 0,26 et 0,37mm/s, nous avons conclu que les ions fer présentent un état d'oxydation ($3+$). Quant à l'évolution du champ hyperfin moyen, $\langle H_{hyp} \rangle$, en fonction x , elle affiche une décroissance (Figure V-14). Ce comportement de $\langle H_{hyp} \rangle$ est bien attendu référé à la réduction des ions Fe^{3+} , dans les sites, sous l'action de la substitution [109]. Comme comparaison avec le système ferrite CoMg, le système CoAl présente le même comportement pour ce qui est de l'évolution de $\langle H_{hyp} \rangle$ et ce en raison des caractères diamagnétiques des substituants. Cependant, la substitution par Al impacte fortement les propriétés hyperfines, ce qui est tout à fait attendu car cet effet réduit le taux de Fe^{3+} dans le système CoAl, et donc la diminution de champ hyperfine.

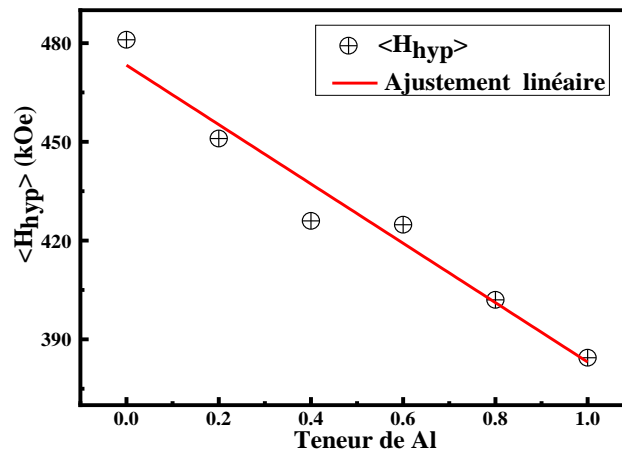


Figure V-14 : Evolution du champ hyperfin moyen, $\langle H_{hyp} \rangle$, en fonction de la teneur en Al.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié des échantillons de ferrite de cobalt substitués de l'aluminium. Ces poudres ont subi au recuit, sous l'air, à 850°C, température déduite des analyses réalisées sur nos échantillons par la technique *ATD-TG*. Les résultats de *DRX* ont permis de conclure sur la structure spinelle de symétrie cubique (*Fd-3m*) pour l'ensemble des échantillons. La taille moyenne des cristallites, déduite de l'analyse des raies les plus intenses, diminue de 43,5 à 21nm lorsque la teneur en Al augmente. Les observations morphologiques établies par les techniques *MET* et *MEB* ont mis en relief l'homogénéité des échantillons étudiés. Aussi, la taille des grains estimée diminue avec la teneur du substituant, valeur concordante avec les résultats *DRX*. De leurs côtés, les analyses *EDS* et microanalyses *X* obtenues, respectivement, par *MET* et *MEB* confirment aussi bien la pureté des échantillons synthétisés que les stœchiométries.

Chapitre V : Influence de la substitution des Al^{3+} sur les propriétés de ferrites spinelles de cobalt

Par ailleurs, les courbes $M(T)$ montre l'existence de l'effet d'interparticules pour tous échantillons, qui a été réduit lorsque la teneur en Al augmente et que la température de blocage, T_B , se trouve plus élevée que 300K, ceci reflète donc le comportement ferrimagnétique de nos échantillons pour le domaine de température 2-300K. Aussi, les cycles d'hystérésis magnétiques collectés à 4 et 300K confirment le comportement ferrimagnétique de nos échantillons. De ces cycles, le comportement dit '*spin canting*' a été révélé dans les cycles mesurés à 4K. Enfin, les ajustements des spectres Mössbauer enregistrés à 300K, nous ont permis de déterminer les paramètres hyperfins. Ainsi, les valeurs du déplacement isomérique, IS , calculées pour l'ensemble des spectres sont comprises entre 0,26 et 0,33mm/s signature d'un comportement ferrique pour les ions de fer. Le champ hyperfin moyen $\langle H_{hyp} \rangle$ diminue en fonction de la teneur en aluminium confirmant ainsi le comportement de l'aimantation à saturation (M_s).

Conclusion générale et perspectives

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse par coprécipitation de nanoparticules magnétiques telles que la magnétite et le ferrite de cobalt, ce dernier a subi par la suite des substitutions par Mg et Al conduisant ainsi à deux séries d'échantillons à savoir $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ et $\text{CoAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ avec x variant de 0 à 1. L'étude a concerné donc leurs propriétés structurales, magnétiques et hyperfines par plusieurs techniques complémentaires telles que les mesures *ATD-TG*, la diffraction des rayons X, les microscopies électroniques en transmission et à balayage, les mesures magnétiques au *VSM* et au *SQUID* ainsi que la technique de spectrométrie Mössbauer en transmission.

De ce fait, nous avons synthétisé toutes les séries d'échantillons par voie de coprécipitation dans un milieu d'hydroxyde de sodium pour lequel le *pH* et la température de réaction ont été fixés respectivement à 12 et 70°C. Les poudres ainsi obtenues ont été analysées dans un premier temps par des méthodes d'analyses thermiques différentielle et thermogravimétrie. Il en ressort que les échantillons substitués présentent une cristallisation à la température de 850°C, celle-ci constitue donc la température de calcination de nos échantillons. Il est à rappeler que ces calcinations ont eu lieu dans un four tubulaire, pendant une durée de 2h, sous l'air. Pour ce qui est de l'oxyde de fer, les phases obtenues ont eu lieu à différentes températures de recuit et sont présentées ci-après.

La caractérisation, de l'oxyde de fer brut, par la diffraction des rayons X a mis en évidence la formation de la phase magnétite dont le recuit à 250 et 850°C a conduit par conséquence à deux oxydations correspondantes respectivement à la maghémite et l'hématite.

Pour ce qui du ferrite de cobalt brut, les spectres de diffraction *RX* réalisés sur l'échantillon recuit à 850°C favorise la formation de la structure spinelle, qui représente une symétrie cubique à faces centrés et de groupe d'espace *Fd-3m*. Il en est de même pour le Co-ferrite substitué par les ions Mg^{2+} et Al^{3+} . Les paramètres structuraux déduits suit aux analyses des spectres expérimentaux sont bien influencés par les substituants ainsi que leurs teneurs. Le paramètre de maille représente une valeur maximale pour l'échantillon relatif à $x=1$ de Mg^{2+} , tandis qu'il indique, pour la même teneur, une valeur minimale lors de la substitution par l'élément Al. Aussi, la taille des cristallites calculée par la formule de *Scherrer* après affinement des spectres *RX* par la méthode *Rietveld* affiche une augmentation de 8 à 70nm pour l'oxyde de fer, alors que les échantillons substitués, elle décroît. Les observations par microscopies électronique en transmission et à balayage couplées ont permis de conclure que :

- Les poudres de ferrite possèdent des formes variées, par exemple sphériques pour la maghémite et irrégulière pour l'hématite et agglomérées aussi bien pour les deux phases d'oxyde de fer que le Co-ferrite substitué par Mg^{2+} et Al^{3+} .
- L'homogénéité chimique des échantillons a été confirmée à l'aide de l'analyse *EDS* confirmant également les stœchiométries nominales notamment pour Co-ferrite non-substitué et substitué par Mg^{2+} et Al^{3+} . De son côté, la diffraction électronique réalisée sur quelques échantillons affirme bien la structure cristallographique des nanoparticules ferrites. Les tailles moyennes des grains déduites des images *MET* sont remarquablement supérieures à celles abouties par *DRX* pour tous les échantillons à l'exception le cas de maghémite.

Côté magnétisme, les propriétés magnétiques des nanoparticules synthétisées ont été corrélées avec leurs propriétés structurales et morphologiques.

- i) Les poudres de magnétite et maghémite présentent un caractère superparamagnétique en dessus de T_B , déterminée respectivement égale à 210 et 240K. Pour sa part, la phase hématite montre une transition dite transition de *Morin* à $T_M=230K$. En revanche le superparamagnétisme n'a pas été révélé par le ferrite de cobalt calciné à 850°C, cet échantillon possède une T_B élevée que 400K révélant également des effets d'interparticules et d'interaction dite *finite-size*. Il ressort de la variation thermique de l'aimantation que ces effets sont réduits par l'introduction des éléments diamagnétiques (Mg^{2+} et Al^{3+}). Aussi, nous avons remarqué que la température de blocage, T_B , diminue avec la teneur du substituant à une valeur de 220K pour l'échantillon relatif à $x=1$ en Mg^{2+} ($MgFe_2O_4$) et légèrement supérieur à 300K pour le cas de l'échantillon substitué par Al^{3+} . Ceci est lié principalement à l'effet de la distribution des cations entre les sites (A) et [B] du ferrite spinelle, de la taille et la forme des particules ainsi que du champ magnétique appliqué.
- ii) Les mesures magnétiques, $M(H)$, réalisées sur les phases magnétite et maghémite montrent que ces deux phases présentent des propriétés magnétiques fortement similaires et ce pour les différentes températures de mesure (T_m) 1,8, 100, 220 et 300K, ce qui est à relier à leurs structures et aux comportements microstructuraux très semblables. A 300K, l'aimantation à saturation (M_s) de la magnétite (59,86uem/g) est légèrement supérieure à celle de la maghémite (60,70uem/g) et le champ coercitif de ces deux échantillons sont très proches de zéro signe d'un comportement superparamagnétique à cette température. Les courbes magnétiques

$M(H)$ de l'oxyde hématite mettent en évidence un comportement ferromagnétique faible à $T_m=240$ et 300K alors que ceux collectés à 1,8 et 240K indiquent un comportement antiferromagnétisme, un résultat qui s'accord bien avec le ceux déduits des courbes $M(T)$. Un comportement ferrimagnétique important a été observé dans le ferrite cobalt non-substitué, calciné à 850°C, où une valeur élevée de M_s a été mesurée et ce en comparaison avec celles déjà déduites pour les phases magnétite et maghémite et qui atteint 84 et 68uem/g pour T_m 5 et 300K, respectivement. Cette différence est due au taux important de cristallinité du Co-ferrite. La substitution de ce ferrite par Mg^{2+} engendre des cycles d'hystérésis reflétant un comportement singulier dit *wasp-waist* pour toutes les teneurs de substituant allant de 0,2 et 0,8. Par ailleurs, la substitution de Co-ferrite par Al^{3+} montre induit des différences notable sur variation des courbes $M(H)$ expliqué par la rotation des objets rigides et ce conformément à la littérature. Une telle différence se voit nettement dans les cycles mesurés à 4K. Pour les cycles mesurés à la température ambiante, ils se présentent sous forme d'un 'S' montrant une bonne saturation. Etant donné que Mg^{2+} et Al^{3+} sont diamagnétiques qui substituent respectivement Co^{2+} et Fe^{3+} , la substitution par ces ions conduit à la dilution des paramètres magnétiques dont nous citons entre autres l'aimantation à saturation, M_s . Cependant, nous avons abouti à une valeur de coercivité maximale de 4000Oe, à 5K, pour l'échantillon $Co_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$ ayant une taille moyenne de 25nm.

Les spectres Mössbauer enregistrés à 300K de la magnétite et maghémite représentent des spectres de relaxation superparamagnétique, leurs ajustements est rendu possible par une distribution de champ hyperfin et ce en raison de la faible taille des nanoparticules (8nm). Au contraire, pour la phase hématite, obtenue par oxydation de magnétite, les raies d'absorption bien prononcées ce qui est expliqué par la bonne cristallinité de la phase et aussi par la taille des nanoparticules qui cette fois est de 70nm. De plus, les calculs réalisés sur les spectres mesurés aux basses températures sur cette dernière phase ont permis de mettre en évidence le caractère antiferromagnétique du matériaux et ce à travers les valeurs des paramètres hyperfins. Par ailleurs, le spectre Mössbauer du Co-ferrite mesuré à 300K a été reproduit par la superposition de sous-spectres reflétant l'occupation des sites (A) et [B] par les ions de fer. La substitution par l'ion Mg^{2+} a bien affecté les propriétés hyperfines des échantillons mesurés en particulier le champ hyperfin de chaque site. Nous avons remarqué un changement dans la forme des spectres au fur et mesure que la teneur de Mg^{2+} augmente, ainsi qu'une relaxation

superparamagnétique a été observée pour l'échantillon Mg-ferrite ($x=1$). Il est à souligner que tous les spectres sont ceux de phases pures à l'exception du spectre relatif à l'échantillon avec $x=1$ qui présente des traces de l'hématite représentant 3% du spectre total. Au vu de son poids, cette impureté n'avait aucun effet sur les propriétés magnétiques de l'échantillon. Les spectres Mössbauer, enregistrés aux basses températures 6 et 80K sur les deux échantillons relatifs à $x=0$ et 1, ont été ajustés par trois sextuplets que nous a expliqué par les effets d'interaction de super-échange qui a fait à ce que les ions de fer occupent aussi bien le site (A) et deux sites [B1] et [B2]. De son côté, la substitution par Al^{3+} a révélé une forte influence sur les propriétés hyperfines du Co-ferrite car dans cette situation Al remplace le fer d'où la diminution de l'intensité des interactions d'échange et donc du champ hyperfin moyen. La valeur du déplacement isomérique renseigne sur la présence uniquement des ions Fe^{3+} dans tous les échantillons étudiés dans le cadre de ce travail.

Au vu des résultats obtenus dans ce travail, nous envisageons d'approfondir l'étude ainsi réalisée par des mesures de débit d'absorption spécifique (SAR), du pouvoir intrinsèque de perte (ILP) et la production de ferrofluide et ce dans le but de conclure sur l'utilisation de ces nanoparticules en particulier les phase Fe_3O_4 , $\gamma-Fe_2O_3$, $CoFe_2O_4$, $Co_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$ et $MgFe_2O_4$ pour des applications dans le domaine d'hyperthermie magnétique. Etant donné que nous avons pu maîtriser à la fois la synthèse, la taille des nanoparticules et optimiser les paramètres qui gouvernent leurs comportement magnétique, nous confirmons que nos échantillons sont de bon candidats pour le traitement des cellules cancéreuses par hyperthermie magnétique.

Ensuite, nous comptons synthétiser d'autres échantillons tout en manipulant aussi bien la teneur du substituant, la morphologie et la taille des nanoparticules afin de contrôler la température de Curie. L'objectif est d'arriver à déplacer la température de Curie vers la température ambiante et d'étudier les propriétés magnéto-caloriques de nos échantillons pour des applications dans le domaine de la réfrigération magnétique. Rappelons que notre équipe à une grande expérience dans ce domaine et deux thèses de doctorat ont été présentées dans cette thématique [192], [193].

Références

- [1] W.G. Kreyling, M. Semmler-Behnke, Q. Chaudhry, *Nano Today*, 5, 2010, pp. 165–168.
- [2] G. Baldi, D. Bonacchi, C. Innocenti, G. Lorenzi, C. Sangregorio, *J. Magn. Magn. Mater.*, 311, 2007, pp. 10–16.
- [3] D. Peddis, M.V. Mansilla, S. Morup, C. Cannas, A. Musinu, G. Piccaluga, F. D’Orazio, F. Lucari, D. Fiorani, *J. Phys. Chem. B*, 112, 2008, pp. 8507–8513.
- [4] F.R. Mariosi, J. Venturini, A.C. Viegas, C.P. Bergmann, *Ceram. Int.*, 46, 2020, pp. 2772–2779.
- [5] B. Rabi, A. Essoumhi, M. Sajieddine, J.M. Greneche, E.K. Hlil, A. Razouk, M.A. Valente, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, 126, 2020, pp. 1–11.
- [6] A. Ahmad, H. Bae, C. Kim, I. Rhee, *J. Korean Phys. Soc.*, 74, 2019, pp. 1151–1159.
- [7] V.A. Pandit, G.R. Repe, J.D. Bhamre, N.D. Chaudhari, *J. Phys. Conf. Ser.*, 1644, 2020, pp. 1–8.
- [8] M.S. Islam, J. Kurawaki, Y. Kusumoto, M. Abdulla-Al-Mamun, M.Z. Bin Mukhlis, *J. Sci. Res.*, 4, 2011, p. 99-107.
- [9] B. Peoples *et al.*, *J. Nanoparticle Res.*, 16, 2014, pp. 1–10.
- [10] Y. Cao, H. Qin, X. Niu, D. Jia, *Ceram. Int.*, 42, 2016, pp. 10697–10703.
- [11] L. Ajroudi, N. Mliki, L. Bessais, V. Madigou, S. Villain, C. Leroux, *Mater. Res. Bull.*, 59, 2014, pp. 49–58.
- [12] Q. Lin, Y. He, J. Lin, F. Yang, L. Wang, J. Dong, *J. Magn. Magn. Mater.*, 469, 2019, pp. 89–94.
- [13] R. Masrour, M. Hamedoun, A. Benyoussef, *Chem. Phys. Lett.*, 513, 2011, pp. 280–284.
- [14] L. Wang, Q. Quan, L. Zhang, X. Hu, S. Rehman, Q. Jiang, J. Du, Z. Zhong, *J. Appl. Phys.*, 123, 2018, pp. 0–8.
- [15] H. Le-Trong, *Thèse de doctorat*, Université de Toulouse II, 2009, France.
- [16] D.S. Mathew, R. S. Juang, *Chem. Eng. J.*, 129, 2007, pp. 51–65.
- [17] A. Hajalilou, S.A. Mazlan, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, 122, 2016, pp. 680–695.
- [18] G. Herzer, *Acta Mater.*, 61, 2013, pp. 718–734.
- [19] K.A. Mangai, K.T. Selvi, M. Priya, *J. Supercond. Nov. Magn.*, 33, 2020, pp. 713–720.
- [20] G. W. Fernando, *Handb. Met. Phys.*, 4, 2008, pp. 89–110.
- [21] K. Xu, D. K. Schreiber, Y. Li, B. R. Johnson, J. McCloy, *AIP Adv.*, 7, 2017, pp. 056806–056812.
- [22] D. Peddis, *Magn. Nanoparticle Assem.*, 2014, pp. 159–198.
- [23] V.V. Jadhav, S.D. Shirsat, U.B. Tumberphale, R.S. Mane, *Micro and Nano Technologies*, 2020, pp. 35-50.
- [24] A. Ghasemi, A. Hossienpour, A. Morisako, A. Saatchi, M. Salehi, *J. Magn. Magn. Mater.*, 302, 2006, pp. 429–435.
- [25] T. Koutzarova, S. Kolev, C. Ghelev, K. Grigorov, I. Nedkov, *Springer Proc. Phys.*, 122, 2009, pp. 183–203.
- [26] A. Baykal, I. A. Auwal, S. Güner, H. Sözeri, *J. Magn. Magn. Mater.*, 430, 2017, pp. 29–35.
- [27] A. Haq, M. Anis-Ur-Rehman, *Phys. B Condens. Matter*, 407, 2012, pp. 822–826.
- [28] G. Asghar, M. Anis-Ur-Rehman, *J. Alloys Compd.*, 526, 2012, pp. 85-90
- [29] H. Xu, H. Yang, W. Xu, S. Feng, *J. Mater. Process. Technol.*, 197, 2008, pp. 296–300.
- [30] O.D. Dastjerdi, H. Shokrollahi, H. Yang, *Ceram. Int.*, 2019, pp. 1–15.
- [31] W.H. Bragg, *Philos. Mag. Ser.*, 6176, 1015, pp. 305–315.
- [32] Z. Shi, Y. Zeng, X. Chen, F. Zhou, L. Zheng, G. Wang, J. Gao, Y. Ma, L. Zheng, B. Fu, R. Yu, *J. Magn. Magn. Mater.*, 498, 2020, pp. 166222-9.
- [33] S. Fayazzadeh, M. Khodaei, M. Arani, S. R. Mahdavi, T. Nizamov, A. Majouga, *J. Supercond. Nov. Magn.*, 33, 2020, pp. 2227–2233.

- [34] Y.Q. Chu, Z.W. Fu, Q.Z. Qin, *Electrochim. Acta*, 49, 2004, pp. 4915–4921.
- [35] K.K. Kefeni, T.A. M. Msagati, B.B. Mamba, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, 215, 2017, pp. 37–55.
- [36] I.C. Nlebedim, J.E. Snyder, A.J. Moses, D.C. Jiles, *J. Magn. Magn. Mater.*, 322, 2010, pp. 3938–3942.
- [37] M. Satalkar, S.N. Kane, M. Kumaresavanji, J.P. Araujo, *Mater. Res. Bull.*, 91, 2017, pp. 14–21.
- [38] S.M. Patange, S.E. Shirsath, S.S. Jadhav, K.M. Jadhav, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, 209, 2012, pp. 347–352.
- [39] S.B. Somvanshi, M.V. Khedkar, P.B. Kharat, K.M. Jadhav, *Ceram. Int.*, 46, 2020, pp. 8640–8650.
- [40] Z. Szotek, W.M. Temmerman, D. Ködderitzsch, A. Svane, L. Petit, H. Winter, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 74, 2006, pp. 1–12.
- [41] A.A. El-Fadl, A.M. Hassan, M.H. Mahmoud, T. Tatarchuk, I.P. Yaremiy, A.M. Gismelssed, M.A. Ahmed, *J. Magn. Magn. Mater.*, 471, 2019, pp. 192–199.
- [42] N.C. Sena, T.J. Castro, V.K. Garg, A.C. Oliveira, P.C. Morais, S.W. daSilva, *Ceram. Int.*, 43, 2017, pp. 4042–4047.
- [43] S.P. Yadav, S.S. Shinde, P. Bhatt, S.S. Meena, K.Y. Rajpure, *J. Alloys Compd.* 646, 2015, pp. 550–556.
- [44] W.L. Roth, *J. Phys.*, 25, 1964, pp. 507–515.
- [45] D. Scheerlinck, S. Hautecler, *Phys. Status Solidi*, 73, 1976, pp. 223–228.
- [46] M. Satalkar, S.N. Kane, S. Raghuvanshi, *AIP Conf. Proc.*, 1953, 2018, pp. 1–5.
- [47] J.S. Smart, *Am. J. Phys.*, 23, 1955, pp. 356–370.
- [48] A. Kákay, L.K. Varga, *J. Appl. Phys.*, 97, 2005, pp. 1–5.
- [49] A.G. Kolhatkar, A.C. Jamison, D. Litvinov, R.C. Willson, T.R. Lee, *Inter. J. Molec. Sci.* 14, 2013, 15977-16009.
- [50] J. Tuček, R. Zboril, D. Petridis, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 6, 2006, pp. 926–947.
- [51] B. Aslibeiki, G. Varvaro, D. Peddis, P. Kameli, *J. Magn. Magn. Mater.*, 422, 2017, pp. 7–12.
- [52] M. Mahmoudi, S. Sant, B. Wang, S. Laurent, T. Sen, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 63, 2011, pp. 24–46.
- [53] Z. Vaseghi, A. Nematollahzadeh, *Nanomater.*, Chap., 2021, pp. 23–82.
- [54] J.S. Lee, C.S. Lee, S.T. Oh, J.G. Kim, *Scr. Mater.*, 44, 2001, pp. 2023–2026.
- [55] M.A. Cobos, P. de-la-Presa, I. Llorente, A. García-Escorial, A. Hernando, J.A. Jiménez, *J. Alloys Compd.*, 849, 2020, pp. 156353-10.
- [56] V. Mahdikhah, A. Ataie, A. Babaei, S. Sheibani, C.W.O. Yang, S.K. Abkenar, *J. Phys. Chem. Solids*, 134, 2019, pp. 286–294.
- [57] Z. Zhang, G. Yao, X. Zhang, J. Ma, H. Lin, *Ceram. Int.*, 41, 2015, pp. 4523–4530.
- [58] T.F. Marinca, I. Chicinaş, O. Isnard, *Ceram. Int.*, 39, 2013, pp. 4179–4186.
- [59] S.J. Mezher, K.J. Kadhim, O.M. Abdulmunem, M.K. Mejbek, *Vacuum*, 173, 2020, p. 109114-11.
- [60] S. Kohli, P.R. McCurdy, D.C. Johnson, J. Das, A.L. Prieto, C.D. Rithner, E.R. Fisher, *J. Phys. Chem. C*, 114, 2010, pp. 19557–19561.
- [61] M.M. Baig, M.A. Yousuf, P.O. Agboola, M.A. Khan, I. Shakir, M.F. Warsi, *Ceram. Int.*, 45, 2019, pp. 12682–12690.
- [62] P. Dolcet, *Inorg. Chem. Front.*, 6, 2019, pp. 1527–1534.
- [63] S. Nasrin, F.U.Z. Chowdhury, S.M. Hoque, *J. Magn. Magn. Mater.*, 479, 2019, pp. 126–134.
- [64] O.M. Lemine K. Omri, B. Zhang, L. El Mira, M. Sajieddine, A. Alyamani, M. Bououdina, *Superlattices Microstruct.*, 52, 2012, pp. 793–799.

- [65] H. Cui, Y. Liu, W. Ren, *Adv. Powder Technol.*, 24, 2013, pp. 93–97.
- [66] T. Dippong, I.G. Deac, O. Cadar, E.A. Levei, I. Petean, *Mater. Charact.*, 163, 2020, p. 110248-11.
- [67] A. Sutka, G. Mezinskis, *Front. Mater. Sci.*, 6, 2012, pp. 128–141.
- [68] B.G. Toksha, S.E. Shirsath, S.M. Patange, K.M. Jadhav, *Solid State Commun.*, vol. 147, 2008, pp. 479–483.
- [69] V.R. Bhagwat, A.V. Humbe, S.D. More, K.M. Jadhav, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, 248, 2019, pp. 114388-5.
- [70] M.A. Yousuf, S. Jabeen, M.N. Shahi, M.A. Khan, I. Shakir, M.F. Warsi, *Results Phys.*, 16, 2020, pp. 102973-6.
- [71] K. Pubby, K.V. Babu, S.B. Narang, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, 255, 2020, pp. 114513-12.
- [72] D. Tomar, P. Jeevanandam, *J. Alloys Compd.*, 843, 2020, p. 155815-17.
- [73] J. Xu, H. Yang, W. Fu, K. Du, Y. Sui, J. Chen, Y. Zeng, M. Li, G. Zou, *J. Magn. Magn. Mater.*, 309, 2007, pp. 307–311.
- [74] S. Sun, H. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 2002, pp. 8204–8205.
- [75] G.L.S Sun, H. Zeng, D.B. Robinson, S. Raoux, P.M. Rice, S.X. Wang, “*J. Am. Chem. Soc.*”, 126, 2004, pp. 273–279.
- [76] Z. Li, H. Chen, H. Bao, M. Gao, *Chem. Mater.*, 16, 2004, pp. 1391–1393.
- [77] L. Shen, Y. Qiao, Y. Guo, S. Meng, G. Yang, M. Wu, J. Zhao, *Ceram. Int.*, 40, 2014, pp. 1519–1524.
- [78] D. Zhang, *Crystal growth & design*, 7, 2007, pp. 7–9.
- [79] Y.Y. Zheng, X.B. Wang, L. Shang, C.R. Li, C. Cui, W.J. Dong, W.H. Tang, B.Y. Chen, *Mater. Charact.*, 61, 2010, pp. 489–492.
- [80] X. Zhou, Y. Shi, L. Ren, S. Bao, Y. Han, S. Wu, H. Zhang, L. Zhong, Q. Zhang, *J. Solid State Chem.*, 196, 2012, pp. 138–144.
- [81] S. Sabale, P. Kandesar, V. Jadhav, R. Komorek, R.K. Motkuri, X.Y. Yu, *Biomater. Sci.*, 5, 2017, pp. 2212–2225.
- [82] R. Valenzuela, M. Cecili, F. Carolin. P. Jaime, B. Nelson, D.S.K. Sharma, M. Knobel, J. Freer, *J. Alloys Compd.*, 488, 2009, pp. 227–231.
- [83] F. Yazdani, M. Seddigh, *Mater. Chem. Phys.*, 184, 2016, pp. 318–323.
- [84] M.M. Can, M. Coşkun, T. Firat, *J. Alloys Compd.*, 542, 2012, pp. 241–247.
- [85] F. Huixia, C. Baiyi, Z. Deyi, Z. Jianqiang, T. Lin, *J. Magn. Magn. Mater.*, 356, 2014, pp. 68–72.
- [86] G.A. El-Shobaky, A.M. Turkey, N.Y. Mostafa, S.K. Mohamed, *J. Alloys Compd.*, 493, 2010, pp. 415–422.
- [87] Y. Qu, H. Yang, N. Yang, Y. Fan, H. Zhu, G. Zou, *Mater. Lett.*, vol. 60, 2006, pp. 3548–3552.
- [88] M.M. El-Okr, M.A. Salem, M.S. Salim, R.M. El-Okr, M. Ashoush, H.M. Talaat, *J. Magn. Magn. Mater.*, 323, 2011, pp. 920–926.
- [89] A. Virden, S. Wells, K. O’Grady, *J. Magn. Magn. Mater.*, 316, 2007, pp. 768–771.
- [90] S.B. Waje, M. Hashim, W.D.W. Yusoff, Z. Abbas, *Appl. Surf. Sci.*, 256, 2010, pp. 3122–3127.
- [91] R.S. Yadav, J. Havlica, J. Masilko, L. Kalina, J. Wasserbauer, M. Hajdúchová, V. Enev, I. Kuřitka, Z. Kožáková, *J. Magn. Magn. Mater.*, 399, 2016, pp. 109–117.
- [92] R. Safi, A. Ghasemi, R. Shoja-Razavi, E. Ghasemi, T. Sodaee, *Ceram. Int.*, vol. 42, 2016, pp. 6375–6382.
- [93] R. Safi, A. Ghasemi, R. Shoja-Razavi, M. Tavousi, *J. Magn. Magn. Mater.*, 396, 2015, pp. 288-294.
- [94] M. Chithra, C.N. Anumol, B. Sahu, S.C. Sahoo, *J. Magn. Magn. Mater.*, 401, 2016, pp.

- 1–8.
- [95] A.L. Kozlovskiy, A.E. Ermekova, I.V. Korolkov, D. Chudoba, M. Jazdzewska, K.Ludzik, A. Nazarova, B. Marciniak, R. Kontek, A.E. Shumskaya, M.V. Zdorovets, *Vacuum*, 163, 2019, pp. 236–247.
- [96] G. Chandra, R.C. Srivastava, V.R. Reddy, H.M. Agrawal, *J. Magn. Magn. Mater.*, 427, 2017, pp. 225–229.
- [97] S. Das, C. Manoharan, M. Venkateshwarlu, P. Dhamodharan, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 30, 2019, pp. 19880–19893.
- [98] P. Roy, S.M. Hoque, S.I. Liba, S. Choudhury, *AIP Adv.*, 8, 2018, pp. 105124–11.
- [99] A. Hussain, A. Naeem, G. Bai, M. Yan, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 29, 2018, pp. 20783–20789.
- [100] D.D. Andhare, S.R. Patade, J.S. Kounsalye, K.M. Jadhav, *Phys. B Condens. Matter*, 583, 2020, pp. 412051–6.
- [101] E.R. Kumar, A.S. Kamzin, K. Janani, *J. Magn. Magn. Mater.*, 417, 2016, pp. 122–129.
- [102] K.M. Batoo, D. Salah, G. Kumar, A. Kumar, M. Singh, M.A. El-sadek, F.A. Mir, A. Imran, D.A. Jameel, *J. Magn. Magn. Mater.*, 411, 2016, pp. 91–97.
- [103] J. Balavijayalakshmi, N. Suriyanarayanan, R. Jayaprakash, *Mater. Lett.*, 81, 2012, pp. 52–54.
- [104] H.S. Mund B.L. Ahuja, *Mater. Res. Bull.*, 85, 2017, pp. 228–233.
- [105] W.B. Dlamini, J.Z. Msomi, T. Moyo, *J. Magn. Magn. Mater.*, 373, 2015, pp. 78–82.
- [106] M.A. Ahmed, A.A. EL-Khawlani, *J. Magn. Magn. Mater.*, 321, 2009, pp. 1959–1963.
- [107] X. Wu, Z. Ding, N. Song, L. Li, W. Wang, *Ceram. Int.*, 42, 2016, pp. 4246–4255.
- [108] K.K. Kefeni, B.B. Mamba, *Sustain. Mater. Technol.*, 23, 2020, pp. e00140–18.
- [109] D.N. Dipesh, L. Wang, H. Adhikari, J. Alam, S.R. Mishra, *J. Alloys Compd.*, 688, 2016, pp. 413–421.
- [110] R. Pandit, K.K. Sharma, P. Kaur, R.K. Kotnala, J. Shah, R. Kumar, *J. Phys. Chem. Solids*, 75, 2014, pp. 558–569.
- [111] S. Briceño, W.B. Escamilla, P. Silva, G.E. Delgado, E. Plaza, J. Palacios, E. Cañizales, *J. Magn. Magn. Mater.*, 324, 2012, pp. 2926–2931.
- [112] L.B. Mccusker, R.B.V. Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi, *J. Appl. Crystallogr.*, 32, 1999, pp. 36–50.
- [113] H.M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, 2, 1969, pp. 65–71.
- [114] B.H. Toby, *Powder Diffr.*, 21, 2006, pp. 67–70.
- [115] S. Bid, S.K. Pradhan, *Mater. Chem. Phys.*, 84, 2004, pp. 291–301.
- [116] L. DeBroglie, p. 109, 2004, <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00006807>.
- [117] S. Foner, *Rev. Sci. Instrum.*, 27, 1956, p. 548 (2).
- [118] C. Ryu, P.W. Blackburn, A.A. Blinova, M.G. Boshier, *Phys. Rev. Lett.*, 111, 2013, pp. 1–5.
- [119] R.L. Mössbauer, *Zeitschrift für Phys.*, 151, 1958, pp. 124–143.
- [120] F. Appert, *Thèse de doctorat*, Université Rouen-Normandie, 2017, France.
- [121] J. M. Greneche, <http://www.sciencefrance.com>.
- [122] R.A. Brand, “NORMOS Programs” *Angewandte Physik*, Universität Duisburg, 1987.
- [123] P.S. Aghav, V.N. Dhage, M.L. Mane, D.R. Shengule, R.G. Dorik, K.M. Jadhav, *Phys. B Condens. Matter*, 406, 2011, pp. 4350–4354.
- [124] S.I. Hussein, A.S. Elkady, M.M. Rashad, A.G. Mostafa, R.M. Megahid, *J. Magn. Magn. Mater.*, 379, 2015, pp. 9–15.
- [125] E. Agouriane, B. Rabi, A. Essoumhi, A. Razouk, M. Sahlaoui, B.F.O. Costa, M. Sajjeddine, *J. Mater. Environ. Sci.*, 7, 2016, pp. 4116–4120.
- [126] M.D. Carvalho, F. Henriques, L.P. Ferreira, M. Godinho, M.M. Cruz, *J. Solid State Chem.*, 201, 2013, pp. 144–152.

- [127] Z. Dai, W. Wen, Z. Guo, X.Z. Song, K. Zheng, X. Xu, X. Qi, Z. Tan., *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, 195, 2020, p. 111274 (9).
- [128] A. Jafari, S.F. Shayesteh, M. Salouti, K. Boustani, *J. Magn. Magn. Mater.*, 379, 2015, pp. 305–312.
- [129] S. Xu, A.H. Habib, S.H. Gee, Y.K. Hong, M.E. McHenry, *J. Appl. Phys.*, 117, 2015, 17A315 (5).
- [130] S.M. Yusuf, J.M. DeTeresa, M.D. Mukadam, J. Kohlbrecher, M.R. Ibarra, J. Arbiol, *Phys. Rev. B*, 74, 2006, pp. 1–11.
- [131] V. Uvarov, I. Popov, *Mater. Charact.*, 58, 2007, pp. 883–891.
- [132] A.B. Kadam, V.K. Mande, S.B. Kadam, R.H. Kadam, S.E. Shirsath, R.B. Borade, *J. Alloys Compd.*, 840, 2020, pp. 155669 (12).
- [133] L. Lutterotti, P. Scardi, *J. Appl. Crystallogr.*, 23, 1990, pp. 246–252.
- [134] M. Amir, H. Gungunes, A. Baykal, M. A. Almessiere, H. Sözeri, I. Ercan, M. Sertkol S. Asiri, A. Manikandan, *J. Supercond. Nov. Magn.*, 31, 2018, pp. 3347–3356.
- [135] L. Chen, X. Yang, J. Chen, J. Liu, H. Wu, H. Zhan, C. Liang, M. Wu, *Inorg. Chem.*, 49, 2010, pp. 8411–8420.
- [136] J. Jacob, M. Abdul-Khadar, *J. Magn. Magn. Mater.*, 322, 2010, pp. 614–621.
- [137] G. Muscas, G. Concas, S. Laureti, A.M. Testa, R. Mathieu, J.A. DeToro, C. Cannas, A. Musinu, M.A. Novak, C. Sangregorio, S.S. Leei, D. Peddis, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20, 2018, pp. 28634–28643.
- [138] J. Chatterjee, Y. Haik, C.J. Chen, *J. Magn. Magn. Mater.*, 257, 2003, pp. 113–118.
- [139] A. Nairan, M. Khan, U. Khan, M. Iqbal, S. Riaz, and S. Naseem, *Nanomaterials*, 6, 2016, pp. 73–86.
- [140] R.D. Zysler, D. Fiorani, A.M. Testa, M. Godinho, E. Agostinelli, L. Suber, *J. Magn. Magn. Mater.*, 272–276, 2004, pp. 1575–1576.
- [141] L. Suber, P. Imperatori, A. Mari, G. Marchegiani, M.V. Mansilla, D. Fiorani, W.R. Plunkett, D. Rinaldi, C. Cannas, G. Ennas, D. Peddis, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 2010, pp. 6984–6989.
- [142] N. Amin, S. Araj, *Phys. Rev. B*, 35, 1987, pp. 4810–4811.
- [143] R.D. Zysler, D. Fiorani, A.M. Testa, L. Suber, E. Agostinelli, M. Godinho, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 68, 2003, pp. 1–4.
- [144] Ö. Özdemir, D.J. Dunlop, T.S. Berquó, *Geochemistry, Geophys. Geosystems*, 9, 2008, pp. 1–12.
- [145] M. Tadic, M. Panjan, V. Damnjanovic, I. Milosevic, *Appl. Surf. Sci.*, 320, 2014, pp. 183–187.
- [146] N. Pattanayak, A. Bhattacharyya, S. Chakravarty, and A. Bajpai, *J. Phys. Condens. Matter*, 31, 2019, p. 365802 (11).
- [147] M. Zhu, Y. Wang, D. Meng, X. Qin, G. Diao, *J. Phys. Chem. C*, 116, 2012, pp. 16276–16285.
- [148] J.A. Ramos Guivar, A. Bustamante, J. Flores, M.M. Santillan, A.M. Osorio, A.I. Martínez, L.D.S. Valladares, C.H.W. Barnes, *Hyperfine Interact.*, 224, 2014, pp. 89–97.
- [149] T.J. Daou, G. Pourroy, S. Begin-Colin, J.M. Greneche, C. Ulhaq-Bouillet, P. Legare, P. Bernhardt, C. Leuvrey, G. Rogez, *Chem. Mater.*, 18, 2006, pp. 4399–4404.
- [150] Y. yoshika, *Tutorial Book on Mössbauer Spectroscopy*, Springer, 2013.
- [151] E. De-Grave, R.E. Vandenberghe, *Phys. Chem. Miner.*, 17, 1990, pp. 344–352.
- [152] M.R. Barati, C. Selomulya, K. Suzuki, *J. Appl. Phys.*, 115, 2014, pp. 2012–2015.
- [153] A.R. Chavan, R.R. Chilwar, P.B. Kharat, K.M. Jadhav, *J. Supercond. Nov. Magn.*, 31, 2018, pp. 2949–2958.
- [154] C.N. Anumol, M. Chithra, M. Govindaraj Shalini, S. C. Sahoo, *J. Magn. Magn. Mater.*, 469, 2019, pp. 81–88.

- [155] R. Safi, A. Ghasemi, R. Shoja-Razavi, M. Tavousi, *J. Magn. Magn. Mater.*, 396, 2015, pp. 288–294.
- [156] A. Falqui, A. Corrias, P. Wang, E. Snoeck, G. Mountjoy, *Microsc. Microanal.*, 16, 2010, pp. 200–209.
- [157] S. Ayyappan, S. Mahadevan, P. Chandramohan, M. P. Srinivasan, J. Philip, B. Raj, *J. Phys. Chem. C*, 114, 2010, pp. 6334–6341.
- [158] D. Peddis, C. Cannas, G. Piccaluga, E. Agostinelli, and D. Fiorani, *Nanotechnology*, 21, 2010, p. 127505(11).
- [159] L. Kumar, P. Kumar, S.K. Srivastava, M. Kar, *J. Supercond. Nov. Magn.*, 27, 2014, pp. 1677–1681.
- [160] E.V. Gopalan, I.A. Al-Omari, D.S. Kumar, Y. Yoshida, P.A. Joy, M.R. Anantharaman, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, 99, 2010, pp. 497–503.
- [161] P.P. Vaishnav, U. Senaratne, E. Buc, R. Naik, V.M. Naik., *J. Appl. Phys.*, 99, 2006, pp. 10–13.
- [162] H. Zhang, J. Wang, Y. Zeng, G. Wang, S. Han, Z. Yang, B. Li, X. Wang, J. Gao, L. Zheng, X. Liu, Z. Huo, R. Yu, *Solid State Phys.*, 384, 2020, p. 126600 (8).
- [163] D. Peddis, N. Yaacoub, M. Ferretti, A. Martinelli, G. Piccaluga, A. Musinu, C. Cannas, G. Navarra, J.M. Greneche, D. Fiorani, *J. Phys. Condens. Matter*, 23, 2011, p. 426004 (9).
- [164] L. Kumar, P. Kumar, V. Kuncser, S. Greculeasa, B. Sahoo, M. Kar, *Mater. Chem. Phys.*, 211, 2018, pp. 54–64.
- [165] A.A. El-Fadl, A.M. Hassan, M.H. Mahmoud, T. Tatarchuk, I.P. Yaremiy, A.M. Gismelssed, M.A. Ahmed, *J. Magn. Magn. Mater.*, 471, 2019, pp. 192–199.
- [166] R. Justin Joseyphus, A. Narayanasamy, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, *J. Phys. Chem. Solids*, 67, 2006, pp. 1510–1517.
- [167] J. Lin, J. Zhang, H. Sun, Q. Lin, Z. Guo, H. Yang, Y. He., *Materials (Basel)*, 11, 2018, p. 2095 (11).
- [168] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A Cryst. physics, diffraction, Theor. Gen. Crystallogr.*, 32, 1976, pp. 751–767.
- [169] Z. Zhang, *Mater. Today Commun.*, 26, 2021, p. 101734 (7).
- [170] X. Meng, H. Li, J. Chen, L. Mei, K. Wang, X. Li, *J. Magn. Magn. Mater.*, 321, 2009, pp. 1155–1158.
- [171] L.H. Bennett, E.D. Torre, *J. Appl. Phys.*, 97, 2005, pp. 22–25.
- [172] A. Ur-Rahman, M.A. Rafiq, K. Maaz, S. Karim, K. Hayat, M.M. Hasan, *J. Nanoparticle Res.*, 16, 2014, pp. 1–8.
- [173] M.A. Almessiere, Y. Slimani, M. Sertkol, M. Nawaz, A. Sadaqat, A.i Baykal, I. Ercan, B. Ozçelik, *Nanomaterials*, 9, 2019, p. 430 (14).
- [174] M. Saidani, W. Belkacem, A. Bezergheanu, C.B. Cizmas, N. Mliki, *J. Alloys Compd.*, 653, 2015, pp. 513–522.
- [175] M.P. Ghosh, S. Mukherjee, *Mater. Charact.*, 162, no.2020, p. 110203 (8).
- [176] S.D. Dalt, A.S. Takimi, T.M. Volkmer, V.C. Sousa, C.P. Bergmann, *Powder Technol.*, 210, 2011, pp. 103–108.
- [177] B.F. Bogacz, R. Gargula, P. Kurzydło, A.T. Pędziwiatr, T. Tatarchuk, N. Paliychuk, *Acta Phys. Pol. A*, 134, 2018, pp. 993–997.
- [178] P.N. Anantharamaiah, P.A. Joy, *J. Mater. Sci.*, 50, 2015, pp. 6510–651.
- [179] P.P.G. Dessai, S.S. Meena, V.M.S. Verenkar, *J. Alloys Compd.*, 842, 2020, p. 155855 (14).
- [180] S. Dabagh, A.A. Ati, R.M. Rosnan, S. Zare, Z. Othaman, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 33, 2015, pp. 1–8, 2015.
- [181] L. Kumar, M. Kar, *J. Magn. Magn. Mater.*, 323, 2011, pp. 2042–2048.x

- [182] A. Lassoued, M.S. Lassoued, B. Dkhil, S. Ammar, A. Gadri, *J. Magn. Magn. Mater.*, 476, 2019, pp. 124–133.
- [183] B.K. Kuanr, S.R. Mishra, L. Wang, D. DelConte, D. Neupane, V. Veerakumar, Z. Celinski, *Mater. Res. Bull.*, 76, 2016, pp. 22–27.
- [184] H. Kennaz, A. Harat, O. Guellati, D.Y. Momodu, F. Barzegar, J.K. Dangbegnon, N. Manyala, M. Guerioune, *J. Solid State Electrochem.*, 22, 2018, pp. 835–847.
- [185] M. Rafelski, M. Neeleman, M. Fumagalli, A.M. Wolfe, J.X. Prochaska, *Astrophys. J. Lett.*, 782, 2014, pp. 6–11.
- [186] B. Bittova, J.P. Vejpravova, M.P. Morales, A.G. Roca, A. Mantlikova, *J. Magn. Magn. Mater.*, 324, 2012, pp. 1182–1188.
- [187] J. Sanchez-Marcos, E. Mazario, J.A. Rodriguez-Velamazan, E. Salas, P. Herrasti, N. Menendez, *J. Alloys Compd.*, 739, 2018, pp. 909–917.
- [188] V.L. Calero-Ddel, C. Rinaldi, *J. Magn. Magn. Mater.*, 314, 2007, pp. 60–67.
- [189] M. Kim, J. Sim, J. Lee, M. Kim, S. Kim, *Phys. Rev. Appl.*, 9, 2018, p. 54037 (11).
- [190] S.F. Mansour, O.M. Hemed, S.I. El-Dek, B.I. Salem, *J. Magn. Magn. Mater.*, 420, 2016, pp. 7–18.
- [191] Z.K. Heiba, N.Y. Mostafa, O.H. Abd-elkader, *J. Magn. Magn. Mater.*, 368, 2014, pp. 246–251.
- [192] B. Rabi, *Thèse de doctorat*, Université Sultan Moulay Slimane, 2021, Maroc.
- [193] A. El-Boubekri, *Thèse de doctorat*, Université Sultan Moulay Slimane, 2021, Maroc.