



N° d'ordre 99/ 2016



UNIVERSITE SULTAN MOULAY SLIMANE
Faculté des Sciences et Techniques
Béni-Mellal

Centre d'Etudes Doctorales « Sciences et Techniques »
Formation doctorale « Mathématiques et Physique Appliquées »

THESE

Présentée par

El Hocine Agouriane

Pour l'obtention du

Doctorat

Spécialité : Physique des matériaux

**Synthèse et caractérisation structurale et
magnétique de nanoparticules à base de fer :**
 $Ni_{1-x}Cu_xFe_2O_4$

Soutenue le 29 Octobre 2016 devant la commission d'examen :

Mohammed Sahlaoui	PES, FST de Béni-Mellal	Président
Sidi El Hassane Drissi	PES, EST de Salé	Rapporteur
Adel Bouajaj	PES, ENSA de Tanger	Rapporteur
Lhoucine Oufni	PES, FST de Béni-Mellal	Rapporteur
Ahmed Liba	PH, FST de Béni Mellal	Examineur
Mohammed Sajieddine	PES, FST de Béni-Mellal	Encadrant
Abdelatif Essoumhi	PA, FP de Béni-Mellal	Invité

A mes parents ;

A ma femme ;

A mes enfants.

Remerciements

Cette étude a été réalisée à la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Sultan Moulay Slimane au sein du Laboratoire de Physique des Matériaux (LPM), dirigé par le Professeur M. Sajieddine, en collaboration avec le Laboratoire de Physique de l'Université de Coïmbra au Portugal.

Ce travail a été mené sous la direction du Professeur M. Sajieddine et je tiens à lui exprimer mes plus vifs remerciements pour sa disponibilité malgré un emploi du temps chargé, pour son expérience et les conseils scientifiques qu'il m'a prodigué tout au long de ce travail. Je lui suis très reconnaissant du savoir qu'il m'a fait profiter dans le domaine de la physique des matériaux.

J'exprime également mes profonds remerciements au Professeur M. Sahlaoui, pour ses conseils et sa collaboration tout au long de ce travail et pour avoir accepté de faire partie du jury pour examiner ce travail.

Toute ma gratitude revient à Monsieur A. Essoumhi, Professeur Assistant à la Faculté Poly-disciplinaire de Béni Mellal, pour sa collaboration, ses conseils et sa disponibilité et pour faire partie du jury.

Je remercie également les autres membres du jury qui ont accepté d'examiner ce travail avec bienveillance :

- Le professeur M. Sahlaoui pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury
- Les professeurs L. Oufni, S.E.H. Drissi, et A. Bouajaj qui ont très aimablement accepté de faire partie du jury en qualité de rapporteurs
- Le professeur A. Liba qui, en tant qu'examineur, a bien voulu juger ce travail.

Je ne saurais oublier de remercier les thésards qui ont contribué à ce travail, je cite B. Rabi et M. El Boubekri.

Enfin, j'ai une pensée toute particulière pour celle qui aura eu à me supporter tout au long de l'exercice délicat qu'est la rédaction et qui m'a encouragé dans les moments difficiles. Merci à ma femme ...

Résumé

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de nanoparticules à base de fer, soient $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0,25, 0,5, 0,75$ et 1), synthétisées par coprécipitation. Ces nanoparticules ont été calcinées à l'air à différentes températures, soient $600, 800$ et 1000°C . L'étude des propriétés structurales et magnétiques est rendue possible en utilisant plusieurs techniques de caractérisation complémentaires à savoir :

- L'analyse thermique différentielle couplée à l'analyse thermogravimétrique, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage ;
- La spectrométrie Mössbauer en transmission sur ^{57}Fe à la température ambiante et les mesures magnétiques au VSM sous champ à différentes températures de mesure.

Les spectres de diffraction des rayons X ne font apparaître aucune impureté. Les échantillons calcinés à 1000°C cristallisent dans une structure cubique dans le système Fd-3m. Le paramètre de maille a et la taille des cristallites D ont été déterminés pour l'ensemble des échantillons. L'affinement Rietveld a permis d'ajuster les spectres de diffraction X et de déterminer avec précision les paramètres a et D . Dans ce système a augmente linéairement avec la teneur en cuivre pour deux plages de concentration différentes $0-0,5$ et $0,5-1$.

L'analyse des spectres Mössbauer montrent que les atomes de fer se répartissent dans deux sites magnétiques différents (site-A et site-B), le champ hyperfin moyen mesuré pour ces nanoparticules montre une décroissance lorsque x augmente. Les valeurs des paramètres d'inversion montrent que les spinelles NiFe_2O_4 et CuFe_2O_4 ont des structures inverses.

L'analyse des mesures magnétiques montrent que l'aimantation à saturation, l'aimantation rémanente et le champ coercitif diminuent lorsque la teneur en cuivre augmente ce qui est à relier au caractère diamagnétique du cuivre.

Mots Clés: Nanoparticules, ferrite, spinelle, coprécipitation, DRX, ATD/ATG, MEB, spectrométrie Mössbauer, champ hyperfin, VSM, aimantation à saturation.

ملخص

في هذا العمل، اهتمنا بدراسة الجسيمات النانوية $Ni_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ حيث $(x = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1)$. وقد تم إعداد هذه الجسيمات بطريقة الترسيب ثم خضعت لمعالجة حرارية بناءً على نتائج التحليل المعصل عليها بتقنية ATD إلى جانب ATG. وقد تمت دراسة الخواص التركيبية و المغناطيسية لهذه المواد باستخدام تقنيات توصيف متعددة، وهي:

- حيود الأشعة السينية و المجهر الإلكتروني ;
- مطياف موسباوير في حالة الإرسال على Fe^{57} في درجة حرارة الغرفة وقياسات الحقل المغناطيسي عند درجات حرارة مختلفة.

أطياف حيود الأشعة السينية لا تظهر أي شوائب. العينات ا لمعالجة حراريا في 1000 درجة مئوية يتبلور في بنية مكعب في نظام Fd-3m. و تم تحديد المعلمة a للشبكة و حجم الجسيمات D لجميع العينات. حقل ريتفيلد سمع بضبط أطياف حيود الأشعة السينية وتحديد بدقة المعلمة D و a . في هذا النظام a يزيد خطيا مع محتوى تركيز النحاس في مجالين مختلفين 0-0.5 و 0.5-1.

تحليل أطياف موسباوير تبين أن ذرات الحديد تتوزع في موقعين مغناطيسية مختلفة (الموقع A و الموقع B)، قياس متوسط حقل فائق الدقة لهذه الجسيمات النانوية يظهر انخفاضا عندما يزيد x . قيم درجة الانعكاس يدل على أن $NiFe_2O_4$ و $CuFe_2O_4$ لديها هياكل عكسية.

تحليل القياسات المغناطيسية يبين أن مغنطة التشبع، مغنطة المتبقية والقوة القسرية ينخفضن كلما زاد محتوى النحاس، وذلك راجع لطابع المغناطيسي للنحاس.

كلمات البحث: النانوية، الترسيب، DRX، DTA / TGA، MEB، مطياف موسباوير، الحقل فائق الدقة، قياس المغناطيسية والتشبع مغنطة.

Table des matières

Introduction	10
Chapitre I	12
Introduction	12
I. Les origines du magnétisme	12
I.1. Les différentes classes de matériaux magnétiques	13
I.2. Température de Curie	14
II. Mécanismes d'aimantation	15
II.1. Domaines magnétiques	15
II.2. Mécanismes de l'évolution de la structure	17
III. Energies en présence	18
IV. Cycles d'hystérésis	21
V. Généralités sur les ferrites spinelles	22
V.1. Structure cristallographique	22
V.2. Les différentes configurations de spinelles	24
V.3. Quelques propriétés remarquables des spinelles	25
VI. Effet de la méthode de synthèse sur les propriétés des nanoparticules	26
Conclusion	28
Bibliographie	29
Chapitre II	31
I. Introduction	31
II. Méthode de synthèse de nanoparticules	31
II.1. Synthèse par des méthodes physiques	32
II.1.1. Evaporation/condensation	32
II.1.2. Pyrolyse laser	32
II.2. Synthèse par des méthodes chimiques	33
II.2.1. Méthode sol gel	34
II.2.2. Méthode de coprécipitation	35
II.2.3. Synthèse par réaction à l'état solide	35

II.3. Méthode mécanique : la mécanosynthèse	36
III. Méthodes de caractérisations	37
III.1. Analyse thermique	37
III.2. Diffraction des rayons X – Méthode des poudres	38
III.2.1. Principe de fonctionnement	38
III.2.2. Taille moyenne des cristallites : loi de Debye-Scherrer	40
III.2.3. Affinement des spectres par la méthode de Rietveld	40
III.3. Microscopie électronique à balayage	42
III.4. Spectrométrie Mössbauer	43
III.4.1. Le déplacement isomérique (Isomer Shift)	43
III.4.2. L'effet quadripolaire	45
III.4.3. L'interaction magnétique (Effet Zeeman)	46
III.4.4. Origine du champ hyperfin	47
III.4.5. Probabilité de transition : intensités relatives des pics	47
III.4.6. Acquisition des spectres Mössbauer	48
III.4.7. Méthodes d'analyse des spectres	49
III.4.8. Spectrométrie Mössbauer sous champ	50
III.5. Mesures magnétiques	51
Conclusion	52
Bibliographie	53
Chapitre III	54
I. Introduction	54
II. Synthèse de nano-ferrites à base de cuivre et nickel	54
III. Mesures ATD/ATG	56
IV. Diffraction des rayons X	59
IV.1. Acquisition des données	59
IV.2. Analyse et indexation des échantillons	60
IV.3. Affinement des spectres	65
IV.3.1. Affinement de la structure	65
IV.3.2. Résultats de l'affinement	66
V. Microscopie électronique à balayage	69
Conclusion	71
Bibliographie	73

Chapitre IV	74
I. Introduction	74
II. Spectroscopie Mössbauer	74
II.1. Spectre étalon de Fe- α	75
II.2. Spectres Mössbauer des nano-ferrites $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	76
III. Mesures magnétiques	84
III.1. Cycles d'hystérésis	85
III.2. Moment magnétique et anisotropie magnétocristalline	89
Conclusion	91
Bibliographie	92
Conclusion générale	94

Introduction

Les nanotechnologies recouvrent un très grand nombre de domaines technologiques ayant comme dénominateur commun la taille nanométrique des matériaux. Elle constitue un thème très important de la recherche scientifique tant d'un point de vue fondamental que technologique et ce en s'appuyant pour une grande partie sur le développement des nanomatériaux et les avancées dans le développement des moyens de caractérisation et d'analyses. Vues leurs propriétés originales, les nanomatériaux permettent des innovations dans divers domaines et sont candidats pour des applications dans une vaste gamme d'utilisations potentielles et ce sous différentes formes (poudres et couches minces) et dans différentes disciplines à savoir la physique et la chimie, tout en passant par des applications pharmaceutiques et cosmétiques,

Nous nous intéressons, dans ce travail, à l'étude de nanomatériaux ferrites spinelles dilués avec des impuretés de Nickel et de Cuivre. Qu'elles soient en couches minces ou sous forme de nanoparticules, ces nanomatériaux ont des applications nombreuses reliées à leurs propriétés magnétiques originales, à leur faible coût de production, comparé à des matériaux magnétiques plus connus à base de métaux précieux. Comme applications plus courantes, on cite les ferrofluides, l'enregistrement magnétique et l'utilisation en tant que composant massif pour les applications de puissance et de perméabilité. Ces propriétés sont directement liées à la réduction de la taille de ces nanomatériaux, qui conduit à une modification de leurs propriétés magnétiques, électriques, De leur côté, les ferrites de nickel et de cuivre ont montré ces dernières années des propriétés catalytiques intéressantes en présence de gaz réducteurs tels que le méthane (CH_4) ou le monoxyde de carbone (CO). Suivant le type de capteur, le matériau actif peut être sous forme d'une poudre ou d'un film mince.

Notre travail, essentiellement expérimental, porte sur l'étude des propriétés structurales et magnétiques de nanoparticules ferrites spinelles à base de nickel et de cuivre, deux matériaux de magnétisme différent. Le nickel est ferromagnétique alors que le cuivre est diamagnétique. Ces nanomatériaux sont synthétisés par la méthode de coprécipitation et

caractérisés par différentes techniques complémentaires à savoir, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, la spectrométrie Mössbauer et les mesures magnétiques en température. Notre intérêt, sur ces nanomatériaux, porte sur l'effet de la température de calcination et l'effet du substituant à savoir le nickel et le cuivre sur lesdites propriétés. Après une introduction où nous décrivons les intérêts des nanomatériaux ferrites spinelles et les objectifs visés de notre étude, nous structurons ce document en quatre chapitres et nous le terminons par une conclusion générale où nous rappelons les principaux résultats obtenus ainsi que les perspectives.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique où l'on présente le mécanisme de l'aimantation des nanomatériaux, la structure spinelle et les propriétés remarquables des nano-ferrites. Nous abordons par la suite l'effet des conditions de synthèse sur les propriétés remarquables des nanomatériaux.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons quelques techniques de synthèse de nanomatériaux sous formes de poudres ainsi que les différentes techniques de caractérisation que nous avons utilisées.

Le troisième chapitre est consacré à la synthèse par la méthode de co-précipitation, à la calcination des produits et aux résultats de caractérisations structurales à savoir les analyses par ATD-ATG, la diffraction des rayons X, l'affinement Reitveld et la microscopie électronique à balayage.

La caractérisation magnétique fait l'objet du dernier chapitre, où nous présentons en détail les résultats obtenus par la spectrométrie Mössbauer en transmission à la température ambiante ainsi que les mesures magnétiques obtenues à différentes températures de mesures. Les résultats sont interprétés en les comparant avec des études antérieures réalisées sur les mêmes systèmes.

Chapitre I

Etude bibliographique

Introduction

On classe les ferrites en trois groupes : les spinelles, les grenats et les ferrites hexagonaux. Ils se distinguent par leurs structures cristallines qui diffère d'un groupe à l'autre, ainsi on rencontre la structure cubique pour les spinelles de type $MgAl_2O_4$ et les grenats de type $Mn_3Al_3Si_3O_{12}$, et la structure hexagonale pour les ferrites hexagonaux de type $BaFe_{12}O_{19}$.

Les ferrites de forme spinelles sont des oxydes magnétiques constituées principalement par le fer. Ces ferrites présentent un intérêt technologique très important et ce en raison de leurs propriétés magnétiques et électriques (résistivité élevée, bas courant de Foucault et faible perte diélectrique) très intéressantes. Elles sont intensivement employées dans les dispositifs à micro-ondes, les ordinateurs, les médias d'enregistrement magnétiques, la nano-médecine, ... [1-5]. La connaissance de la distribution des cations et de l'alignement des spins est essentielle pour comprendre les propriétés magnétiques de ces ferrites. Les ferro-spinelles présentent en particulier des propriétés physiques et chimiques très intéressantes résultant de leur capacité de distribuer les cations sur les sites tétraédriques (site A) et octaédriques (site B) disponibles [6,7].

I. Les origines du magnétisme

Considérons un électron qui tourne autour du noyau d'un atome comme le montre la figure I.1.

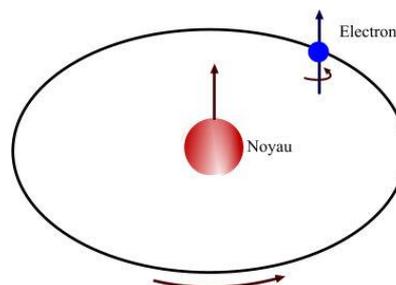


Fig. I.1 : Les différentes rotations d'un électron.

L'électron tourne autour du noyau possède donc un moment orbital, et tourne autour de lui-même c'est le moment de spin.

L'électron de charge q et de masse m est en mouvement autour du noyau que nous supposons circulaire, soit f la fréquence de cette rotation. Ceci donne donc naissance à un courant électrique i défini par : $i = q \times f$, avec $q = -e$, la charge de l'électron.

L'orbite circulaire décrite par l'électron est considérée comme une spire de centre O et de rayon r qui d'après la loi d'Ampère crée un moment magnétique orbital dont l'expression est : $\vec{\mu}_L = s \times i \times \vec{n}$

où :

- s est la surface de l'orbite, $s = \pi \times r^2$
- \vec{n} est un vecteur normal à la surface de l'orbite.

$\vec{\mu}_L$ est le moment orbital, c'est un multiple de μ_B . μ_B étant le magnéton de Bohr dont l'expression est : $\mu_B = \frac{e}{2m} \cdot \frac{h}{2\pi}$ avec h la constante de Planck.

Comme l'électron tourne autour de lui-même, il possède donc un spin S à qui on fait associer un moment de spin $\vec{\mu}_S$ dont la valeur n'est autre que celle du magnéton de Bohr.

On définit le moment magnétique total comme étant la somme des moments magnétiques orbitaux et ceux de spin de l'ensemble des électrons périphériques, dont le module est donné par l'expression suivante :

$$\mu = J_q \cdot g \cdot \mu_B$$

Avec :

- J_q un nombre quantique ;
- g le facteur de Landé.

I.1. Les différentes classes de matériaux magnétiques

Soit un matériau magnétique caractérisé par sa perméabilité μ qui dans le cas d'un milieu homogène, isotrope, linéaire et d'aimantation \vec{M} soumis à un champ magnétique \vec{H} a pour expression.

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = \mu\vec{H}$$

μ_0 désigne la perméabilité du vide : $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H/m, \vec{B} étant l'induction magnétique qui règne au sein du matériau et \vec{M} est relié au champ magnétique \vec{H} par la relation :

$$\vec{M} = \chi \vec{H}$$

χ étant la susceptibilité magnétique du matériau et est reliée à la perméabilité magnétique par la relation :

$$\mu = \mu_0 (1 + \chi)$$

μ et χ sont des complexes et leurs expressions dépendent de H.

A partir des valeurs de la susceptibilité magnétique χ , on peut définir les grandes classes de matériaux magnétiques :

- $\chi < 0$, le matériau est diamagnétique ;
- $\chi > 0$, le matériau est paramagnétique (χ est très dispersé et inférieur à 10^{-3}) ;
- χ est très grandes et varie avec H, le matériau est dit ferromagnétique. Dans ce cas le matériau possède une aimantation spontanée ou rémanente très grande.

Au-dessus d'une certaine température critique dite température de Curie T_C , les matériaux ferromagnétiques deviennent paramagnétiques.

Pour plus de détails sur ces classes de matériaux, le lecteur peut consulter la référence [8].

I.2. Température de Curie

Pierre Curie a observé des comportements différents de matériaux et ce en mesurant l'évolution thermique de la susceptibilité magnétique χ . Ces comportements se résument comme suit :

- Les matériaux diamagnétiques sont insensibles à la température et indépendants de l'intensité du champ magnétique appliqué ;
- La susceptibilité paramagnétique devient petite pour les températures élevées ;
- Au-dessus d'une certaine température critique (T_C), les matériaux ferromagnétiques perdent leur magnétisme et se comportent comme des matériaux paramagnétiques. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que, pour les atomes, l'agitation thermique augmente avec la température ce qui les rend plus mobiles et moins stables. Il vient que dans les matériaux ferromagnétiques, les fluctuations des moments magnétiques atomiques, au-dessus de la température de Curie, leurs font perdre toute organisation magnétique et deviennent plus désordonnés que dans le cas d'un matériau paramagnétique.

II. Mécanismes d'aimantation

Les matériaux magnétiques de quelques microns de tailles sont constitués de plusieurs domaines structuraux qui eux aussi sont divisés d'une façon uniforme en domaines magnétiques séparés par des parois magnétiques appelées paroi de Bloch et ce afin de minimiser l'énergie du système. Cette énergie a pour origine plusieurs contributions :

- L'énergie magnétostatique ;
- L'énergie d'échange ;
- L'énergie dipolaire ;
- L'énergie d'anisotropie.

En conséquence, c'est la balance entre ces énergies qui déterminera la forme et la structure du domaine. En réduisant la taille du cristal, celle du domaine est également réduite et sa structure peut changer aussi bien la largeur et la structure de la paroi de domaine. A cause de la valeur de l'énergie de formation des domaines de paroi, l'équilibre avec l'énergie magnétostatique limite la subdivision en domaines. Par conséquent, le cristal atteint une valeur limite en dessous de laquelle on a un système mono-domaine [9,10]. Pour des particules magnétiques, la limitation de la dimension des grains dépend de l'aimantation spontanée, de l'énergie d'échange et de l'anisotropie.

Pour un cristal sphérique, le rayon caractéristique R_c est donné par :

$$R_c = \frac{9 E_\sigma}{\mu_0 M_S^2}$$

où :

- M_S est l'aimantation à saturation ;
- E_σ est l'énergie de la paroi de domaine par unité de surface donnée par l'expression :

$$E_\sigma = 2 \sqrt{\frac{K}{A}}$$

K étant la constante d'anisotropie et A la densité d'énergie d'échange. Dans le cas du fer, le rayon critique R_c est estimé à 15nm.

II.1. Domaines magnétiques

Afin de minimiser son énergie magnétostatique, un corps magnétique trouve avantage à ne pas être aimanté uniformément. Il est donc fragmenté en plusieurs domaines magnétiques, dits domaines de Weiss. Landau et Lifschitz ont remarqué que cette

fragmentation résulte de la minimisation de l'énergie totale, somme des énergies que nous avons listé plus haut. La figure I.2 illustre une représentation simplifiée de la structure en domaine dans le cas d'une ferrite polycristalline. D'un point de vue structural, la ferrite est constituée d'une multitude de grains monocristallins séparés par des joints de grains (figure I.3). Pour ce qui est de sa structure magnétique, elle présente une structure dite structure en domaines, composée de :

- **Domaines** : zones où les moments magnétiques élémentaires sont parallèles entre eux ;
- **Parois** : zones de transition entre deux domaines dans laquelle les moments magnétiques changent progressivement d'orientation pour passer d'une orientation (domaine 1) à une autre orientation (domaine 2).

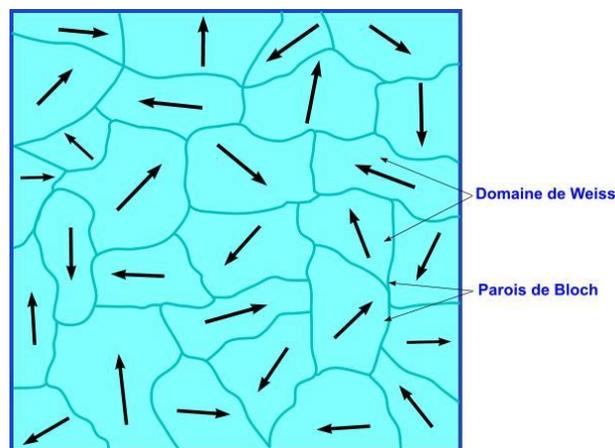


Fig. I.2: Répartition des domaines dans un cristal.

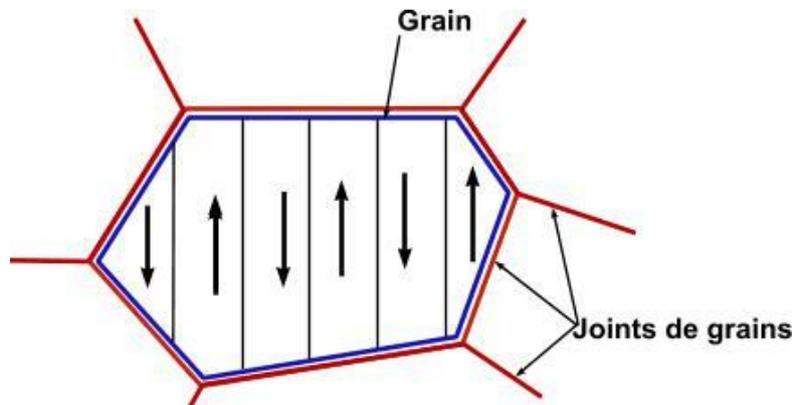


Fig. I.3 : Grains et joints de grains.

Ces parois sont caractérisées par une épaisseur, cette dernière résulte d'un compromis entre les énergies d'échange et d'anisotropie. On connaît aujourd'hui une grande variété de parois qui se manifestent selon les circonstances, soit parce que les conditions d'observation les favorisent, soit parce que les caractéristiques du matériau imposent une structure particulière. Nous présentons à titre d'exemple trois types de parois :

- Paroi de *Bloch* dans laquelle l'aimantation tourne de 180° ou 90° dans le plan de la paroi ;
- Paroi de *Néel* pour laquelle l'aimantation tourne dans le plan d'une couche mince ;
- Paroi $k\pi$ qu'on rencontre dans certaines ferrites au cobalt à parois très larges, ces parois sont liées à une énergie de sur-structure importante et dont la structure reste encore objet d'étude [11].

II.2. Mécanismes de l'évolution de la structure :

Deux mécanismes contribuent à l'évolution de la structure en domaines en présence d'un champ magnétique statique H : le mouvement des parois magnétiques et la rotation des moments magnétiques [12].

Le déplacement des parois

Il existe plusieurs raisons qui font que l'énergie d'une paroi dépende de sa position. Ceci peut être dû à l'existence de pores ou d'inclusions qui font diminuer la surface et donc l'énergie de la paroi. Il faut également tenir compte des champs démagnétisant, des joints de grain et des dislocations. L'application d'un champ magnétique H modifie l'énergie du système et exerce donc une pression sur la paroi de Bloch (figure I.4). Cette pression déplace la paroi afin que le domaine dont l'aimantation M est colinéaire au champ appliqué H s'étende.

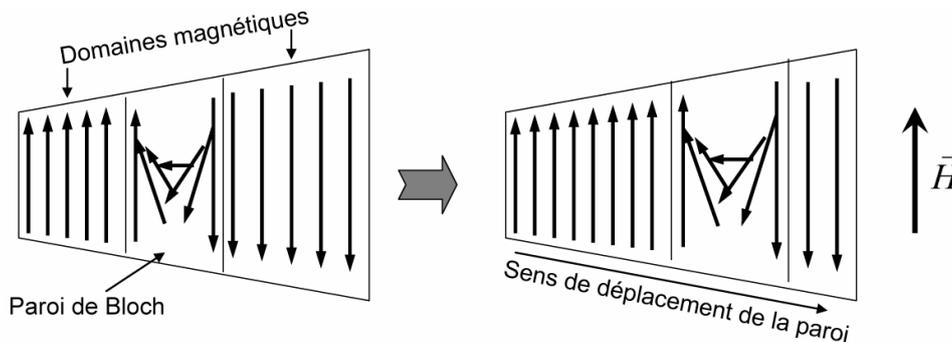


Fig. I.4: Mouvement d'une paroi de Bloch.

La rotation de l'aimantation

Lorsque l'échantillon est totalement saturé ou composé de grains de tailles très réduites, dans ce cas il ne comporte pas de parois de Bloch. Il est alors monodomaine. On assiste donc dans ce cas à une rotation uniforme des spins du domaine en question.

III. Energies en présence

En plus de l'énergie magnétostatique due à l'application d'un champ magnétique extérieur et comme nous l'avons défini plus haut, l'énergie totale d'un matériau magnétique composé d'un système de moments magnétiques est la somme de l'énergie d'échange, l'énergie dipolaire et l'énergie d'anisotropie.

1. Energie d'échange

Chaque moment élémentaire est soumis à des actions produites par l'ensemble des moments élémentaires environnants. Weiss a représenté ces actions par un champ magnétique proportionnel à l'aimantation et de même direction dit champ moléculaire. Cette interaction entre moments magnétiques est d'origine quantique et peut être expliquée par un champ d'échange de nature électrostatique entre spins électroniques S . Elle est déterminée par l'Hamiltonien de Heisenberg dû à la répulsion coulombienne combinée au principe d'exclusion de Pauli.

$$H_e = -2 \sum_{i \neq j} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j$$

Où J_{ij} est l'intégrale d'échange

Dans le cas des oxydes, les cations métalliques sont séparés par les anions O^{2-} . L'interaction d'échange directe entre les centres magnétiques métalliques (Me) éloignés est nulle. L'interaction d'échange a lieu par l'intermédiaire des ions oxygène. C'est le super-échange d'Anderson (figure I.5). Le relai du couplage de super-échange est l'anion O^{2-} . Le signe et la force du couplage entre deux ions dépendent des états du cation hybrides avec les états de l'anion, ainsi que du nombre d'électrons dans la couche 3d. En conséquence, l'intensité du couplage dépend de la nature des deux cations, mais aussi de la longueur et de l'angle des liaisons Me-O-Me. Plus celui-ci est proche de 180, plus le couplage est fort. Plus les liaisons sont longues, plus le couplage est faible. L'ordre magnétique résulte de la nature ferromagnétique ou antiferromagnétique et de l'intensité des couplages de super-échange entre cations des sites A et B (couplage A-B), entre cations des sites A (couplage A-A) et entre cations des sites B (couplage B-B). Les deux couplages les plus importants sont les couplages A-B (toujours antiferromagnétique) et B-B (le plus souvent antiferromagnétique) entre premiers voisins, dans les géométries indiquées sur les figures I.6 et I.7.

Dans la plupart des oxydes, l'intégrale d'échange J est négative. La configuration d'énergie minimale correspond donc à un alignement antiparallèle des spins. Plusieurs sous-

réseaux peuvent coexister et si leurs aimantations respectives ne se compensent pas, un moment net apparaît. Ce cas est nommé ferrimagnétisme.

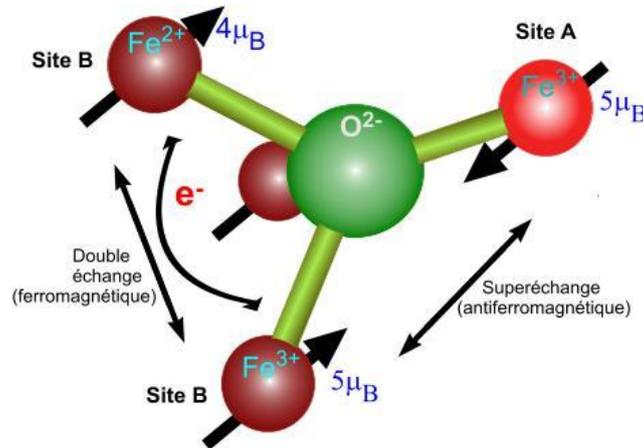


Fig. I.5 : Couplage double échange et super échange.

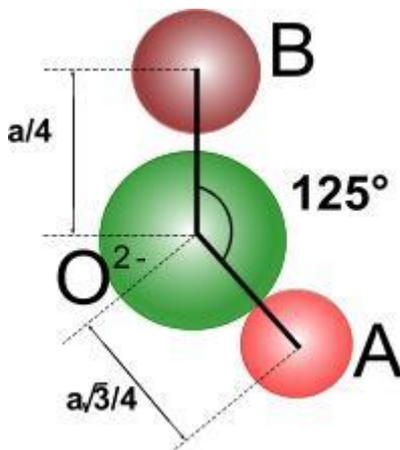


Fig. I.6: Représentation du couplage A-B.

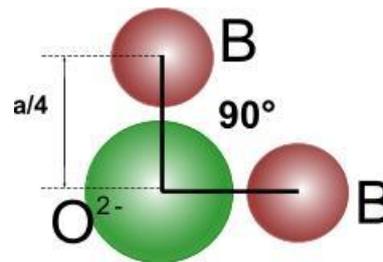


Fig. I.7 : Représentation du couplage B-B.

2. Energie dipolaire

L'énergie d'interaction dipolaire entre deux particules séparées par la distance r est :

$$E_d = \frac{\vec{M}_1 \vec{M}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{M}_1 \vec{r})(\vec{M}_2 \vec{r})}{r^5}$$

Où M_i est le vecteur d'aimantation de la particule i .

3. Energie d'anisotropie

Cette énergie liée à la structure cristalline tend à aligner l'aimantation suivant certaines directions bien déterminées dites directions de facile aimantation. L'aimantation d'un monocristal sera donc plus ou moins facile selon l'orientation du champ magnétique

extérieur par rapport aux axes du réseau cristallin. Cette anisotropie résulte de l'interaction des moments avec le réseau cristallin.

En effet, les spins interagissent avec le moment angulaire orbital, très faible, par couplage spin-orbite. Les orbitales sont liées par les champs électrostatiques et les intégrales de recouvrement aux axes cristallographiques.

Dans un matériau réel, il existe une distribution de taille et de forme de ces particules ce qui engendre différentes formes d'anisotropie. Ces énergies d'anisotropie peuvent être dénombrées sous plusieurs formes :

i) Anisotropie magnétocristalline

Elle résulte de l'interaction entre spin-orbite est dépende de la symétrie du cristal. L'énergie associée à cette anisotropie dans le cas d'une symétrie axiale est donnée par :

$$E_{\text{mag}} = K V \sin^2 \theta$$

Où K est la constante d'anisotropie, V est le volume de la particule et θ est l'angle entre le vecteur aimantation et l'axe de facile aimantation.

ii) Anisotropie de forme

Comme son nom l'indique, cette anisotropie est liée à la forme de la particule. Pour une particule de forme ellipsoïdale cette énergie prend la forme :

$$E_f = \frac{1}{2} V (N_x M_x^2 + N_y M_y^2 + N_z M_z^2)$$

Où :

- V est le volume de la particule ;
- N_i sont les composantes du tenseur du champ démagnétisant ;
- M_i sont les composantes de l'aimantation.

iii) Anisotropie de surface

Cette anisotropie est liée principalement à la réduction de la symétrie à la surface du fait que les atomes en surface ont un environnement local différent de ceux du volume. L'énergie associée dépend du rapport du nombre d'atomes en surface sur le nombre d'atome en volume, elle s'écrit :

$$E_s = K_s \left[\frac{S}{V} \right] \sin^2 \Phi$$

Où :

- K_S est la constante d'anisotropie de surface
- V est le volume de la particule
- Φ est l'angle entre l'aimantation et la normale à la surface

iv) Anisotropie magnétoélastique

Cette anisotropie est induite par les contraintes élastiques internes ou externes. Pour un matériau ayant une magnétostriction isotrope, l'énergie magnétoélastique associée s'écrit :

$$E_{\sigma} = -\frac{3}{2}\lambda_s \cos^2\theta$$

Où :

- λ_s est la constante de magnétostriction à saturation ;
- θ est l'angle entre la direction de la contrainte et l'aimantation induite par cette contrainte.

IV. Cycle d'hystérésis

Le cycle d'hystérésis (figure I.8) représente la réponse d'un matériau à un champ magnétique appliqué. Il donne les caractéristiques magnétiques d'un échantillon. D'un point de vue pratique, le cycle d'hystérésis peut s'expliquer par des considérations de déplacements et d'ancrages des parois de Bloch dans le cas d'un système multi-domaine. Ainsi lorsqu'on soumet un échantillon à un champ magnétique croissant, l'évolution de l'aimantation dans le cas d'une particule multi-domaine se divise en trois grandes étapes. Une première étape où on assiste à une évolution lente aux faibles champs, les parois de Bloch se déforment ; ce mécanisme entraîne une augmentation réversible de l'aimantation. Si le champ est supprimé, l'aimantation devient nulle. Une deuxième étape, c'est la région intermédiaire, correspondant à un champ supérieur à une valeur critique, l'aimantation croît très rapidement de façon irréversible. Cette augmentation s'accompagne d'un déplacement des parois qui vont s'ancrer sur des défauts. La dernière étape correspond à la région de champs forts, la variation d'aimantation change de courbure et tend asymptotiquement vers une limite notée M_s dite aimantation à saturation.

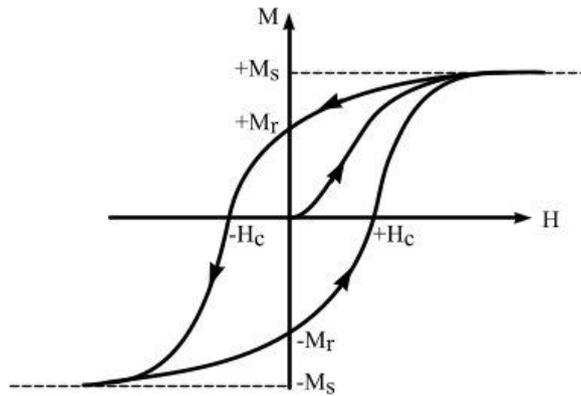


Fig. I.8 : Cycle d'hystérésis pour un matériau ferromagnétique.

Pour expliquer le cycle d'hystérésis des matériaux ferromagnétiques, on s'intéresse en général à deux grandeurs physiques : l'aimantation rémanente M_r et le champ coercitif H_c . L'aimantation rémanente M_r est l'aimantation résiduelle en champ nul après saturation. Dans cette configuration, les parois sont bloquées et de plus une partie des spins reste orientée dans la direction initiale du champ appliqué. Le champ coercitif H_c correspond au champ inverse qu'il faut appliquer pour obtenir une aimantation nulle après que le matériau ait été saturé.

On regroupe les matériaux magnétiques en deux familles qui se distinguent par leurs cycles d'hystérésis :

- **Les matériaux magnétiques durs** qui présentent une forte aimantation rémanente, difficile à annuler car le champ coercitif H_c est grand. Ils possèdent des cycles d'hystérésis très larges, les champs coercitifs s'étalent sur toute la plage allant de 0,125 à 12 kOe. Ces matériaux sont en général utilisés comme des aimants permanents.
- **Les matériaux magnétiques doux** qui possèdent une aimantation rémanente facile à annuler car le champ coercitif H_c est assez petit. A l'opposé des matériaux durs, un matériau doux présente un cycle d'hystérésis moins large ou même inexistant et le champ coercitif prend des valeurs allant de 0 à 1,25 Oe. Ces matériaux sont utilisés entre autres dans les technologies des transformateurs et des électro-aimants.

V. Généralités sur les ferrites spinelles

V.1. Structure cristallographique

Dans les oxydes de structure spinelle, les anions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques et octaédriques. Les composés spinelles appartiennent au groupe d'espace $Fd-3m$ et ayant comme structure la forme AB_2O_4 .

Cette structure est décrite comme un empilement compact cubique à faces centrées d'anions O^{2-} , avec des cations métalliques disposés selon deux types de sites interstitiels, à savoir des sites tétraédriques et octaédriques. Ces sites sont par convention notés entre crochets et dont les environnements respectifs sont donc de quatre et six ions O^{2-} (Figure I.9). Les anions sont des ions de plus grande dimension avec un rayon de $1,4\text{\AA}$. Les sites tétraédriques sont désignés par la notation A (site A) et les sites octaédriques par la notation B (site B) comme montré sur la figure I.10. La maille élémentaire du réseau, composée de 8 motifs, possède 32 sites octaédriques seulement 16 sont occupés et 64 sites tétraédriques dont 8 sont occupés. Le paramètre de maille ' a ' des principaux spinelles varie entre 0,8 et 0,9 nm et la densité est donnée par la relation :

$$\rho = \frac{8M}{Na^3}$$

Avec :

- M la masse molaire ;
- N le nombre d'Avogadro ;
- a le paramètre de maille.

Les ferrites les plus utilisées ont des densités comprises entre $5,1$ et $5,4\text{g/cm}^3$.

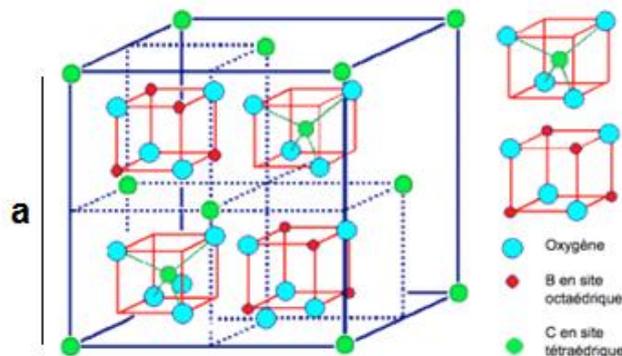


Fig. I.9 : Structure cristallographique d'un spinelle.

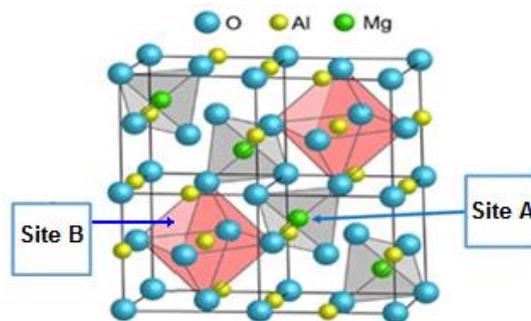


Fig. I.10 : Maille élémentaire de la structure spinelle et positions des ions dans les cubes adjacents.

V.2. Les différentes configurations de spinelles

Le mode de répartition des cations dans les sites interstitiels permet de distinguer trois configurations de ferrites spinelles :

- Les spinelles normaux ;
- Les spinelles inverses ;
- Les spinelles mixtes.

i) Les spinelles normaux ou directs

Pour ce type de spinelle, les sites tétraédriques sont occupés par des cations divalents et les sites octaédriques par les ions de fer. On cite parmi les spinelles directs les plus étudiées les ferrites de zinc (ZnFe_2O_4) [13] et les ferrites de cadmium (CdFe_2O_4) [14]. Les cations divalents occupent les sites A tandis que les cations trivalents du fer occupent les sites B.

ii) Les spinelles inverses

Dans ce cas le spinelle prend une configuration où les cations de fer se répartissent équitablement entre les deux sites et les cations divalents occupent uniquement les sites B. Les ferrites de nickel (NiFe_2O_4) et de cobalt (CoFe_2O_4) sont des exemples de ce type de spinelle [15, 13].

iii) Les spinelles mixtes

Les ions de fer dans ce type de spinelle se trouvent à la fois sur les sites tétraédriques (site A) et octaédriques (site B). Nous donnons comme exemple de spinelle mixte la ferrite de manganèse (MnFe_2O_4) [14]. Dans ce cas, la formule utilisée est :



où δ représente le degré d'inversion du spinelle.

Les cations des sites A sont entre parenthèse alors qu'entre les crochets on présente les cations localisés dans les sites B.

Les avis divergent pour ce qui est de la position des cations au sein du spinelle. En effet, l'existence de deux types de sites conduit à plusieurs modes de répartition des cations divalents A ou trivalents B. Soit ce sont des spinelles directs ou des spinelles inverses et dans beaucoup de cas, une distribution intermédiaire de cation a été observée. Généralement, le

degré d'inversion δ dépend de la technique de synthèse, il convient donc de noter que δ ne peut être considéré comme une propriété intrinsèque d'un spinelle. Cependant, δ peut être modifié par un traitement thermique [1, 16].

Les propriétés physiques des spinelles dépendent non seulement des types de cation dans la maille, mais également de leurs distributions dans les sites disponibles dans le cristal. Il est donc important de comprendre quels facteurs influencent l'occupation des sites.

Dans des études concernant les spinelles, il s'est avéré que différents cations de métal pourraient être substitués dans la structure spinelle, avec la substitution selon les rayons ioniques entre 0,4 et 1Å (à l'exception d'Ag⁺) [17]. La préférence d'un ion d'occuper les sites tétraédriques ou octaédriques se justifie par des considérations diverses et il existe des préférences caractéristiques [1, 16]. Les plus marquées sont celles des ions Zn⁺² et Cd⁺² pour les sites tétraédriques [1, 18] et celles des ions Ni⁺² et Cr⁺³ pour les sites octaédriques. En fait, la compréhension et la prévision de la distribution de cation dans les spinelles ont été parmi les problèmes les plus persistants en cristallographie. La distribution de cation dans les ferrites choisies est donnée expérimentalement dans le tableau 1 [1, 19 à 22]

Type	Distribution
Normale	(Cd)[Fe ₂]O ₄
	(Zn)[Fe ₂]O ₄
Inverse	(Fe)[CoFe]O ₄
	(Fe)[CuFe]O ₄
	(Fe)[NiFe]O ₄
	(Fe)[MgFe]O ₄
Mixte	(Mn _{1-δ} Fe _{δ})[Mn _{δ} Fe _{2-δ}]O ₄
	(Mo _{1-δ} Fe _{δ})[Mo _{δ} Fe _{2-δ}]O ₄

Tableau 1: Distributions des cations dans les ferrites.

V.3. Quelques propriétés remarquables des spinelles

En raison de leur faible coût de revient et de leur résistance élevée, les ferrites spinelles sont très utilisées pour plusieurs applications industrielles telles que les applications en micro-onde, les aimants permanents, les applications hautes fréquences, etc. Elles possèdent de très faibles pertes diélectriques et magnétiques et peuvent être employées dans une large bande de fréquence (de quelques centaines de hertz jusqu'à des gigahertz) où elles présentent une perméabilité constante et une bonne stabilité thermique.

Rappelons que pour les nano-ferrites la température de Curie est définie comme étant la température pour laquelle les ferrites passent d'un état ferrimagnétique à un état paramagnétique et pour laquelle le matériau présente une décroissance de l'aimantation à saturation M_s . Le tableau 2 présente les températures de Curie de quelques nano-ferrites spinelles [23].

Ferrite spinelle	T_C (°C)
CoFe ₂ O ₄	520
NiFe ₂ O ₄	585
CuFe ₂ O ₄	455
MnFe ₂ O ₄	300

Tableau 2 : Températures de Curie de quelques nano-ferrites spinelles.

D'un point de vue conductivité électrique, elle est liée à la répartition et à la valence des cations métalliques sur les deux sites A et B. Cette conductivité est d'autant plus élevée que le nombre de couples Fe²⁺/Fe³⁺ en sites octaédriques est important. La substitution de fer par d'autres cations peut donc engendrer une perte de conductivité électrique.

Les nano-ferrites spinelles sont sensibles à la magnétostriction, phénomène qui caractérise la déformation d'un matériau sous l'effet d'un champ magnétique ou inversement d'où l'apparition d'un moment magnétique sous l'effet d'une contrainte mécanique [24]. La majorité des ferrites spinelles ont une magnétostriction linéaire négative, c'est-à-dire qu'ils se contractent parallèlement à l'aimantation sous l'action d'un champ magnétique [24]. Le niveau de déformation sera donc sensible à un environnement de fort champ magnétique.

VI. Effet de la méthode de synthèse sur les propriétés des nanoparticules :

Les propriétés des nanomatériaux dépendent de leur structure cristalline qui est liée à la technique de synthèse. La chimie des matériaux offre divers modes de synthèse physico-chimiques et électro-catalytiques des oxydes mixtes (spinnelle, pérovskite, pyrochlore, ...). Les propriétés de ces derniers dépendent du mode et des conditions de synthèse ainsi que de la température de calcination.

En effet, divers auteurs se sont intéressés à cet effet et ils ont montré que les caractéristiques morphologiques et magnétiques des nanoparticules dépendent fortement des

méthodes et des conditions de synthèse, et dépendent aussi des températures de calcination des échantillons.

Hüseyin Kavas et al. [25] ont étudié le dopage des nanoparticules NiFe_2O_4 par le zinc. Les nanoparticules sont synthétisées par voie hydrothermal en utilisant des tensioactifs, la taille des cristallites a été estimée entre 9 et 20 nm. Toutes les nanoparticules montrent un comportement super-paramagnétique à température ambiante et l'aimantation à saturation et la taille des cristallites diminuent lorsque la teneur x en Zn augmente alors que le paramètre de maille augmente linéairement avec x . Les cations Fe^{3+} occupent les sites tétraédriques ce qui montre la structure inverse du spinelle, cette préférence d'occupation est liée aux conditions de synthèse (basse température et l'utilisation de tensioactif).

L. Ajroudi [26] a mis en application une nouvelle méthode de synthèse, qui est une méthode chimique non aqueuse pour l'obtention de nanoparticules de ferrite de cobalt, cette méthode permet de générer des cristallites de taille intéressante pour des applications magnétiques, catalytiques et électroniques. Il a obtenu des tailles de particules comprises entre 4 et 7 nm en moyenne. La conductivité de ces nanoparticules croît lorsque la température augmente, ce qui est due à leurs compositions et à leurs distributions cationiques. Une forte constante d'anisotropie a été enregistrée pour une teneur en cobalt de 1,8 ceci a été lié, d'une part, à la contribution supplémentaire d'anisotropie de surface et à l'effet de taille, et d'autre part à l'augmentation d'ions de cobalt Co^{2+} dans les sites octaédriques.

Jianjun Li et al. [7] dans leur travail ont étudié les propriétés magnétiques des nanoparticules de MnFe_2O_4 synthétisées par voie sol-gel et calcinées à différentes températures (de 450 à 700°C). Ils ont montré que lorsque la température de calcination augmente le taux d'occupation des ions de fer dans les sites tétraédriques augmente au dépend des sites octaédriques, c'est-à-dire que le degré d'inversion augmente avec la température de calcination.

A. Najafi Birgani et al. [27] ont étudié les nanoparticules de ferrite de zinc ZnFe_2O_4 ayant différentes tailles et synthétisées à différentes températures (400, 500 et 1100°C) en utilisant la méthode de réaction à l'état solide. Ils ont étudié l'effet de la température de synthèse sur la position des anions d'oxygène et sur la distribution des cations dans les sites A et B et ils ont trouvé que la distribution cationique de ces ferrites passe d'une structure spinelle normale à une structure mixte.

Gopathi Ravi Kumar et al. [28] ont étudié les effets de la température et de la durée de calcination sur des nanoparticules $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthétisées par voie sol-gel et calcinées à 1000°C pendant 24h. Le paramètre de maille augmente avec le dopage en cuivre. L'analyse

des mesures magnétiques montre un changement d'ordre magnétique à une teneur en cuivre de 0,5.

M.J. Iqbal et al. [29] ont synthétisé et étudié des nanoparticules de CoFe_2O_4 de différentes tailles préparées par deux procédés distincts, par la méthode sol-gel et par combustion. Les résultats ont montré qu'il y a une brusque diminution des propriétés électriques (résistivité et constantes diélectriques) des échantillons lorsque la taille des cristallites se rapproche de 84 nm.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rappelé d'une façon générale le principe du magnétisme et rappelé quelques propriétés magnétiques particulières des nano-ferrites. Nous avons aussi défini et décrit les différents termes de l'énergie totale et de l'anisotropie magnétique et de leurs origines. Dans une dernière partie de ce chapitre, nous avons donné un résumé sur quelques propriétés remarquables des nano-ferrites ainsi que l'effet de la méthode et des conditions de synthèse sur ces propriétés.

Bibliographie

- [1] Belkroum K., Thèse de doctorat de l'Université de Mentouri-Constantine, Algérie (2009).
- [2] Antoshina L.G., Goryaga A.N., Kokorev A.I., *J. Magn. Magn. Mater.* 258 (2003) 516.
- [3] Qi F., Chu W., Xu B., *Chem. Eng. J.* 284 (2016) 28.
- [4] Ding Y., Yang Y., Shao H., *Solid State Ion.* 217 (2012) 27.
- [5] Feng J., Su L., Ma Y., Ren C., Guo Q., Chen X., *Chem. Eng. J.* 221 (2013) 16.
- [6] Ko D., Poepelmeier K.R., Kammler D.R., Gonzalez G.B., Mason T.O., Williamson D.L., Young D.L., Coutts T.J., *J. of Solid State Chem.* 163 (2002) 259.
- [7] Jianjun Li, Hongming Yuan, Guodong Li, Yanju Liu, Jinsong Leng, *J. Magn. and Magn. Mater.* 322 (2010) 3396.
- [8] Verite M., Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, France (2002).
- [9] Kittel C., *Physique de l'état solide* édition Dunod, 1998.
- [10] Grafoute M., Thèse de doctorat de l'Université du Maine France (2004).
- [11] Brissonneau P., *Revue de Physique Appliquée* 9 (1974) 783.
- [12] Hallynck S., Thèse de doctorat de l'Université de Strasbourg I, Louis Pasteur, France (2005).
- [13] Bertaut E.F., *J. Phys. Radium* 12 (1951) 252.
- [14] Chinnasamy C.N., Narayanasamy A., Ponpandian N., Justin Joseyphus R., Chattopadhyay K., Shinoda K., Jeyadevan B., Tohji K., Nakatsuka K., H. Guérault, Greneche J-M., *Scripta mater.* 44 (2001) 1411.
- [15] Carta D., Casula M.F., Falqui A., Loche D., Mountjoy G., Sangregorio C., Corrias A., *J. Phys. Chem.* 113 (2009), 8606.
- [16] M. Wakaki, K. Wakamura, *Ternary and Multinary Compounds in the 21st Century- IPAP Books 1* (2001).
- [17] Mr. Kiran G. Saija, Thèse de doctorat de l'Université Saurashtra, Rajkot, India (2012)
- [18] S. Krupicka et P. Novak, Ed. *Ferromagnetic Materials*, vol. 3. North-Holland, Amsterdam (1982).
- [19] Shang-Di Mo, Lizhi Ouyang, Ching W.Y., Isao Tanaka, Yukinori Koyama, Riedel R. *Phys. Rev. Letter.* 83 (1999) 5046.
- [20] Bertaut E.F., *J. Phys. Radium*, 12 (1951) 252.
- [21] Bui Thi Mai Anh, Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse3 Paul Sabatier, France (2015).
- [22] Catherine Thiriet-Dodane, Thèse de doctorat de l'Université Paris Orsay, France (2002).

- [23] Ould Fella O., Thèse de doctorat de l'Université Mouloud Mammeri, Tizi-ouzou, Algérie (2013).
- [24] Huchet G., Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, France (2010).
- [25] Kavas H., Baykal A., Toprak M.S., Koseöglu Y., Sertkol M., Aktas B., J. Alloys and Compd. 479 (2009) 49.
- [26] Ajroudi L., Thèse de doctorat de l'Université du Sud, Toulon, France (2011).
- [27] Birgani A.N., Niyafar M., Hasanpour A., J. Magn. Magn. Mater. 374 (2015) 179.
- [28] Gopathi Ravi Kumar, Katrapally Vijaya Kumar, Yarram Chetty Venudhar, Materials Sciences and Applications 3 (2012) 87.
- [29] Javed Iqbal M., Yaqub Nadia, Bogdan Sepiol, Bushra Ismail, Mat. Res. Bull. 46 (2011) 1837.

Chapitre II

Synthèse et caractérisation des échantillons

I. Introduction

Au cours de ces dernières années, les nanoparticules magnétiques ont suscité un intérêt croissant, de la part de plusieurs laboratoires de par le monde, en raison de leurs propriétés nouvelles, constituant ainsi à la fois un challenge scientifique et technologique compte tenu de leurs applications dans divers domaines allant de l'enregistrement magnétique au stockage de l'information tout en passant par des applications aussi bien dans les domaines de la médecine que de l'environnement. En effet, les techniques variées de synthèse de ces nanoparticules telles que le sol-gel, la mécanosynthèse et la coprécipitation ont permis de mieux contrôler aussi bien la taille que la morphologie de ces nanoparticules tout en ayant des compositions et des comportements reproductibles. La maîtrise des techniques de synthèse et l'optimisation des différents paramètres de ces nanoparticules permettent d'appréhender les développements fondamentaux du magnétisme intra-particule et inter-particule [1,2].

La maîtrise des techniques de synthèse associée aux méthodes de caractérisation structurale, magnétique et électrique telles que la DRX, le MEB, le VSM, ... ont permis l'émergence de nouveaux nanomatériaux dans lesquels, en dessous d'une certaine taille critique, la proportion des atomes de surface devienne non négligeable comparée à celle de volume. Ce qui leurs confère de nouvelles propriétés tant demandées par les industriels.

II. Méthodes de synthèse de nanoparticules

Les nanomatériaux manufacturés destinés à des usages industriels peuvent être synthétisés selon deux approches différentes. On différencie la méthode dite « ascendante » (en anglais bottom-up) de la méthode dite « descendante » (top-down).

L'approche « ascendante » vient des laboratoires de recherche et des nanosciences. Elle consiste à construire les nano-objets et les nanomatériaux atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat. L'assemblage ou le positionnement des atomes, des molécules ou des agrégats s'effectue de façon précise et contrôlée, permettant ainsi l'élaboration de matériaux fonctionnels dont la structure est complètement maîtrisée.

L'approche « descendante » est issue de la microélectronique. Elle consiste à réduire et plus précisément à miniaturiser les systèmes actuels en optimisant les technologies industrielles existantes. Les dispositifs ou les structures sont ainsi graduellement sous-dimensionnés ou fractionnés jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques.

Les deux approches tendent à converger en termes de gamme de tailles des objets. L'approche « bottom-up » semble néanmoins plus riche en termes de type de matière, de diversité d'architecture et de contrôle de l'état nanométrique alors que l'approche « top-down » permet d'obtenir des quantités de matière plus importantes mais le contrôle de l'état nanométrique s'avère plus délicat.

II.1. Synthèse par des méthodes physiques

Différentes méthodes utilisant des procédés physiques (évaporation/condensation, pyrolyse laser, irradiation, ...) sont utilisées pour synthétiser les nanoparticules.

II.1.1. Evaporation/condensation

Cette méthode consiste à évaporer un métal par chauffage puis à condenser cette vapeur métallique afin d'obtenir des nanopoudres formées de particules nanométriques dispersées. Le type de chauffage dépend de la tension de vapeur du métal, c'est-à-dire de sa capacité à s'évaporer, de la force de la liaison chimique et également de l'état de surface.

La difficulté de cette technique est le contrôle de la taille nanométrique. Ce mode de préparation est employé au niveau de la production industrielle de nanopoudres métalliques et céramiques.

II.1.2. Pyrolyse laser

La pyrolyse laser est une méthode de synthèse souple et efficace produisant des poudres nanométriques. Elle repose sur l'interaction en jets croisés entre l'émission d'un laser CO₂ et un flux de réactifs. Le transfert d'énergie résonnant provoque une élévation rapide de température dans la zone de réaction par excitation des niveaux vibrationnels des molécules,

les précurseurs sont dissociés et une flamme apparaît dans laquelle se forment les nanoparticules qui subissent ensuite un effet de trempe en sortie de flamme comme le montre la figure II.1. Les poudres sont entraînées par un flux gazeux dans une zone où elles seront collectées. Dans la plupart des cas, cette collecte s'effectue sur poudre sèche.

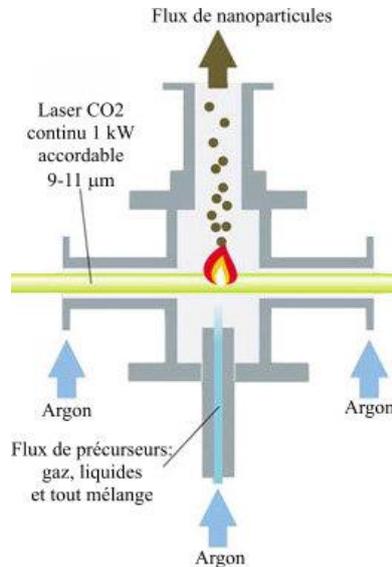


Fig. II.1 : Schéma de principe d'un réacteur de pyrolyse laser

Parmi les avantages de cette méthode, on peut citer :

- la réaction en flux ;
- une grande pureté chimique des produits, essentiellement limitée par la pureté des réactifs ;
- une bonne homogénéité physique et chimique ;
- une vitesse de trempe rapide ;
- une bonne souplesse d'utilisation.

Selon les mélanges de précurseurs introduits dans le réacteur, une grande variété de poudres peut être synthétisée, fullerènes, suies carbonées, etc.

II.2. Synthèse par des méthodes chimiques

La chimie du solide offre divers modes de préparation physico-chimiques et électrocatalytiques des oxydes mixtes (spinnelle, pérovskite, pyrochlore, ...). Les propriétés de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse et de calcination. On distingue plusieurs méthodes de synthèse, nous ne décrivons dans ce qui suit que quelques-unes, les plus utilisées.

II.2.1. Méthode sol gel

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ». Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée « sol ». La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation.

Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide et non déformable.

Le gel correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel de liaisons de Van der Waals. Le temps nécessaire au « sol » pour se transformer en « gel » est appelé temps de gel (ou point de gel). La réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au point de gel ; elle se poursuit. Il existe deux voies de synthèse sol-gel:

- Voie inorganique ou colloïdale
- Voie métallo-organique ou polymérique

Par cette technique, on peut aboutir soit à des matériaux sous forme de couches minces, soit à de nanomatériaux sous forme de poudre [3-6]. Le schéma de principe d'une telle technique est montré en figure II.2.

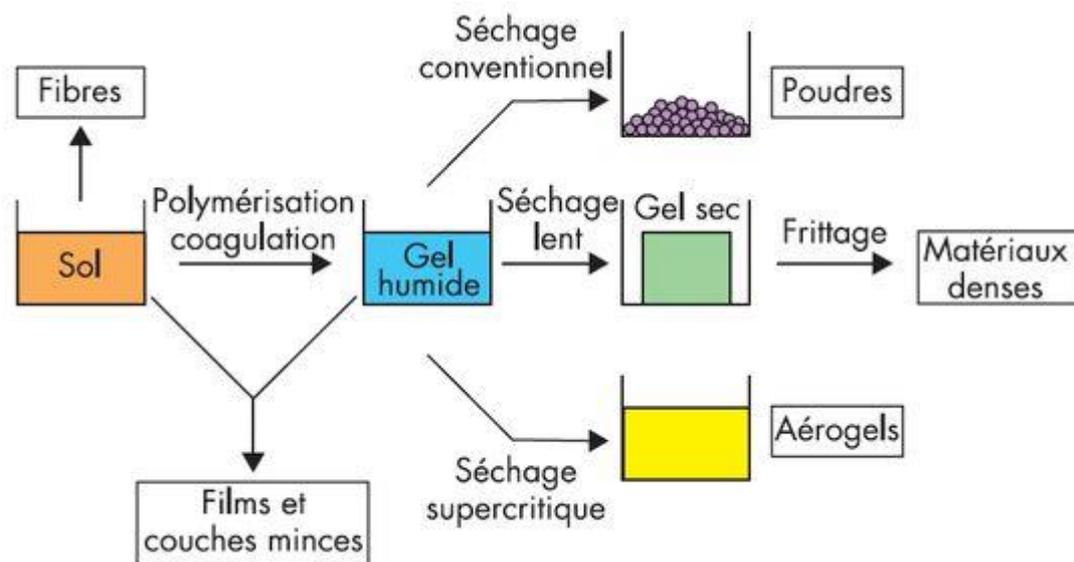


Fig. II.2 : Etapes de synthèse d'un matériau par voie sol gel [4].

II.2.2. Méthode de coprécipitation

Comparée aux autres méthodes de synthèse, la coprécipitation peut conduire à l'obtention de plus grandes quantités de poudre et à des tailles de grains nanométriques. Afin d'obtenir par chimie douce des poudres de tailles de grains contrôlées, de stœchiométrie déterminée et exemptes d'impuretés, deux étapes sont nécessaires :

- La première consiste à réaliser la précipitation de la poudre : c'est la partie chimie douce proprement dite. Elle permet soit l'obtention directe de l'oxyde mixte attendu, soit l'obtention de précurseurs composés d'oxydes ou d'hydroxydes des métaux entrant dans la composition de l'oxyde mixte attendu.
- La deuxième étape, constituée d'un ou plusieurs traitements thermiques, est nécessaire pour éliminer les résidus de synthèse qui restent collés à la surface des grains et ce afin d'obtenir le composé désiré [4].

Afin de contrôler la morphologie, la taille et la distribution de tailles des nanoparticules synthétisées par coprécipitation, il est nécessaire de maîtriser le déroulement des quatre étapes suivantes, intervenant dans la formation du produit:

- La génération d'un précurseur apte à se condenser ;
- La naissance de germes par condensation ;
- La croissance de germes par condensation ;
- Le vieillissement des particules.

II.2.3. Synthèse par réaction à l'état solide

Cette technique de synthèse classique est la plus utilisée dans l'industrie, elle consiste à mélanger plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de manière à ce que la réaction s'effectue à l'état solide.

Une telle réaction se produit dans un premier temps à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Malgré sa popularité, cette méthode présente certains inconvénients dont on peut citer [7, 8] :

- Une faible vitesse des réactions à l'état solide qui dépend du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et temps de calcination) ;
- La mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie ;

- L'inhomogénéité de la composition du produit final obtenu, ce qui se traduit par composition moyenne différente de la composition souhaitée.

II.3. Méthode mécanique : la mécanosynthèse

La mécanosynthèse consiste à broyer des poudres micrométriques (de 1 à 50 μm) de plusieurs alliages pour les mélanger. Les poudres sont introduites dans une jarre scellée, accompagnées de billes en acier ou en tungstène selon le produit qu'on souhaite broyer. L'ensemble agité fortement avec une vitesse contrôlée, va permettre une déformation plastique accompagnée d'une usure mécanique de haute énergie. La matière est alors raffinée en continu jusqu'à l'obtention d'une taille nanométrique.

Le principe d'une telle technique repose sur la réduction de la taille des grains composants la poudre. Une certaine quantité de poudre est piégée entre les billes, après chaque impact les particules sont déformées, aplaties, soudées, fracturées et ressoudées (figure II.3).

Le broyage permet d'obtenir des poudres nanostructurées [2, 9], chose qui n'est pas toujours garantie car les poudres issues de ce procédé peuvent subir des contaminations à différents niveaux et qui peuvent être causées par :

- La nature des équipements de broyage, c'est-à-dire le matériau constituant la jarre ainsi que les billes utilisées ;
- L'atmosphère du broyage ;
- La vitesse et le temps de broyage.

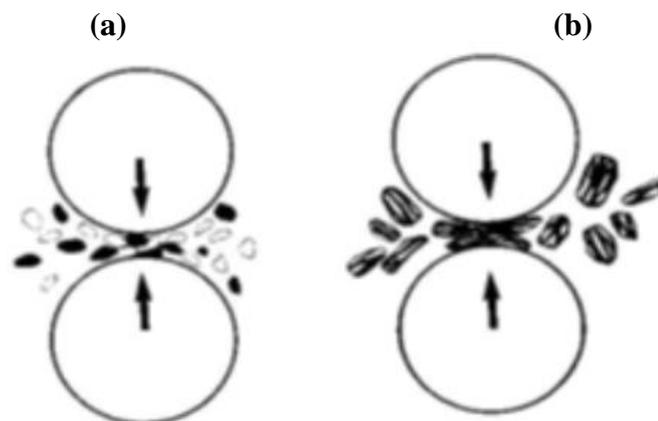


Fig. II.3 : Aspect de broyage : (a) fragmentation, (b) ressoudage des poudres

III. Méthodes de caractérisations

Dans ce qui suit, nous présentons l'ensemble des techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation de nos échantillons. Des aperçus sur les principes de leurs fonctionnements seront décrits.

III.1. Analyse thermique

L'analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (ATG) permettent l'étude du comportement thermodynamique des matériaux, par la mesure d'une propriété d'un échantillon lorsque sa température croît linéairement. Cette technique nous sera utile pour la détermination avec précision des températures de cristallisation de nos échantillons et nous permettra donc de minimiser les étapes et d'économiser le temps des calcinations de nos échantillons.

- L'ATD représente la variation de la température entre l'échantillon et une référence, elle permet d'identifier les phénomènes exothermiques ou endothermiques lors de la montée en température: évaporation, fusion, cristallisation, oxydation, ...
- L'ATG est utilisée pour étudier les phénomènes chimiques, physiques ou physicochimiques, sous une atmosphère contrôlée, qui se traduisent sous l'effet de la température et ce par une variation de la masse de l'échantillon.

L'appareillage est généralement constitué d'une microbalance et d'un four programmable en température. L'ensemble, piloté par un ordinateur, permet le traçage de la courbe de variation des masses (ATG) de l'échantillon et la courbe d'analyse thermique différentielle (ATD) (Figure II.4).

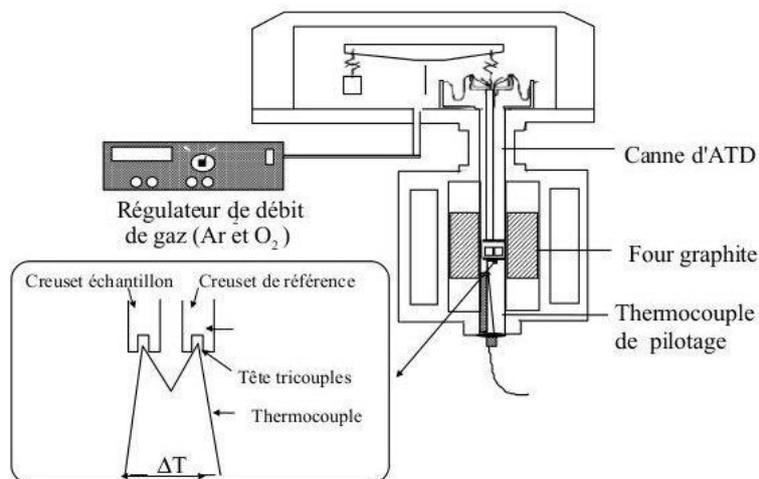


Fig. II.4 : Schéma de principe du dispositif d'ATD-ATG couplées

III.2. Diffraction des rayons X - Méthode des poudres

La diffraction des rayons X par des échantillons polycristallins est probablement la technique de caractérisation la plus utilisée dans le domaine des sciences des matériaux. Cette technique consiste à mesurer les intensités et les positions des pics et ce afin d'en tirer des informations permettant :

- L'identification des phases présentes dans l'échantillon ;
- La précision sur la qualité et le degré de cristallinité de l'échantillon étudié ;
- L'estimation de la taille des cristallites à partir de la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense.

III.2.1. Principe de fonctionnement

La diffraction des rayons X est la technique de base à toute étude de matériau, elle repose sur:

- La structure périodique du cristal ;
- La nature électromagnétique des rayons X.

Dans un cristal, les distances interatomiques sont de l'ordre de l'angström ce qui implique que les rayonnements utilisés dans une expérience de diffraction X auront des longueurs d'onde allant de 0.5 à 2Å. Etant des ondes électromagnétiques, les rayons X interagissent avec les électrons des atomes de la matière. Seule la diffusion cohérente, sans perte d'énergie, du rayonnement par les atomes est intéressante pour nous.

L'état cristallin est caractérisé par la répartition tripériodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires {h,k,l}. Les distances interréticulaires d_{hkl} dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être déterminées via une expérience de diffraction de rayons X. Si on considère un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal, la diffraction aura lieu chaque fois que la condition ou loi de Bragg est réalisée (figure II.5 et II.6):

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

où :

- λ représente la longueur d'onde du faisceau de rayons X ;
- d_{hkl} est la distance interréticulaires ;
- θ est l'angle d'incidence des rayons X.

- n est un entier représentant l'ordre de diffraction

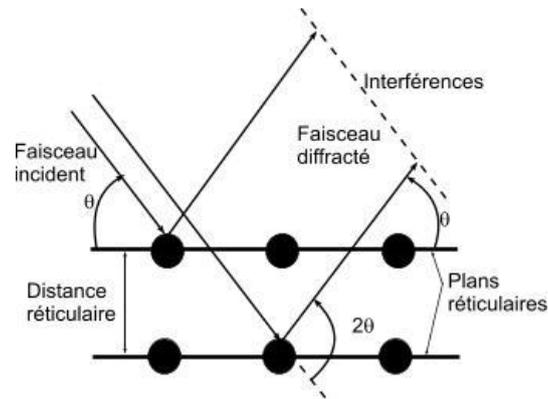


Fig. II.5 : Diffraction des rayons X par les plans réticulaires

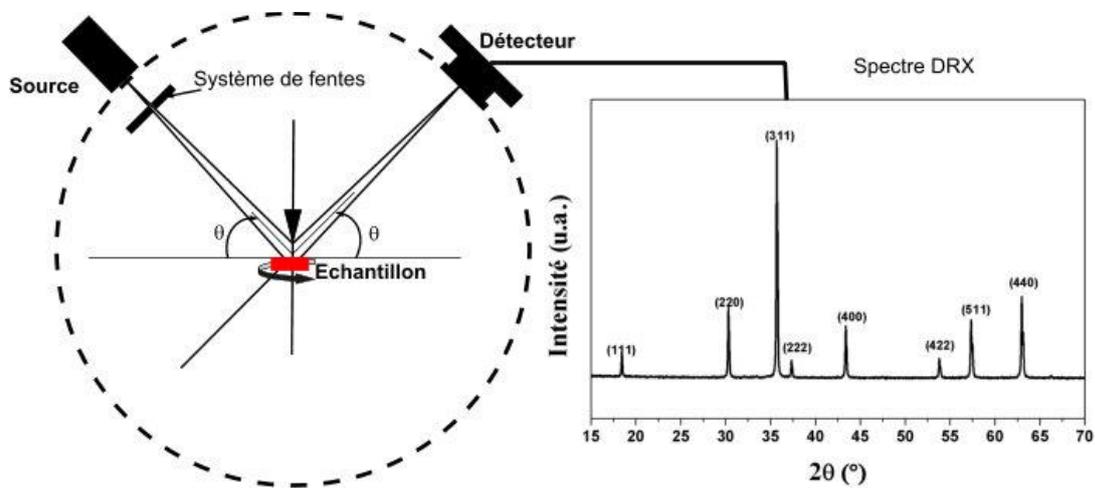


Fig. II.6 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X

Pour identifier la phase, de notre poudre, on compare les valeurs observées aux valeurs classées du fichier de référence (base de données cristallographiques) en commençant d'abord par les paramètres d_{hkl} correspondant aux intensités les plus élevées. L'indexation d'un diagramme de diffraction consiste à définir les plans aux quels correspond chaque réflexion. Après l'indexation du diagramme, on obtient une liste des valeurs observées d_{hkl} associées à leurs intensités $I(h,k,l)$, ce qui permet d'évaluer les paramètres de maille et le volume de la maille.

Les paramètres linéaires a , b et c de la maille du système peuvent être calculés à l'aide de la formule suivante :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

III.2.2. Taille moyenne des cristallites : loi de Debye-Scherrer

La loi de Debye-Scherrer permet de relier directement les raies de diffraction à la taille moyenne des cristaux du solide et d'en avoir une estimation et ce à partir de la

$$\text{relation : } D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\Delta(2\theta)\cos(\theta)}$$

Avec :

- D_{hkl} : taille moyenne des cristallites dans la direction hkl, exprimée en Å ;
- k : constante de Scherrer généralement prise égale à 0.9 ;
- $\Delta(2\theta)$: largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction, exprimée en radian ;
- θ : angle de Bragg
- λ : longueur d'onde du rayonnement, exprimée en Å.

Il est à noter que plus le pic de diffraction est large plus la taille de la cristallite est petite. L'équation ci-dessus permet d'obtenir le diamètre moyen d'une cristallite, en considérant cette dernière comme étant sphérique. Cette méthode de calcul ne peut s'appliquer que pour des particules dont les tailles sont comprises entre 3 et 300nm environ. En dessous de 3nm, l'élargissement devient trop important pour permettre une mesure précise tandis qu'au-delà de 300nm, l'élargissement du pic est confondu avec l'élargissement de l'instrument.

III.2.3. Affinement des spectres par la méthode de Rietveld

L'affinement d'un modèle de structure se base sur sa capacité de reproduire l'ensemble du diagramme expérimental. L'optimisation du modèle prend en compte simultanément l'ensemble de tous les facteurs affectant la mesure du diagramme à savoir les structures cristallines, les effets de l'optique de diffraction, les facteurs instrumentaux ainsi que d'autres caractéristiques de l'échantillon (par exemple les constantes réticulaires).

Les techniques de traitement des diagrammes de poudre reposent essentiellement sur des méthodes d'ajustement de modèles calculés à partir de données observées et ce afin d'obtenir l'information recherchée (paramètres de maille, distance et angle de liaison, taille des particules, fractions massiques, etc). Parmi les méthodes utilisées pour l'affinement des spectres de diffractions des rayons X, la méthode de Rietveld est la plus utilisée et c'est cette méthode que nous avons utilisé pour l'ajustement de nos spectres.

Cette méthode [12-17] considère le diagramme mesuré dans son intégralité, elle consiste tout d'abord et avant d'entamer l'affinement d'avoir des diagrammes de très bonne qualité et ce afin d'en tirer des résultats fiables. La méthode consiste à ajuster le profil calculé à celui observé en tenant compte à la fois des intensités diffractées et du profil du diagramme de diffraction. Le principe repose sur la minimisation par la méthode des moindres carrés de la différence entre les intensités observées et calculées, affectées de leur poids statique. Divers paramètres sont alors affinés :

- Le fond continu qui est estimé par interpolation linéaire entre les points pour lesquels aucune contribution de pics n'existe ;
- Les paramètres de profil des raies de diffraction (η_0 , X, U, V et W) qui sont décrit par une fonction de type Pseudo-Voigt (PV) qu'est une combinaison linéaire de fonctions Lorentziennes (L) et Gaussiennes (G) : $PV = \eta \cdot L + (1 - \eta) \cdot G$. Le paramètre de mélange η , qui définit la forme des pics entre les limites gaussienne ($\eta=0$) et Lorentzienne ($\eta=1$), varie avec l'angle de diffraction 2θ comme suit $\eta = \eta_0 + X(2\theta)$ où X prend en compte l'évolution du facteur de forme en fonction de l'angle 2θ .
- La dépendance angulaire de la largeur H des raies est décrite par une relation de type Caglioti :

$$H^2 = U \cdot \tan^2\theta + V \cdot \tan\theta + W$$
où U, V et W sont les coefficients de Caglioti.
- Les paramètres structuraux à savoir les paramètres de maille, les positions atomiques, le taux d'occupation de chaque site par les atomes et les facteurs de déplacements atomique isotrope.

Afin de quantifier l'accord entre les diagrammes de diffraction X expérimental et calculé pour une hypothèse structurale donnée, on utilise des facteurs de reliabilité (ou de qualité) définis comme suit :

- Le facteur R_{wp} de profil pondéré est donné par :

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i W_i |y_{i\text{ obs}} - y_{i\text{ cal}}|^2}{\sum_i W_i y_{i\text{ obs}}^2}}$$

Avec :

- $y_{i\text{ obs}}$: l'intensité observée pour un angle de diffraction $2\theta_i$;
- $y_{i\text{ cal}}$: l'intensité calculée pour l'angle $2\theta_i$;
- W_i : le poids statique de chaque intensité.

- Le facteur R_{Bragg} de Bragg basé sur les intensités intégrées :

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_i |I_{i\text{ obs}} - I_{i\text{ cal}}|^2}{\sum_i I_{i\text{ obs}}^2}$$

Où I_i représente l'intensité intégrée de la réflexion i .

•Le "Goodness-of-Fit" χ^2 :

$$\chi^2 = \frac{\sum_i W_i \left| y_{i\text{ obs}} - \left(\frac{1}{C}\right) y_{i\text{ cal}} \right|^2}{(N - P + C)}$$

Où N, P et C sont respectivement le nombre d'informations utilisées, le nombre de paramètres affinés et le nombre de contraintes.

III.3. Microscopie électronique à balayage

Les microscopes électroniques à balayage (MEB) sont de puissants outils de caractérisation des matériaux, ils permettent d'obtenir des images à informations topographiques, les compositions chimiques, les orientations cristallines, ...

Le MEB, ou SEM (en anglais pour scanning electron microscopy) utilise un fin faisceau d'électrons émis par un canon à électrons qui balaye point par point la surface de l'échantillon. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon (figure II.7). L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la typographie de l'échantillon et de fournir une image avec une bonne résolution.

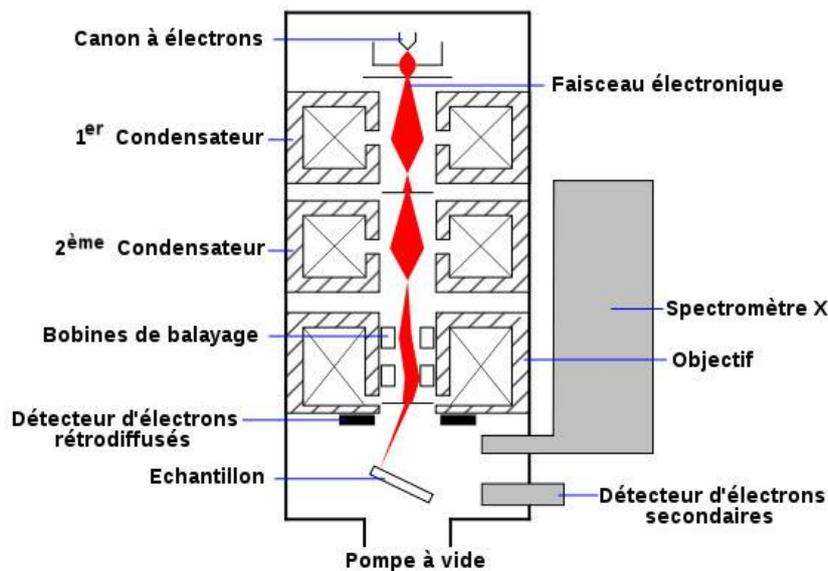


Fig. II.7 : Schéma de principe du Microscopie Electronique à Balayage.

Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électron et d'une colonne électronique dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon.

III.4. Spectrométrie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer mesure les transitions nucléaires entre l'état fondamental et l'état excité d'un atome absorbeur "Mössbauer" à partir d'un rayonnement émis par un noyau source. Découverte par Rudolf Mössbauer en 1958, cette technique non destructive a connu de larges applications, notamment en physique, chimie, métallurgie et biologie.

Dans la matière, les atomes sont généralement soumis à des champs électriques et magnétiques, créés par leur environnement électronique et qui vont perturber les niveaux d'énergie nucléaires (translation et/ou levée de dégénérescence des niveaux). Ces perturbations sont appelées interactions nucléaires hyperfines.

Les trois interactions qui sont prises en compte dans l'analyse "Mössbauer", sont :

- L'interaction monopolaire électrique, qui fournit le paramètre déplacement isomérique (IS) ;
- L'interaction quadrupolaire électrique, qui fournit le paramètre séparation quadrupolaire (QS) ;
- L'interaction dipolaire magnétique, qui fournit le paramètre champ hyperfin (H_{hyp}).

III.4.1. Le déplacement isomérique (Isomer Shift)

L'interaction mono-polaire électrique est fonction de la densité de charges électroniques au noyau. Seuls les électrons s participent à cette densité de charges électroniques car ils ont une probabilité de présence non nulle au noyau ; l'action des autres types d'orbitales (en général l'orbital d) est indirects et se manifeste par l'écrantage des électrons s .

Cette interaction déplace globalement les niveaux nucléaires et n'a pas d'influence sur le spectre Mössbauer (Figure II.8 (a)) mais le déplace d'une certaine valeur IS par rapport à l'origine si l'environnement du noyau absorbeur diffère de celui du noyau source.

Le déplacement isomérique des niveaux nucléaires s'écrit :

$$IS = \frac{2\pi}{3} Ze^2 \left[|\psi_{abs}(0)|^2 - |\psi_{source}(0)|^2 \right] \left[\langle R^2 \rangle_e - \langle R^2 \rangle_f \right]$$

où :

- Z est le numéro atomique ;
- e est la charge du proton ;
- $|\psi_{abs}(0)|^2$ est la densité de probabilité de présence des électrons au noyau absorbeur ;
- $|\psi_{source}(0)|^2$ est la densité de probabilité de présence des électrons au noyau émetteur ;
- $\langle R^2 \rangle$ est le rayon quadratique moyen du noyau dans l'état excité (e) et fondamental (f).

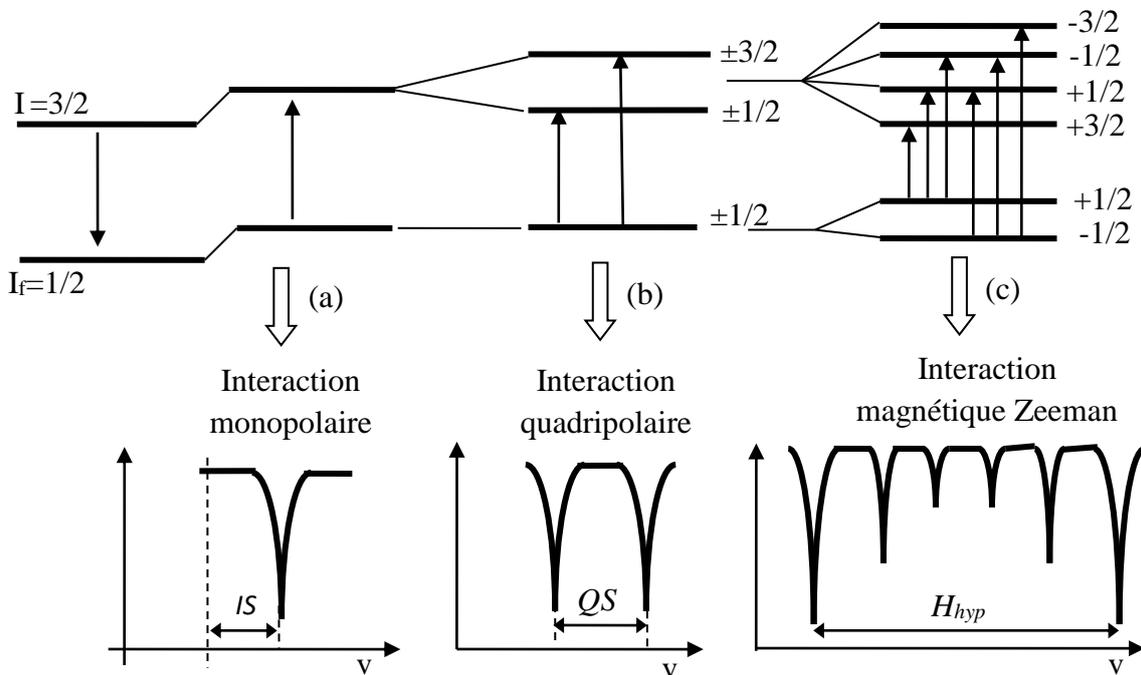


Fig. II.8 : Niveaux d'énergie nucléaire du noyau de fer et spectres Mössbauer pour chacune des interactions hyperfines.

Sur le diagramme de la figure II.9, sont indiquées les valeurs des déplacements isomériques pour chaque état d'oxydation du fer [18]. Ces valeurs sont très utiles pour caractériser des composés inconnus.

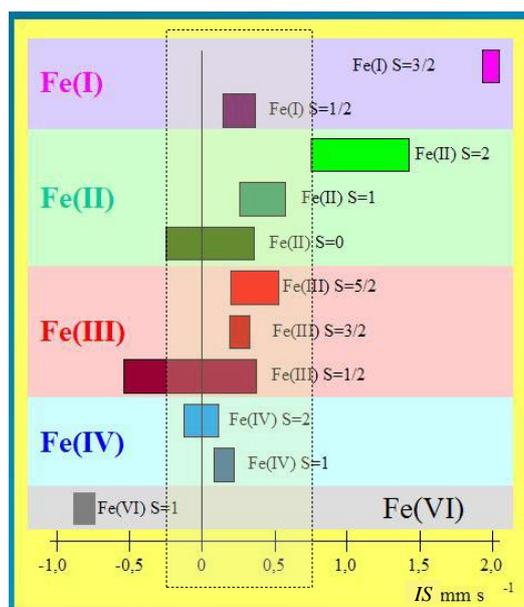


Fig. II.9 : Déplacements isomériques observés dans certains composés de fer (ces valeurs sont relatives au fer métallique à la température ambiante).

Ce diagramme peut être divisé en deux zones : une zone où on n'a pas de recouvrement de gamme, le composé est facilement reconnu directement à partir de la valeur du déplacement isomérique, et une zone où on a un recouvrement des gammes, pour caractériser dans ce cas le composé, il faut inclure dans l'analyse la valeur de la séparation quadrupolaire.

Il est à remarquer que la valeur la plus positive du déplacement isomérique se produit avec des composés de fer Fe(I) avec un spin $S = 3/2$, ces composés ont sept électrons d qui forment un écran très fort entre les électrons s et le noyau, ceci réduit nettement la densité des électrons s dans le noyau. Les valeurs fortement négatives du déplacement isomérique sont pour des composés de fer Fe(VI) avec spin $S = 1$, ces composés ont uniquement deux électrons d, l'effet d'écran dans ce cas est très faible, et la densité des électrons s au noyau devient relativement grande.

III.4.2. L'effet quadrupolaire

Pour les niveaux de spins nucléaires $I > 1/2$, la distribution des charges nucléaires n'est plus sphérique et ces états sont caractérisés par un moment quadrupolaire 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 quadrupolaire du noyau et le gradient de champ électrique de la distribution électronique levant partiellement la dégénérescence des niveaux nucléaires de spin $I > 1/2$. Cela entraîne alors l'apparition de deux transitions d'énergie

différentes (figure II.8 (b)). 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 :

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

Dans le cas du ^{57}Fe la levée partielle de dégénérescence de l'état excité $I = 3/2$ conduit à deux niveaux séparés de $\Delta E_Q = eQV_{zz}/2$.

On utilise également dans la littérature les expressions suivantes pour mesurer l'effet quadrupolaire :

- Constante quadrupolaire (quadrupole constante QC) : $4\varepsilon = V_{zz}eQ$.
- Séparation quadrupolaire (quadrupole splitting QS) : $\Delta E_Q = 2\varepsilon$.
- L'effet quadrupolaire est absent, quand V_{zz} est nul.

III.4.3. L'interaction magnétique (Effet Zeeman)

Interaction dipolaire magnétique qui fournit le paramètre champ hyperfin (H_{hyp}) n'est autre que l'interaction du moment magnétique nucléaire avec l'induction magnétique créée au noyau par son environnement électronique. Cette interaction est aussi appelée effet Zeeman nucléaire. L'Hamiltonien H exprimant l'énergie d'interaction du moment magnétique nucléaire avec le champ magnétique environnant s'écrit [19] :

$$H = -g\mu_n I \cdot H_{\text{hyp}}$$

où :

- I est le spin nucléaire ;
- H_{hyp} est le champ magnétique hyperfin ;
- g est le rapport gyromagnétique ;
- $\mu_n = \frac{e\hbar}{2m_p}$ est le magnéton nucléaire, valant $0,5 \times 10^{-26} \text{A.m}^2$, avec m_p la masse du proton.

Dans un repère orthogonal dont l'axe Oz est dirigé suivant H , les niveaux d'énergies correspondants sont :

$$E_k = -g\mu_n H_{\text{hyp}} m_I$$

Où m_I représente la projection sur Oz du spin nucléaire ($m_I = -I, \dots, 0, \dots, I-1, I$).

Dans le cas du ^{57}Fe , les transitions entre l'état excité ($I=3/2$) et l'état fondamental ($I=1/2$) donnent lieu à 6 raies d'absorption en accord avec les règles de sélection ($\Delta m_I = 0$ ou ± 1) (figure II.8 (c)). Dans ce cas la dégénérescence est complètement levée et le spectre Mössbauer se présente sous forme d'un sextuplet (Figure II.8 (c)). L'éclatement de ces raies spectrales est directement proportionnel à l'induction magnétique au noyau.

III.4.4. Origine du champ hyperfin

Dans le cas d'une matière dotée d'une aimantation spontanée, le champ magnétique hyperfin H_{hyp} agissant au noyau est un champ interne provenant des propres électrons de l'atome considéré et des atomes voisins, il est donc la somme de plusieurs contributions [20] :

$$H_{\text{hyp}} = H_{\text{con}} + H_{\text{dip}} + H_{\text{orb}}$$

- H_{con} est le champ de contact dû à l'interaction de Fermi, c'est-à-dire l'interaction d'échange entre le noyau et la différence de densité des électrons de spin \uparrow et \downarrow au niveau du noyau.
- H_{dip} est le champ dipolaire. Vu que les électrons portent un moment magnétique via leur spin, ce moment magnétique crée un champ magnétique au noyau situé à la distance r_i . Les spins électroniques concernés sont aussi bien ceux des électrons de l'atome sonde et ceux des atomes voisins.
- H_{orb} est le champ magnétique orbital créé par les seuls électrons de moment cinétique orbital \vec{L} non nul. Sont donc exclus les électrons s et les électrons des couches complètes ou demi-complètes.

III.4.5. Probabilité de transition : intensités relatives des pics

Les intensités relatives des pics d'un spectre Mössbauer sont théoriquement dans les rapports : 3 : x : 1 : 1 : x : 3, avec $x = 4 \frac{\sin^2 \theta}{1 + \cos^2 \theta}$, avec θ l'angle entre la direction des rayons gamma incidents (perpendiculaire à la surface de l'échantillon) et la direction moyenne des moments magnétiques des atomes de fer. Ainsi, si les moments magnétiques des atomes de fer sont confinés dans le plan ou perpendiculaires au plan, les intensités relatives des pics sont alors dans les rapports 3 : 4 : 1 : 1 : 4 : 3 ou 3 : 0 : 1 : 1 : 0 : 4. Pour une distribution aléatoire des moments magnétiques des atomes de fer dans l'échantillon, les intensités relatives des pics sont dans les rapports 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3.

III.4.6. Acquisition des spectres Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer par transmission comprend la production 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.10).

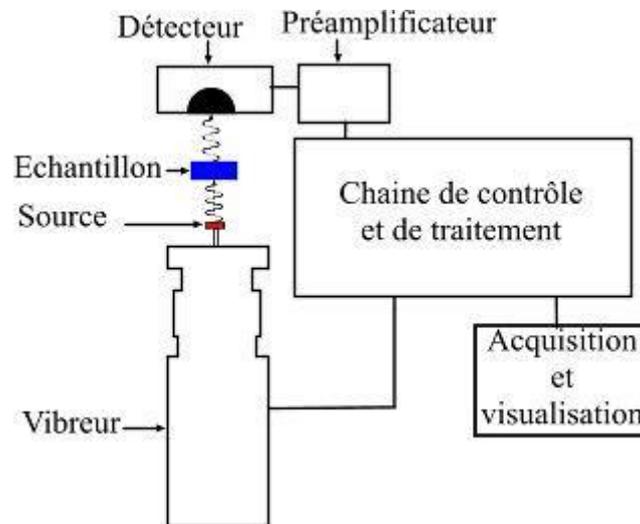


Fig. II.10 : Diagramme schématisé d'un spectromètre Mössbauer en géométrie de transmission.

La source se déplace en décrivant un mouvement de va et vient avec une accélération constante entre deux vitesses extrêmes qui dans notre situation sont de $\pm 12,5 \text{ mm/s}$. Pour obtenir ces vitesses nous avons utilisé un signal triangulaire.

L'échantillon est l'élément contenant les atomes de fer qu'on veut analyser, qui dans notre cas se présente sous forme de poudre. Le détecteur est un compteur proportionnel à gaz qui nécessite un circuit de pré-amplification suivi d'un amplificateur et d'une électronique de comptage qui va permettre de classer automatiquement les photons détectés en fonction de la vitesse de la source. Le spectre est enregistré sur 512 canaux qui correspondent à un mouvement d'aller et retour de la source.

Sur le spectre Mössbauer, l'énergie perçue par l'absorbeur est exprimée en millimètre par seconde (mm/s) par rapport à l'énergie au repos des photons. L'intensité transmise en fonction de la vitesse est convertie en un signal digital grâce à un analyseur multicanal (1024 canaux). Le spectre obtenu est dédoublé en deux spectres qui sont l'image miroir l'un de l'autre. Ce dédoublement est causé par le mouvement de la source, car sur une période la source possède deux fois la même vitesse mais à deux distances différentes de l'échantillon ce qui introduit un taux de comptage différent pour la même vitesse. Pour éliminer cet effet de

dédoublément, on superpose les deux spectres et c'est ce que l'on appelle le repliement du spectre.

La calibration de l'échelle des vitesses est effectuée à partir d'un spectre d'une feuille de fer dont la position des pics est connue à la température ambiante.

Le banc Mössbauer utilisé dans ce travail est celui du Laboratoire de Physique des Matériaux de l'Université Sultan Moulay Slimane (Figure II.11) introduit pour la première fois au Maroc en 2004.



Fig. II.11 : Spectromètre Mössbauer du Laboratoire de Physique des Matériaux

III.4.7. Méthodes d'analyse des spectres

Le dépouillement des spectres Mössbauer est le maillon ultime après l'acquisition. C'est une étape qui ne peut être menée sans avoir des connaissances sur l'échantillon à analyser. Dans les systèmes complexes, il est nécessaire de mener des études en fonction de la température ou en fonction d'un champ magnétique extérieur appliqué à l'échantillon (champ parallèle ou perpendiculaire au plan de l'échantillon).

Les spectres, relatifs aux échantillons minces, peuvent être analysés par superposition de Lorentziennes ayant la forme suivante:

$$I(E) = \frac{\Gamma}{2\pi} \frac{1}{(E - E_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}$$

où :

Γ est la largeur à mi-hauteur,

E est la position par rapport à E_0 ,

Il faut noter que l'ajustement des spectres mesurés dépend de la résolution des pics, ainsi :

- Si les sous spectres sont bien résolus, et dans le cas d'un spectre magnétiquement éclaté, on ajuste pour chaque sextuplet Zeeman, le champ hyperfin et le déplacement isomérique par une procédure de moindres carrés. Dans le cas d'un spectre paramagnétique, on ajuste la séparation quadripolaire pour chaque doublet.
- Si les sous spectres présentent des pics très élargis, ils sont traités par une distribution de champ hyperfin et/ou d'effet quadripolaire.

III.4.8. Spectrométrie Mössbauer sous champ

La spectrométrie Mössbauer sous champ magnétique permet d'étudier l'influence d'un champ magnétique extérieur sur les propriétés intrinsèques du matériau. Le champ effectif H_{eff} vu par le noyau résulte de la somme vectorielle du champ hyperfin H_{hyp} et du champ appliqué H_{ext} (figure II.12 (b)).

L'angle θ devient l'angle entre le champ effectif vu par le noyau et la direction de propagation du rayonnement gamma (figure II.12).

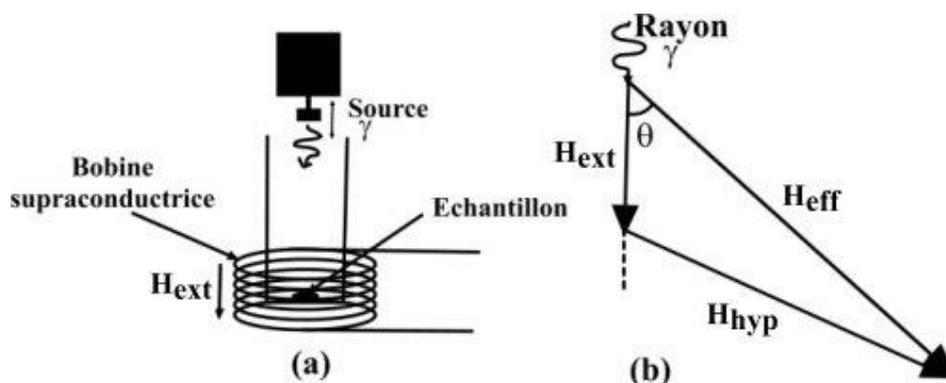


Fig. II.12 : Configuration expérimentale de la spectrométrie Mössbauer sous champ

L'utilisation du champ magnétique extérieur permet de contrôler l'orientation du champ local vu par le noyau. Les rapports des intensités des raies sont liés à l'orientation du champ effectif et donc à l'ordre magnétique des réseaux d'atomes résonnants.

L'application d'un champ magnétique extérieur parallèle aux moments magnétiques a pour effet d'augmenter la valeur du champ hyperfin du premier site et de le diminuer pour le

deuxième. En effet, dans la plupart des ferrites, les champs hyperfins portés par les moments de Fe en site octaédrique et tétraédrique sont voisins et conduisent à des sextuplets peu résolus, ne permettant pas de distinguer et d'estimer quantitativement les proportions respectives de chacune des composantes. Par conséquent, en appliquant un champ magnétique extérieur et compte-tenu du caractère ferrimagnétique, cette imprécision est levée. Ainsi, le champ effectif associé au moment de Fe dans le site tétraédrique devient plus grand que le champ effectif de celui dans le site octaédrique. En effet, il est important de souligner que, le moment le plus intense s'aligne parallèlement au champ extérieur alors que le moment le moins intense antiparallèlement. Ces observations permettent d'interpréter le spectre obtenu en présence d'un champ magnétique extérieur où la résolution spectrale permet d'attribuer une composante au site tétraédrique (valeur de déplacement isomérique la plus faible) et l'autre au site octaédrique (valeur de déplacement isomérique la plus élevée) ce qui permet dans ce cas d'estimer précisément les proportions respectives (figure II.13).

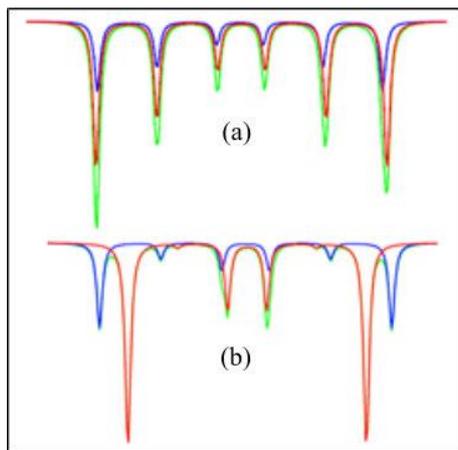


Fig. II.13 : Spectres Mössbauer, sans champ (a) et sous un champ extérieur appliqué (b) [20].

Dans le cas d'une configuration colinéaire le noyau de l'atome A voit un champ effectif $H_{\text{eff}} = H_{\text{hyp}} + H_{\text{ext}}$, alors que le noyau de l'atome B voit le champ effectif $H_{\text{eff}} = H_{\text{hyp}} - H_{\text{ext}}$. L'application d'un champ magnétique ne résout pas automatiquement le problème, il faut qu'il soit suffisamment grand pour que les contributions des deux sites soient entièrement résolues.

III.5. Mesures magnétiques

Pour compléter l'étude des propriétés structurales et magnétiques de nos nanoparticules, nous avons réalisé des mesures magnétiques sous champ et ce en utilisant un appareil VSM (Vibrating Sample Magnetometry). Ce dispositif utilise une variation de flux

magnétique dans une bobine pour induire une force électromotrice. Une différence de potentiel égale à la variation du flux magnétique peut donc être mesurée aux bornes de la bobine [21, 22], cette différence de potentiel est proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon [21].

Le système de vibration est constitué d'une membrane de vibration à laquelle est attaché le porte-échantillon. Des bobines de compensation sont intégrées dans le système afin d'éliminer le bruit causé par les vibrations externes (Figure II.14).

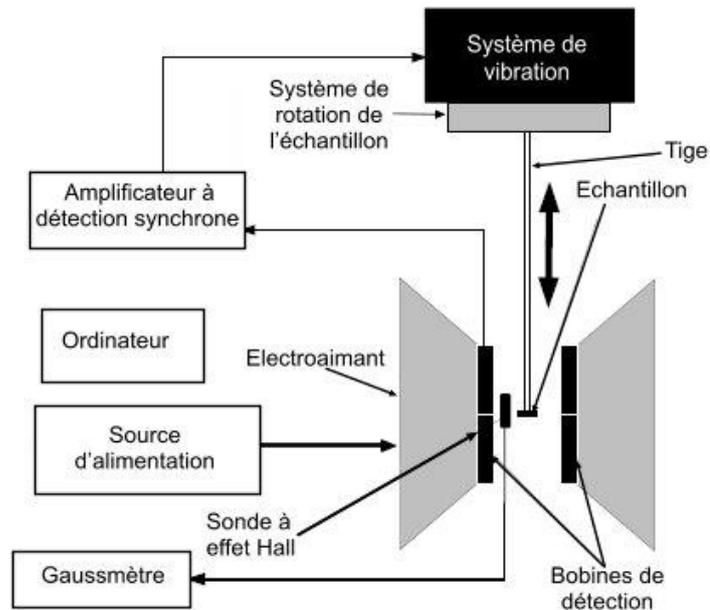


Fig. II.14 : Schéma de principe du magnétomètre à VSM

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné dans une première partie une description des méthodes les plus utilisées dans la synthèse des nanoparticules sous forme de poudre, en particulier les méthodes : sol-gel, coprécipitation et broyage.

Dans une seconde partie, nous avons fait une description des différentes techniques d'analyse des nanoparticules utilisées dans ce travail à savoir les techniques d'analyse thermique différentielle (ATD) et de thermogravimétrie (ATG), la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, la spectrométrie Mössbauer et les mesures magnétiques.

Bibliographie

- [1] Néel L., C.R. Hebd. Séan. Acad. Sci. 228 (1949) 664.
- [2] Grafoute M., Thèse de doctorat de l'Université de Maine, France (2004).
- [3] Yoshimura M., Livage J., J. Material Research Bulletin, 25 (2000) 12.
- [4] Derradji S., Thèse de doctorat de l'Université Mohamed Kheider-biskra, Algérie (2015).
- [5] Cho C.R., Jang M.S., Jeong S.Y., Kimy. B., Cryst. Res. Technol. 28 (1993) 1085.
- [6] Soares-Carvalho F., Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, France (1996).
- [7] Smart L., Moore E., Introduction à la Chimie du Solide, Ed. Masson, Paris (1997).
- [8] Boudaren C., Thèse de Doctorat de l'Université de Constantine, Algérie (2002).
- [9] Ould Fella O., Thèse de doctorat de l'Université Mouloud Mammeri Tizi-ouzou, Algérie (2013).
- [10] Guérault H., Thèse de doctorat de l'Université du Maine, France (2000)
- [11] Kittel C., Physique de l'état solide, Ed. Dunod, (1998).
- [12] Gravereau P., Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres, archives-ouvertes (HAL) (2012).
- [13] Davor Balzar, Popa N.C., The Rigaku Journal 22 (2005) 16.
- [14] Gomes J.A., Sousa M.H., Tourinho F.A., Mestnik-Filho J., Itri R., Depeyrot J., J. Magn. Magn. Mater. 289 (2005) 184.
- [15] Ko D., Poeppelmeier K.R., Kammler D.R., Gonzalez G.B., Mason T.O., Williamson D.L., Young D.L., Coutts T.J., J. of Solid State Chem. 163 (2002) 259.
- [16] Ke Sun, Zhiyong Pu, Yan Yang, Linglong Chen , Zhong Yu , Chuanjian Wu , Xiaona Jiang , Zhongwen Lan, J. Alloys and Compd. 681 (2016) 139.
- [17] Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J., Mat. Sci. Forum 378-381 (2001) 118.
- [18] Ecole thématique de spectrométrie Mössbauer, Université de Rouen, France (2001).
- [19] Janot C., Effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique, Edition Massonet Cie (1972).
- [20] Lemine O.L., Thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré Nancy-1, France (1999).
- [21] Lacroix C., Thèse de doctorat de l'Université de Montréal, Canada (2010).
- [22] NOUAR R., Thèse de doctorat de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, France (2009).

Chapitre III

Synthèse et caractérisation structurale

I. Introduction

Ce chapitre porte sur la synthèse de nanomatériaux $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1) par coprécipitation et leurs caractérisations structurales. Ces caractérisations ont été rendues possibles en utilisant des méthodes complémentaires à savoir :

- L'analyse thermique gravimétrique et différentielle ;
- La diffraction des rayons X ;
- La microscopie électronique à balayage.

Les deux premières techniques ont été réalisées au sein de l'Université Sultan Moulay Slimane de Béni-Mellal alors que la dernière a été réalisée dans le cadre d'une collaboration entre notre laboratoire de physique des matériaux et le laboratoire Physique de l'université de Coïmbra au Portugal.

On s'intéresse aux comportements structuraux de ces matériaux en fonction de la température de calcination. On cherche à déterminer en particulier la structure cristallographique, les paramètres de maille, la taille des cristallites et leurs morphologies. L'effet de la teneur de l'élément substituant, le cuivre, sur les paramètres cités ci-dessus sera examiné. Afin de tirer le maximum d'informations des spectres de diffraction X, nous utilisons différents logiciels : Diffrac.suit Eva, X'Pert High Score et FullProf utilisant la méthode de Reitveld.

II. Synthèse de nano-ferrites à base de cuivre et nickel

La synthèse de nos nano-matériaux ferrites à base de cuivre et nickel est réalisée, par voie chimique, en utilisant la méthode de co-précipitation. Ce procédé consiste à peser dans une balance de précision une masse de chlorure de fer ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), et on ajoute soit du

nitrate de cuivre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ou du nitrate de nickel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ou les deux selon l'échantillon que nous souhaitons synthétiser. Dans une première étape, les masses des précurseurs ainsi pesées sont ensuite mises dans un bécher en y ajoutant un volume de 100ml d'eau distillée. Pour la dissolution complète, la solution est soigneusement mélangée au moyen d'un agitateur magnétique et chauffée à une température de 40°C .

Dans une étape suivante, une solution de NaOH (1 M) a été préparée et versée dans la solution tout en maintenant l'agitation et le chauffage. La précipitation est complète après environ deux heures, après obtention d'une solution basique de $\text{pH}=12$ caractérisée par une couleur marron (Figure III.1).

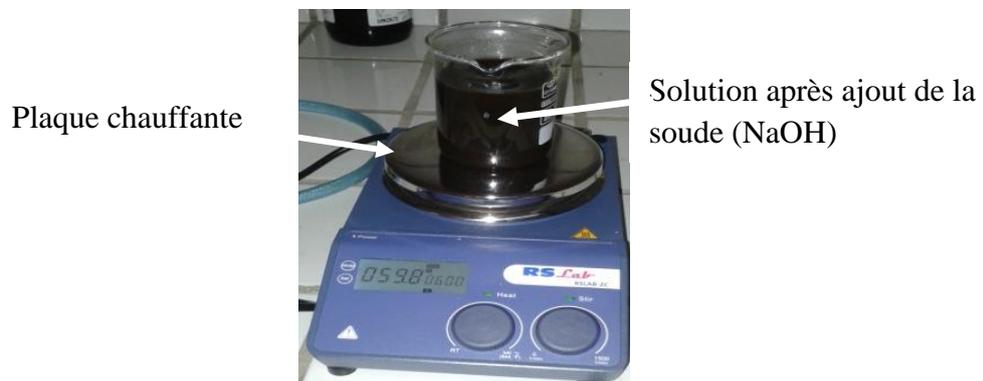


Fig. III.1: Photo de la solution après ajout de la soude.

La troisième étape consiste en la filtration de la solution (figure III.2) suivie du lavage plusieurs fois des particules précipitées avec de l'eau distillée jusqu'à atteindre un pH neutre ($\text{pH}=7$).



Fig. III.2 : Etape de filtration de la solution.

Finalement, les particules sont séchées, à une température de 80°C pendant 24 heures dans une étuve, et broyées en poudres fines au moyen d'un mortier.

L'ensemble des étapes suivies pour synthétiser nos nanoparticules sont illustrées dans l'organigramme présenté dans la figure III.3.

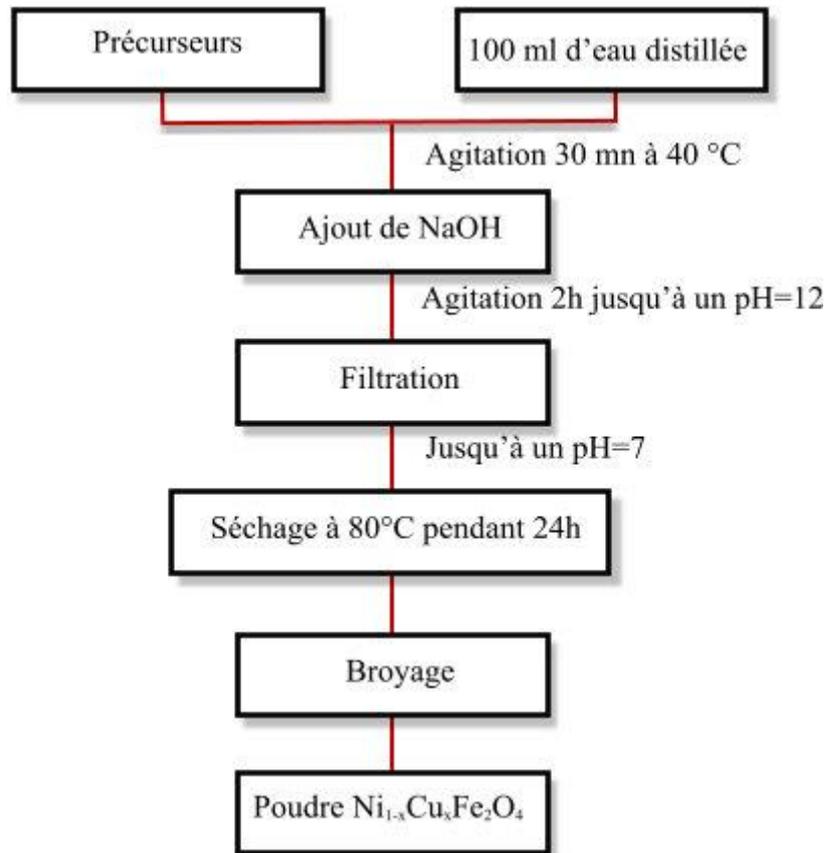


Fig. III.3 : Organigramme de la synthèse des poudres Ni_{1-x}Cu_xFe₂O₄

III. Mesures ATG et ATD

Comme nous l'avons décrit au paragraphe II.1 du chapitre II, l'analyse thermogravimétrique consiste à enregistrer les pertes de masses, d'un échantillon de matériau en fonction de la température, liées à des réactions chimiques ou à des départs de constituants volatils adsorbés ou combinés dans un matériau. Les températures où interviennent ces pertes de masses apportent des informations complémentaires à celles obtenues par les mesures d'ATD pour l'identification des phénomènes physico-chimiques impliqués. Les deux caractérisations sont souvent effectuées simultanément dans le même appareil.

Pour cette analyse, la masse de l'échantillon à analyser est pesée automatiquement par l'appareil, cette masse se situe entre 30 et 50mg. Le matériau est placé dans un porte-échantillon en alumine d'une balance de précision. L'échantillon est ensuite introduit dans un four permettant de le soumettre à des cycles de températures (montées, descentes, isothermes)

tout en mesurant l'évolution de sa masse en fonction de la température de manière continue. Avant toutes mesures, on procède à l'étalonnage de l'appareil par une mesure à vide (ou à blanc) dont les valeurs seront soustraites des valeurs relatives aux mesures de l'échantillon à analyser.

Toutes les mesures présentées dans ce travail ont été effectuées dans le Laboratoire Interdisciplinaire de la Faculté Polydisciplinaire de notre Université. Il s'agit d'un analyseur de marque LabSys EVO Setaram 1600 comme montré dans la figure III.4. Ce système combine à la fois des mesures d'ATD et d'ATG.



Fig. III.4 : Photo de l'analyseur ATD-ATG utilisé.

Les diagrammes présentés sur les figures III.5.a, III.5.b et III.5.c sont des thermogrammes correspondant aux pertes de masse en fonction de la température et aux analyses thermiques différentielles respectivement pour les échantillons dont les teneurs en cuivre sont $x=0$, 0,5 et 1.

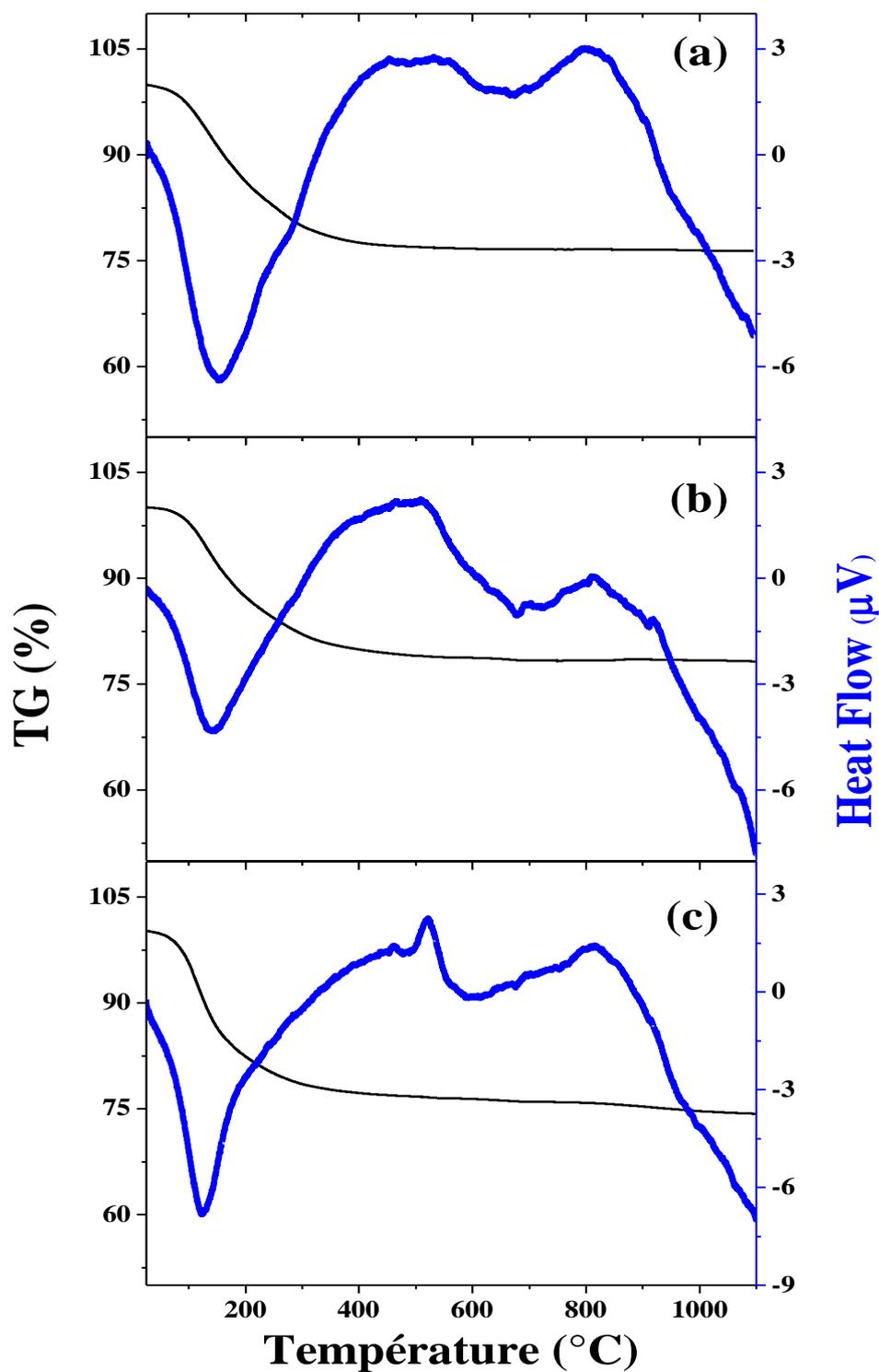


Fig. III.5 : Thermographe d'ATD et d'ATG du système $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ pour $x=0$ (a), $x=0,5$ (b) et $x=1$ (c) (— TG et — Heat Flow).

Pour les trois échantillons, les thermographe ATG indiquent une importante perte de masse pour des températures comprises entre 100 et 400 $^{\circ}\text{C}$. De leurs côtés, les thermographe ATD (Heat Flow) font apparaître des premiers pics endothermiques bien distincts à 150, 130

et 120°C pour des teneurs en cuivre $x=0, 0,5$ et 1 respectivement. Ces pics correspondent à des pertes d'eau résiduelle. Le premier pic exothermique, pour l'ensemble des échantillons, est situé entre 500 et 550°C. La présence de ce pic traduit une réorganisation structurale du nanomatériau, soit le début de sa cristallisation. Après ce pic, les pertes observées ne sont plus significatives.

En se basant sur les mesures ATG-ATD, nous avons décidé de calciner nos nanomatériaux aux trois températures suivantes 600, 800 et 1000°C ce qui nous permettra par la suite de faire une corrélation entre la morphologie, la taille et les propriétés magnétiques de nos échantillons.

IV. Diffraction des rayons X

IV.1 Acquisition des données

Les diffractogrammes X ont été obtenus en configuration de réflexion (θ/θ) sur un diffractomètre de marque Bruker, type D8-Advance installé au centre d'analyse de l'Université Sultan Moulay Slimane (Figure III.6). La puissance d'un tel diffractomètre est telle que 40kV/40mA.



Fig. III.6 : Vue générale du diffractomètre utilisé.

Les spectres sont enregistrés après une optimisation des paramètres de mesures regroupés dans le tableau III.1. Les analyses de ces spectres sont rendues possibles en utilisant le logiciel Diffrac.suite Eva.

Longueur d'onde ($\lambda_{\text{CuK}\alpha}$) (\AA)	1,5406
$2\theta_{\text{initial}}$ ($^\circ$)	15
$2\theta_{\text{final}}$ ($^\circ$)	70
Pas angulaire ($^\circ$)	0,02
Temps par point (s)	0,6

Tableau III.1 : Paramètres d'acquisition des diffractogrammes X.

IV.2. Analyse et indexation des échantillons

a) Cas de l'échantillon : NiFe_2O_4 ($x = 0$)

Les diffractogrammes enregistrés pour le composé NiFe_2O_4 sont présentés sur la figure III.7. L'indexation de ces diffractogrammes fait apparaître huit pics relatifs aux plans réticulaires (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) et (440) de la structure cubique spinelle et dont le pic le plus intense correspond à la réflexion (311). Ce pic nous permettra par la suite d'estimer la taille des cristallites. Une analyse très précise des spectres ne montre aucun pic additionnel, ce qui permet de conclure que la phase ainsi synthétisée est pure.

Il est à noter que la ligne de base est bien plate et droite, et que la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense diminue lorsque la température de calcination augmente. Ceci permet de conclure que la taille des cristallites augmente en fonction de la température de calcination étant donné que la taille des cristallites D est inversement proportionnelle à la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense [1, 2].

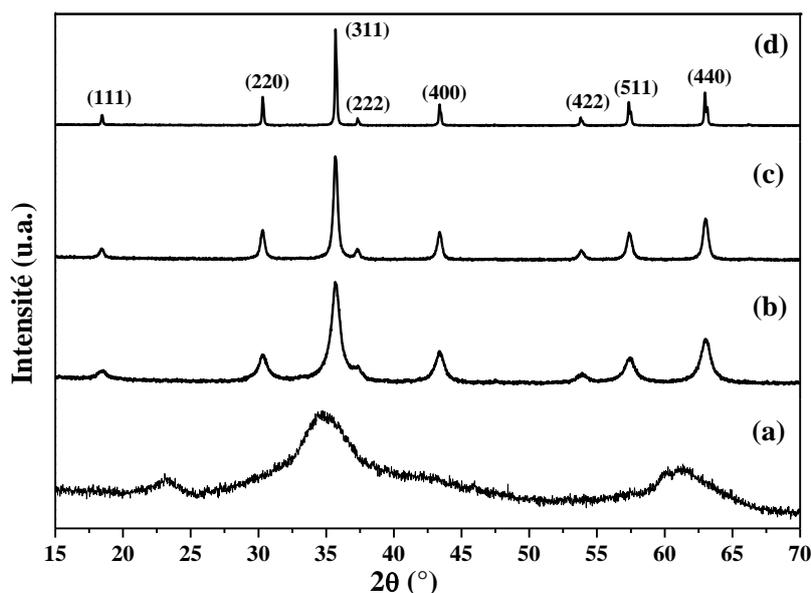


Fig. III.7 : Diffractogrammes relatifs à l'échantillon NiFe_2O_4 brut (a) et calciné à 600°C (b), 800°C (c) et 1000°C (d).

Le paramètre de maille a est calculé en utilisant l'équation $a^2=d^2.(h^2+k^2+l^2)$ [1, 2], la taille moyenne des cristallites D est estimée à partir des spectres présentés ci-dessus et ce en utilisant l'équation de Debye-Scherrer (paragraphe III.2.2 du chapitre II).

Le tableau III.2 regroupe l'ensemble des paramètres d_{hkl} , a et D pour les différentes températures de calcination.

T (°C)	2θ (°) relatif au pic (311)	d_{hkl} (Å)	a (Å)	D (nm)
600	35,65	2,516	8,345	12
800	35,66	2,515	8,343	25
1000	35,70	2,513	8,334	82

Tableau III.2 : Paramètres structuraux relatif à l'échantillon NiFe₂O₄ pour différentes températures.

La courbe de la figure III.8 montre l'évolution de la taille moyenne des cristallites en fonction de la température de calcination. Nous remarquons que lorsque la température croît, la taille des cristallites augmente traduisant une cristallisation des zones amorphes par un réarrangement cristallin des atomes en grosses nanoparticules.

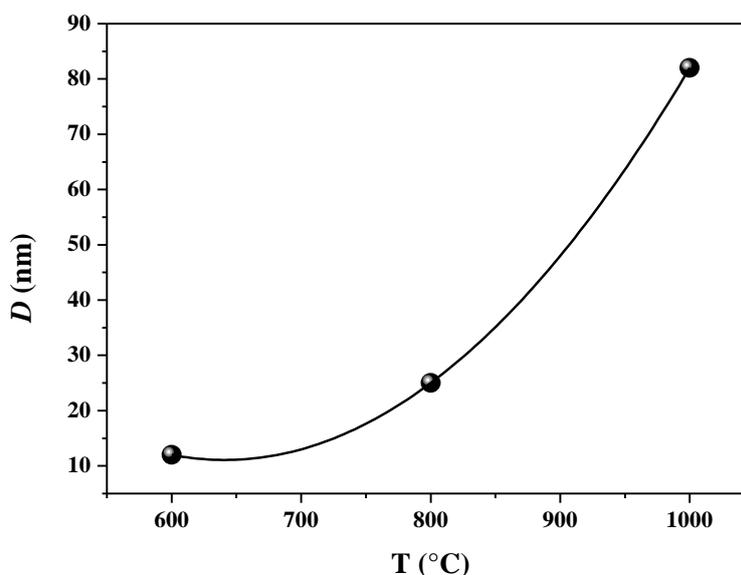


Fig. III.8: Evolution de la taille moyenne des cristallites en fonction de la température de calcination pour le système NiFe₂O₄.

b) Cas de l'échantillon CuFe_2O_4 ($x = 1$)

Les diffractogrammes X relatif à l'échantillon nanoferrite CuFe_2O_4 sont présentés sur la figure III.9. Leurs indexations ont permis de déterminer les plans réticulaires les plus présents, on trouve donc les plans : (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) et (440) de la structure cubique spinelle. Aucun pic relatif à une impureté additionnelle n'a été détecté ce qui traduit la pureté de la phase synthétisée.

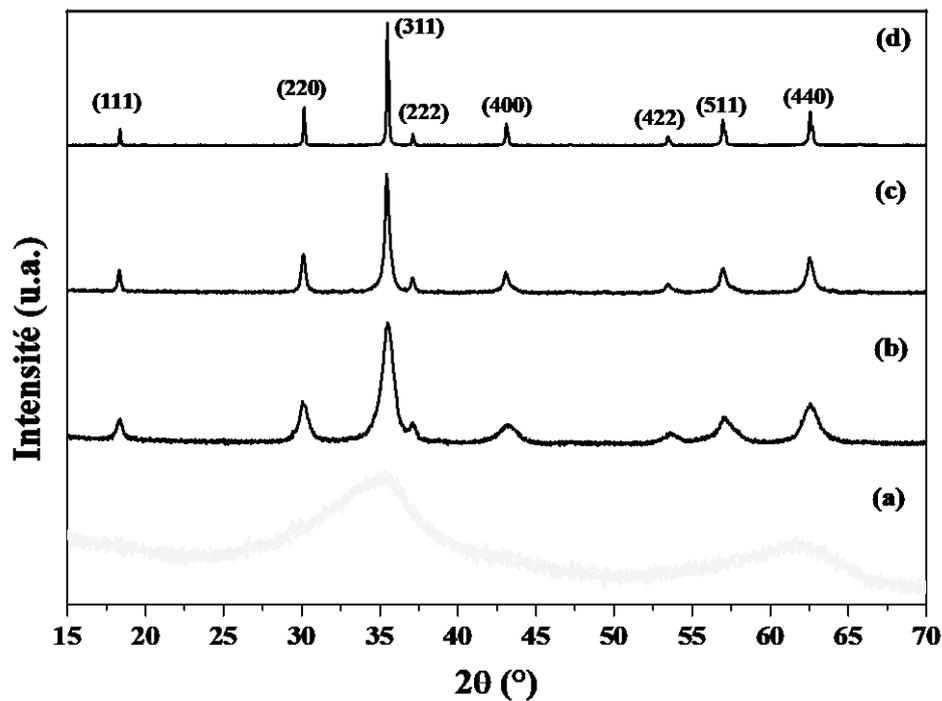


Fig. III.9 : Diffractogrammes relatifs aux échantillons CuFe_2O_4 brut (a) et recuits à 600°C (b), 800°C (c) et 1000°C (d)

De la position des pics et de la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense, soit le pic (311), nous avons calculé la distance réticulaire d_{hkl} , le paramètre de maille a et la taille moyenne des cristallites D . Ces paramètres sont regroupés dans le tableau III.3.

T (°C)	2θ (°) relatif au pic (311)	d_{hkl} (Å)	a (Å)	D (nm)
600	35,56	2,522	8,365	11
800	35,43	2,531	8,395	30
1000	35,49	2,527	8,381	90

Tableau III.3 : Paramètres structuraux déduits des spectres DRX pour les différentes températures de calcination.

Comme le spinelle NiFe_2O_4 , la taille moyenne des cristallites déduite des différents spectres de diffraction X est une fonction croissante de la température. La figure III.10 représente son évolution en fonction de la température de calcination.

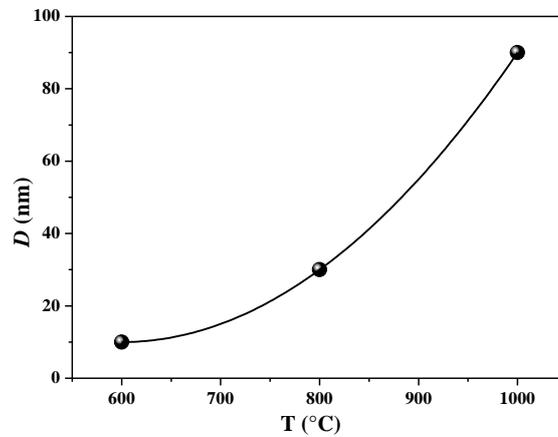


Fig. III.10 : Evolution de la taille moyenne des cristallites en fonction de la température de calcination

c) Cas des échantillons $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Nous avons vu précédemment que la taille des cristallites évolue en fonction de la température de calcination et que la structure spinelle est bien stabilisée à la température de calcination de 1000°C , dans ce qui suit nous ne présentons que les spectres enregistrés à la température de calcination de 1000°C et étudions les paramètres structuraux (a et D) en fonction de la teneur en cuivre, soient $x=0, 0,25, 0,5, 0,75$ et 1 . L'ensemble des diffractogrammes est représenté sur la figure III.11.

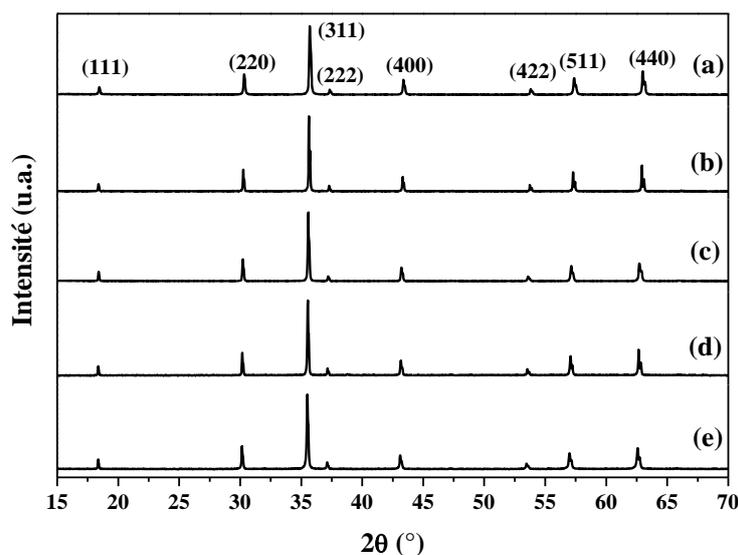


Fig. III.11 : Diffractogrammes des échantillons $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinés à 1000°C pour $x=0$ (a), 0,25 (b), 0,5 (c), 0,75 (d) et 1 (e).

Une observation attentive des spectres de la figure III.11 fait apparaître un déplacement des pics de diffraction vers les bas angles lorsque la teneur x en cuivre augmente. Ce déplacement est bien visible pour le pic le plus intense (311) ce qui révèle que le paramètre de maille a croît en fonction de x . Ce résultat est en bon accord avec des études réalisées par d'autres auteurs [3-6]. L'augmentation du paramètre a est intimement liée à la différence entre les rayons ioniques de l'élément cuivre qui est égale à 0.72Å et de nickel qui est égale à 0.69Å [4, 5]. Afin de déterminer le paramètre de maille a avec précision, nous avons utilisé le logiciel X'Pert High Score, alors que pour ce qui est de l'estimation de la taille moyenne des cristallites (D) ainsi que le degré de cristallinité (C), nous avons utilisé le logiciel Diffrac.suite Eva. Tous ces paramètres sont regroupés dans le tableau ci-dessous. Y figurent aussi les valeurs relatives aux positions (2θ) des pics les plus intenses, soit (311) ainsi que les distances réticulaires d_{hkl} qui leurs correspondent.

x	2θ (°) relatif au pic (311)	d_{hkl} (Å)	a (Å)	D (nm)	C (%)
0	35,701	2,51293	8,334	82	90
0,25	35,632	2,51762	8,350	137	83
0,50	35,571	2,52182	8,364	92	90
0,75	35,529	2,52467	8,373	106	84
1	35,495	2,52704	8,381	90	84

Tableau III.4 : Paramètres déduits de l'analyse des spectres de la figure III.11.

L'évolution du paramètre a en fonction de x est représentée sur la figure III.12. D'une façon générale, a augmente comme nous l'avons précisé plus haut en fonction de la teneur x du cuivre, toute fois cette augmentation linéaire fait apparaitre deux zones différentes. Une première [0,0-0,5] relative à des taux d'insertion faibles, obéissant ainsi à la loi de Vegard [7,8] et une deuxième correspondante à des taux d'insertion assez importants [0,5-1,0]. Ce même comportement a été observé par d'autres auteurs [3, 9].

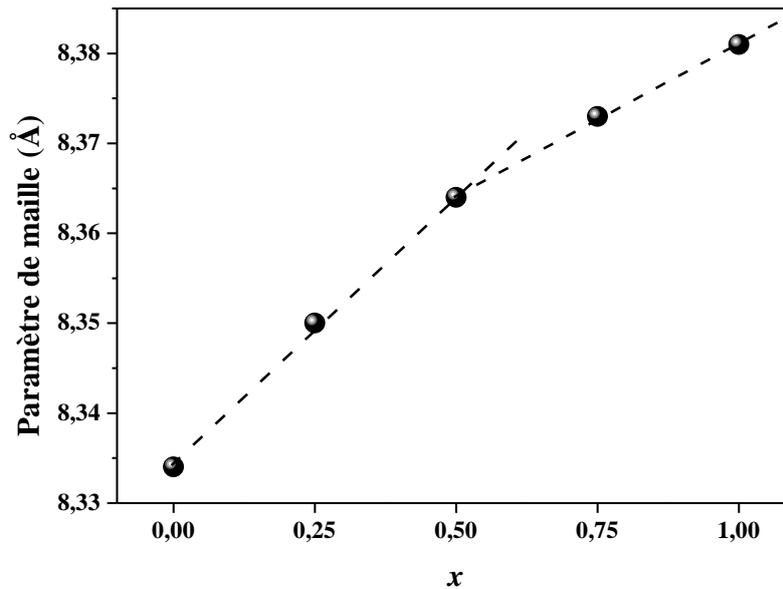


Fig. III.12 : Evolution du paramètre de maille a en fonction de la teneur x du cuivre pour les échantillons calcinés à 1000°C.

VI.3. Affinement des spectres

L'analyse du profil global des diagrammes ainsi obtenus nous a permis d'effectuer des affinements de structures cristallographiques par la méthode de Rietveld [10-13]. Dans notre cas, les affinements ont été réalisés à l'aide du logiciel FullProf mis au point par Rodríguez-Carvajal J. [14]. L'interface graphique utilisée est le programme WinPLOTR [15].

Afin de faire tourner le logiciel, deux fichiers d'entrée sont nécessaires : le premier est le fichier de contrôle dans lequel toutes les données cristallographiques et instrumentales sont introduites, c'est le fichier avec l'extension « pcr ». Le second contient l'ensemble des intensités individuelles enregistrées, c'est le fichier.dat. Dans ce dernier, la première ligne doit contenir la valeur de départ et la valeur finale de l'angle de Bragg (2θ) ainsi que le pas de mesure. Ce fichier est optionnel dans le cas où on souhaite simuler un diagramme de données dans des conditions de mesure définies. Une fois l'affinement est terminé, on obtient plusieurs fichiers de sortie qui renseignent sur les différentes variables ajustées lors de l'affinement et donnent aussi une information sur la qualité de l'affinement via les facteurs de convergence (R_{wp} , R_{Bragg} , χ^2 , ...) [10-13]. Et un diagramme calculé est généré, il est superposé au diagramme expérimental.

IV.3.1. Affinement de la structure

L'affinement du profil global a été réalisé sur les échantillons calcinés à 1000°C. Nous avons considéré le modèle structural de la phase spinelle directe, indirecte ou mixte suivant

l'échantillon étudié, soit $(\text{NiCuFe})_{8a}[\text{NiCuFe}]_{16d}[\text{O}]_{32e}$ avec les ions nickel, cuivre et fer, dans des proportions suivant l'échantillon étudié, dans les sites 8a (1/8, 1/8, 1/8) ou (et) 16d (1/2, 1/2, 1/2) et les ions oxygène dans les sites 32e.

Nous introduisons les valeurs initiales des paramètres de profil tel que la position des ions, le paramètre de maille, ... et nous affinons les paramètres listés en bas dans l'ordre suivant :

- Le facteur d'échelle ;
- Le décalage du point zéro du détecteur ;
- Le paramètre de maille ;
- Les paramètres U, V et W ;
- Les coordonnées atomiques ;
- Les facteurs d'agitation thermique B_{iso} ;
- L'orientation préférentielle ;
- Les paramètres d'asymétrie ;
- Les taux d'occupation des sites.

IV.3.2. Résultats de l'affinement

La figure III.13 représente le spectre expérimental et son affinement pour NiFe_2O_4 . Il est bien claire que l'affinement du spectre expérimental, réalisé avec le model d'une structure spinelle, a permis de le bien reproduire comme il est approuvé par les différences entre Y_{obs} et Y_{cal} ainsi que les valeurs prises par les facteurs d'accord $R_{\text{wp}} = 3,26$, $R_{\text{Bragg}} = 1,37$ et $\chi^2 = 0,96$. Le tableau III.5 regroupe les résultats déduits de cet affinement.

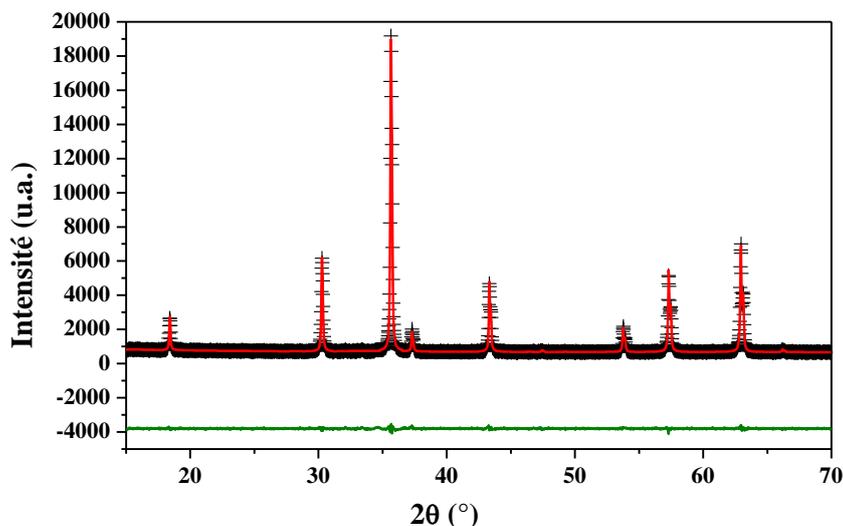


Fig. III.13 : Diagrammes X expérimental et calculé de la phase NiFe_2O_4 ($x=0$) ainsi que la fonction différence entre les deux diagrammes.

Groupe d'espace : Fd-3m
 Paramètre de maille : 8,3463Å
 Volume calculé : 581,4125Å³

Atome	Site	Positions x, y, z			Taux d'occupation	B _{iso} (Å)
Ni	8a	1/2	1/2	1/2	0,96	0,30
Ni	16d	1/8	1/8	1/8	0,05	0,35
Fe	8a	1/2	1/2	1/2	1,05	0,25
Fe	16d	1/8	1/8	1/8	0,94	0,28
O	32e	0,255	0,255	0,255	4,00	0,33

Tableau III.5 : Paramètres déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction X relatifs à l'échantillon NiFe₂O₄.

Il est à noter que le paramètre de maille a obtenu est en parfait accord avec celui mentionné dans la littérature [16-18]. La structure a ainsi été décrite dans le groupe d'espace Fd-3m où les sites cristallographiques 8a, 16d et 32e ont pour coordonnées respectives (1/8, 1/8, 1/8), (1/2, 1/2, 1/2) et (0,25503, 0,25503, 0,25503). Aussi, l'analyse structurale de cet échantillon confirme que NiFe₂O₄ adopte bien une structure spinelle 'presque' inverse, où le nickel occupe presque la moitié des sites octaédriques (49%) et une infime partie (2%) occupe les sites tétraédriques, les atomes de fer (métal trivalent) occupent presque la totalité des sites tétraédriques (98%) et presque la moitié des sites octaédrique (51%).

Les figures III.14 (a), III.14 (b), III.14 (c) et III.14 (d) représentent les diagrammes de diffraction X expérimentaux et calculés des échantillons calcinés à 1000°C respectivement pour les teneurs x en cuivre égales à 0,25, 0,50, 0,75 et 1.

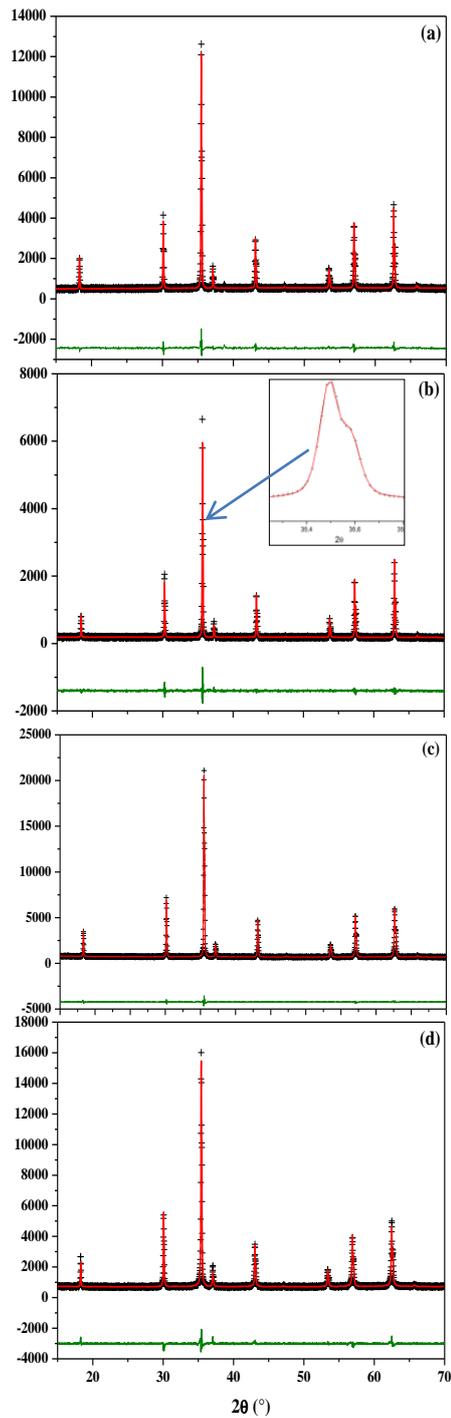


Fig. III.14 : Diffractogrammes X expérimentaux et calculés de la phase $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ pour $x=0,25$ (a), $0,5$ (b), $0,75$ (c) et 1 (d).

Les valeurs des facteurs d'accord déduits de l'affinement des spectres de la figure III.14 sont regroupées dans le tableau III.6 pour les différents teneurs en cuivre. Le critère de qualité graphique représenté par la courbe différence entre les diagrammes observés et calculés permet d'évaluer visuellement l'avancement de l'affinement.

x	R_{wp}	χ^2	R_{Bragg} (%)
0,25	6,49	0,95	2,68
0,50	3,12	0,87	0,84
0,75	4,82	1,43	4,01
1,00	4,1	1,45	3,87

Tableau III.6 : Valeurs des facteurs d'accord déduites des affinements des spectres.

Les valeurs obtenues des facteurs d'accords témoignent de la qualité de l'affinement puisque ces valeurs sont très faibles [10]. De ces affinements, nous avons déduits les valeurs des paramètres structuraux à savoir la distance inter-réticulaire d_{hkl} , le paramètre de maille a et la taille moyenne des cristallites. Ces valeurs sont regroupées dans le tableau III.7. Dans ce tableau, 2θ et FWHM représentent respectivement la position du pic le plus intense ainsi que sa largeur à mi-hauteur.

X	2θ (°)	d_{hkl} (Å)	a (Å)	FWHM (°)	D (nm)
0,00	35,648	2,5165	8,346	0,102117	82
0,25	35,637	2,5172	8,349	0,069005	121
0,50	35,492	2,5272	8,382	0,092619	90
0,75	35,469	2,5288	8,387	0,079727	104
1,00	35,405	2,5332	8,402	0,093501	89

Tableau III.7 : Paramètres structuraux calculés à partir de l'affinement des spectres des différents échantillons.

En comparant les tableaux III.4 et III.7, on remarque que les valeurs obtenues par affinement des spectres sont légèrement supérieures à celles estimées par X'Pert High Score, toutefois ces valeurs restent dans le même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature [16-18].

V. Microscopie électronique à balayage

En vue d'étudier l'aspect morphologique de nos échantillons, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage modèle VEGA3 SBH TESCAN du département de Physique de l'Université de Coïmbra au Portugal (Figure III.15).



Figure III.15 : Image du MEB utilisé (VEGA-3 SBH TESCAN)

Les micrographies des nanoparticules et pour les teneurs en cuivre égales à 0, 0,5 et 1 ont été observées avec des grossissements de 10 et 20 k, et sont représentées respectivement sur les figures III.16, III.17 et III.18. Les images montrent que les nanoparticules ne sont pas isolées les unes des autres mais elles s'associent en agglomérats. Nous remarquons que ces nanoparticules ne sont pas totalement sphériques mais ayant des formes allongées avec des tailles différentes.

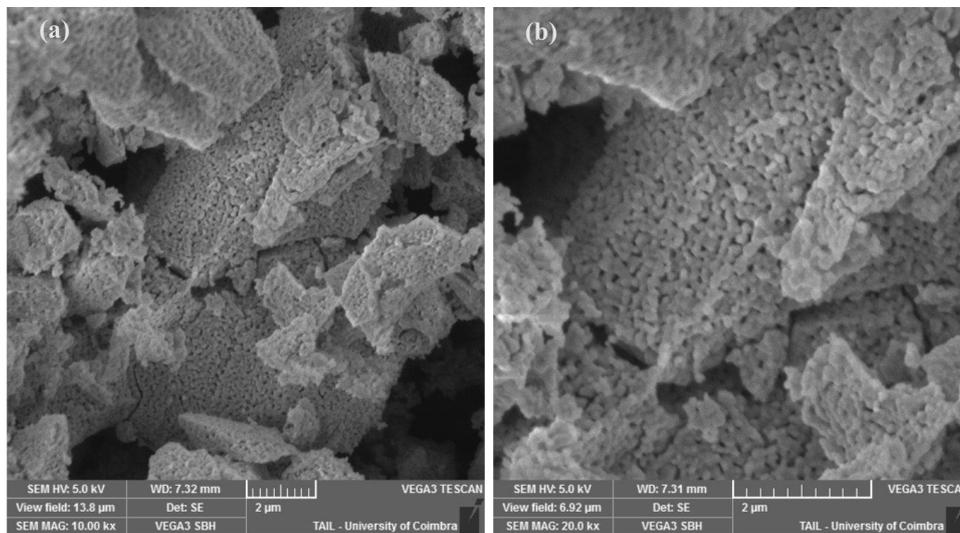


Fig. III.16 : Micrographies MEB, pour $x=0$, réalisées avec les grossissements $\times 10\,000$ (a) et $\times 20\,000$ (b)

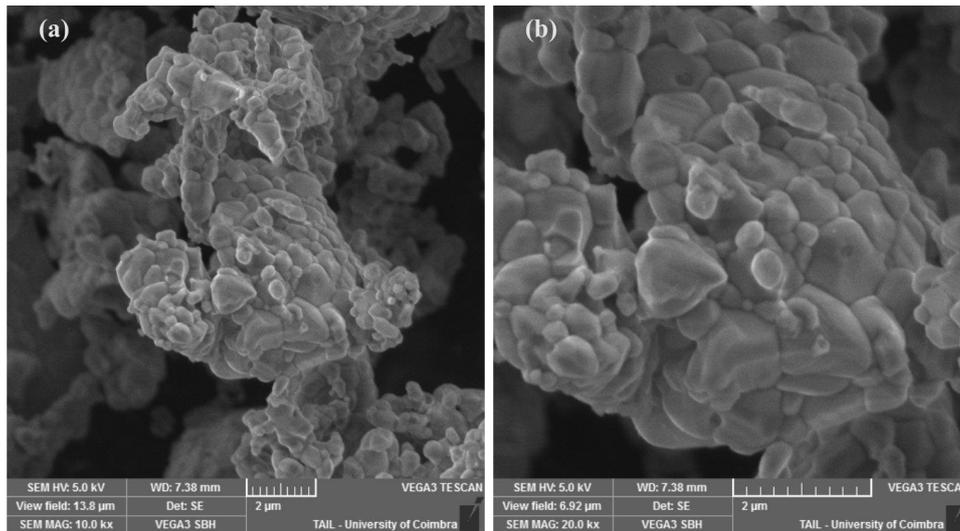


Fig. III.17 : Micrographies MEB, pour $x=0,5$, réalisées avec les grossissements $\times 10\ 000$ (a) et $\times 20\ 000$ (b)

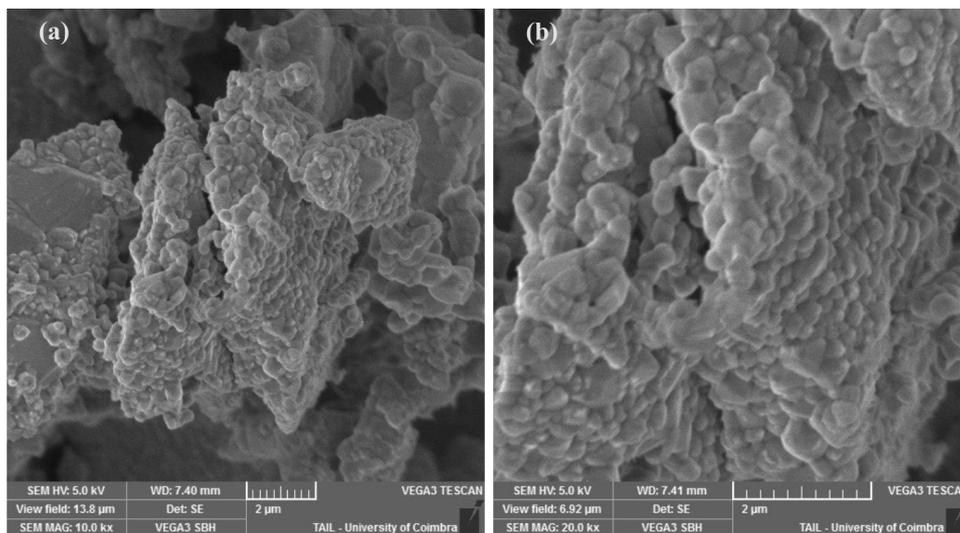


Fig. III.18 : Micrographies MEB, pour $x=1$, réalisées avec les grossissements $\times 10\ 000$ (a) et $\times 20\ 000$ (b)

Conclusion

Nous avons synthétisé par coprécipitation des nano-ferrites à base de nickel substituées par du cuivre avec différentes teneurs. En se basant sur les mesures réalisées par ATG-ATD, nous avons calciné ces nanoparticules à différentes températures. Les échantillons sont ensuite caractérisés par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage. Il en ressort que la phase spinelle est stabilisée pour une température de calcination de 1000°C . Le paramètre de maille a déduit par les méthodes High Score et par affinement Rietveld en utilisant le logiciel FullProf a montré que a évolue linéairement en fonction de la

teneur en cuivre. Les valeurs de a déterminées pour les différentes teneurs en cuivre sont en bon accord avec celles annoncées par d'autres auteurs. L'affinement de Rietveld des spectres RX nous a permis aussi d'estimer la taille des cristallites, de déterminer les positions des atomes d'oxygène dans la structure spinelle ainsi que le degré d'inversion.

De son côté, la microscopie électronique à balayage a montré que nos échantillons sont agglomérés et que la taille des agglomérats n'est pas homogène.

Dans le chapitre IV, nous nous intéressons à la dépendance des propriétés magnétiques des paramètres que nous avons déterminé en particulier l'effet de la température de calcination et la taille des cristallites.

Bibliographie

- [1] Kah-Yoong Chan, Bee-San Teo, *Microelectronics Journal* 38 (2007) 60.
- [2] Kittel C., *Physique de l'état solide*, Ed. Dunod (1998).
- [3] Tan X., Li G., Zhao Y., Hu C., *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 2160.
- [4] Gabal M. A., Al-Angari Y. M., *Mat. Chem. and Phys.* 115 (2009) 578.
- [5] Anjum S., Afshan R., Bashir F., Pervaiz M., Zia R., *Materials Today Proceeding* 2 (2015) 5559.
- [6] Patil D.R., Chougule B.K., *Mat. Chem. and Phy.* 117 (2009) 35.
- [7] Cullity B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. USA (1978).
- [8] Zongliang Zheng, Huaiwu Zhang, Qinghui Yang, Lijun Jia, *J. Alloys and Compd.* 648 (2015) 160.
- [9] Rais A., Taibi K., Addou A., Zanoun A., Al-Douri Y., *Ceram. Int.* 40 (2014) 14413.
- [10] Gomes J.A., Sousa M.H., Tourinho F.A., Mestnik-Filho J., Itri R., Depeyrot J., *J. Magn. Magn. Mater.* 289 (2005) 184.
- [11] Ko D., Poepelmeier K. R., Kammler D.R., Gonzalez G.B., Mason T.O., Williamson D.L., Young D.L., Coutts T.J., *J. Solid State Chem.* 163 (2002) 259.
- [12] Ke Sun, Zhiyong Pu, Yan Yang, Linglong Chen , Zhong Yu , Chuanjian Wu , Xiaona Jiang , Zhongwen Lan, *J. Alloys and Compd.* 681 (2016) 139.
- [13] Rietveld H., *J. Appl. Cristallogr.* 2 (1969) 65.
- [14] Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J., 2001 FULLPROF ver 1.9c, Rietveld profile matching and integrated intensity refinement of x-ray and/or neutron data.
- [15] Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J., *Mater Sci. Forum* (2001) 118.
- [16] Manjura Hoque S., Amanullah Choudhury Md., Fakhrul Islam Md., *J. Magn. Magn. Mater.* 251 (2002) 292.
- [17] Rakesh M., Annapoorni S., Subhalakshmi Lamba, Raghavendra Reddy, Ajay Gupta, Parmanand Sharma, Akihisa Inoue, *J. Magn. Magn. Mater.* 322 (2010) 3742.
- [18] Balavijayalakshmi J., Suriyanarayanan N., Jayaprakash R., *J. Magn. Magn. Mater.* 385 (2015) 302.

Chapitre IV

Propriétés magnétiques des spinelles $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

I. Introduction

Afin de compléter les résultats déjà obtenus sur les propriétés structurales de nos échantillons et de satisfaire une démarche corrélant propriétés structurales et magnétiques au mode de synthèse des échantillons, nous avons entrepris l'étude des propriétés magnétiques. Pour ce faire nous, avons utilisé deux techniques complémentaires :

- La spectrométrie Mössbauer sur ^{57}Fe qui est une investigation locale des noyaux de fer des nanomatériaux. Son utilisation permet de décrire la nature des interactions hyperfines des noyaux résonnants dans leurs différents environnements (valence, atome de surface, atome de volume, position dans les sites, ...). Cette technique nous servira aussi comme moyen de détermination du degré d'inversion des cations.
- Les mesures magnétiques réalisées à l'aide d'un magnétomètre de type VSM permettent de déterminer les paramètres magnétiques des échantillons à savoir, le champ coercitif H_C , l'aimantation rémanente M_r , l'aimantation à saturation M_s , ...

II. Spectrométrie Mössbauer

Les spectres Mössbauer des différents échantillons sont enregistrés, à 300K, dans une géométrie standard de transmission à l'aide d'un spectromètre conventionnel avec un signal d'accélération constante et une source ^{57}Co incluse dans une matrice de rhodium. La calibration de la source monochromatique est réalisée à l'aide du spectre du fer métallique (échantillon étalon) dont le champ hyperfin est de 33 T à l'ambiante (1Tesla = 10kOe).

Chaque spectre est enregistré selon une période (-v, +v, -v). Après le repliement du spectre, on utilise un programme d'ajustement NORMOS pour analyser les spectres. Cet ajustement repose sur le critère des moindres carrés et les paramètres hyperfins dont on s'intéresse après l'ajustement des spectres sont :

- Le déplacement isomérique IS (mm/s) ;
- L'écart quadripolaire QS (mm/s) ;
- La largeur de raie Γ (mm/s) ;
- Le champ magnétique hyperfin H_{hyp} (kOe) ;
- Le poids, A (%), de chaque composante constituant le spectre expérimental ;
- L'intensité X des pics intermédiaire qui permet de donner une idée sur l'orientation de l'aimantation moyenne du fer par rapport à la direction des rayons gamma, soit θ cet angle.

II.1. Spectre étalon du Fe- α

Le spectre du fer- α obtenu, à la température ambiante, se présente sous forme de six pics Zeeman, il est ajusté par un sextuplet comme le montre la figure IV.1.

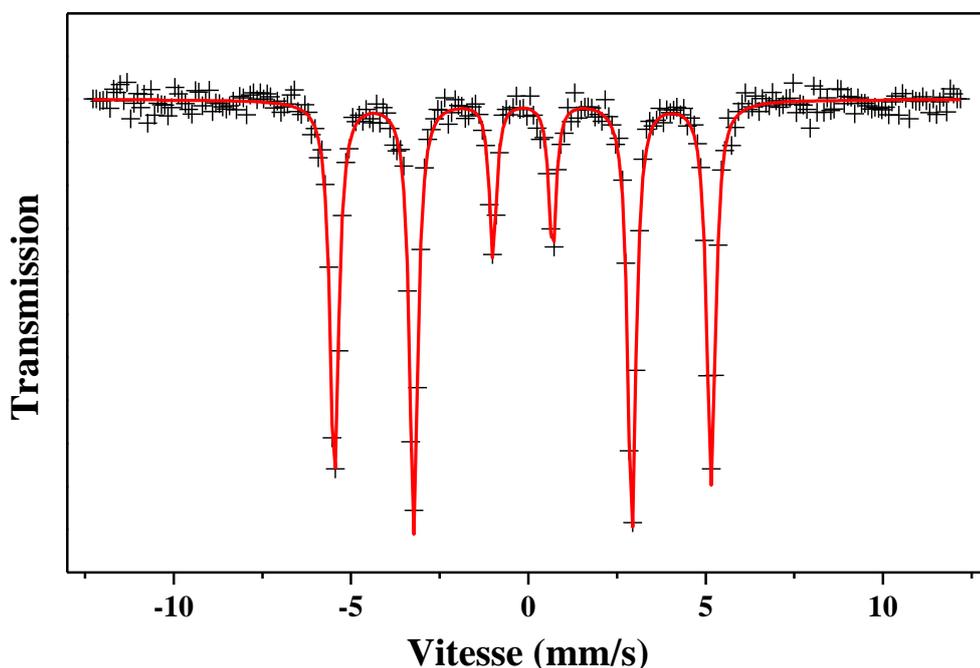


Fig. IV.1 : Spectre Mössbauer du fer étalon

Le calcul de ce spectre, nous a permis de déterminer les paramètres d'étalonnage de notre spectromètre, soient :

- $\Delta v = 0.09629$ mm/s ;
- $v_1 = -12.2746$ mm/s ;
- $IS_{Fe} = -0.158$ mm/s.

Dans ce qui suit, l'enregistrement des spectres de nos nanomatériaux seront réalisés dans les mêmes conditions de mesure que le fer étalon. Cela conduit donc à travailler avec les paramètres listés ci-dessus.

II.2. Spectres Mössbauer des nano-ferrites $Ni_{1-x}Cu_xFe_2O_4$

a) Cas du spinelle $NiFe_2O_4$ ($x=0$)

Les spectres Mössbauer des nanoparticules $NiFe_2O_4$ non traitées et calcinées à différentes températures (600, 800 et 1000°C) sont présentés sur la figure IV.2.

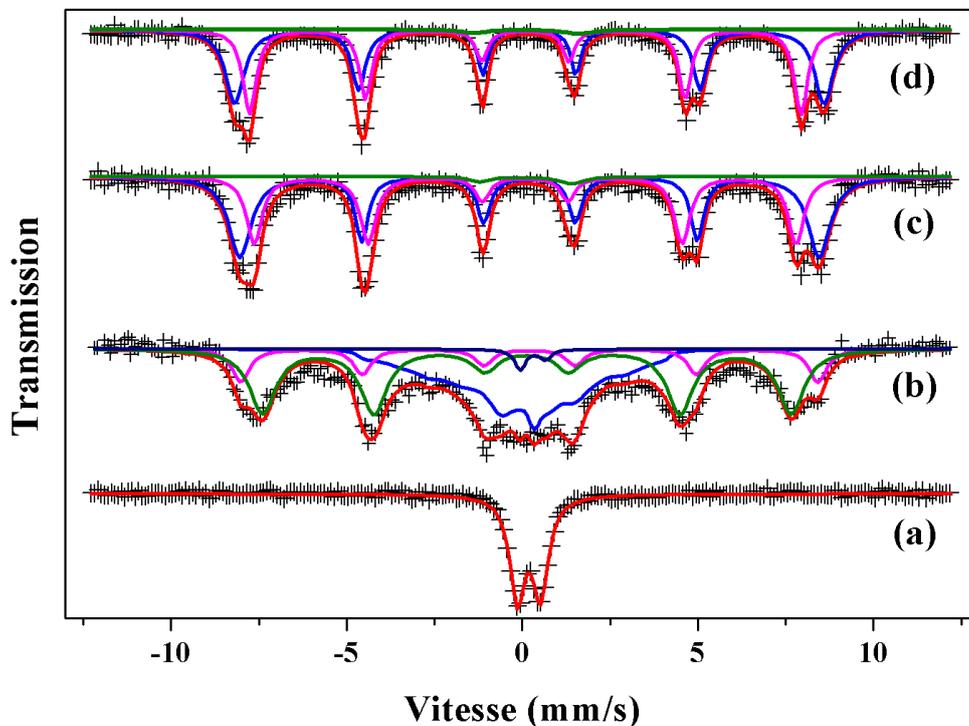


Fig.IV.2 : Spectres Mössbauer expérimentaux (+) et calculés pour la nano-ferrite $NiFe_2O_4$ non traitée (a) et calcinées à différentes températures 600°C (b), 800°C (c) et 1000°C (d).

Une simple observation des spectres de la figure IV.2, permet de les décrire comme suit :

- Le spectre correspondant à l'échantillon non traité se présente sous forme d'un doublet caractéristique d'atomes de fer dans un environnement paramagnétique. Ce spectre a été ajusté en introduisant un doublet.

- Les spectres Mössbauer correspondant aux nano-ferrites calcinées à 800 et 1000°C présente les mêmes allures. Une analyse attentive de ces spectres permet de distinguer la présence de deux composantes magnétiques à six pics Zeeman. L'ajustement de ces spectres a été rendu possible en introduisant dans le programme de calcul deux composantes magnétiques avec des paramètres hyperfins différents et des poids différents. Afin de reproduire convenablement le spectre expérimental, nous avons ajouté aux deux composantes magnétiques un doublet paramagnétique de très faible poids.
- Le spectre Mössbauer relatif à l'échantillon calciné à 600°C est différent de l'ensemble des spectres. Ce spectre correspond à une transition magnétique des atomes de fer : de l'état paramagnétique pour l'échantillon non traité à un état magnétique pour l'échantillon calciné à 800°C. On reconnaît dans ce spectre les deux composantes magnétiques du spectre relatif à la température de calcination de 800°C mais avec des pics larges et le doublet paramagnétique du spectre relatif à l'échantillon non traité. Comme on peut le voir sur la figure IV.2.b, les minimas des pics s'éloignent de la ligne de base ce qui laisse admettre l'existence d'une quatrième composante à pics très élargie que nous avons traitée en distribution de champ hyperfin et de déplacement isomérique. Au total, ce spectre a été ajusté par quatre composantes de poids différents : (i) deux composantes magnétiques sous forme de sextuplet, (ii) une composante paramagnétique sous forme d'un doublet et (iii) une composante faiblement magnétique sous forme d'une distribution de champ hyperfin.

Les différents paramètres hyperfins déduits de l'ajustement des spectres sont regroupés dans le tableau IV.1. Ces paramètres concernent donc, la nature de la composante introduite dans le programme d'ajustement, le champ hyperfin H_{hyp} , le déplacement isomérique IS , la séparation quadripolaire QS et le poids de chaque composante A .

T (°C)	Composante	H_{hyp} (kOe)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	A (%)
Non traité	Doublet	-	0,343	0,65	100
600	Sextuplet-A	460,4	0,287	-	45,65
	Sextuplet-B	510,4	0,358	-	15,26
	Distribution	133,0	0,364	-	37,07
	Doublet	-	0,456	0,73	2,02

800	Sextuplet-A	479,3	0,238	-	42,23
	Sextuplet-B	512,4	0,362	-	55,37
	Doublet	-	0,260	2,6	2,40
1000	Sextuplet-A	487,9	0,244	-	45,95
	Sextuplet-B	521,1	0,362	-	52,18
	Doublet	-	0,263	3	1,87

Tableau IV.1 : Paramètres hyperfins déduits de l’affinement des spectres Mössbauer non traité et calcinés à différentes températures pour NiFe₂O₄.

La figure IV.3 montre l’évolution du champ hyperfin moyen $\langle H_{\text{hyp}} \rangle$ en fonction de la taille D des cristallites déjà déterminée par diffraction des rayons X. On voit bien que $\langle H_{\text{hyp}} \rangle$ est une fonction croissante de la taille D ceci est dû à une compétition entre le magnétisme des atomes de surface et ceux du volume. Aussi, l’allure de la courbe fait apparaître deux régions : une région où $\langle H_{\text{hyp}} \rangle$ croît fortement avec la taille des cristallites ($D < 25\text{nm}$) et une région où il varie très lentement en fonction de D ($D > 25\text{nm}$). Ces résultats sont en bon accord avec les résultats trouvés par d’autres auteurs [1-3] et ils sont en accord avec les mesures réalisées par diffraction des rayons X, la phase spinelle NiFe₂O₄ est presque stabilisée au-delà de 800°C.

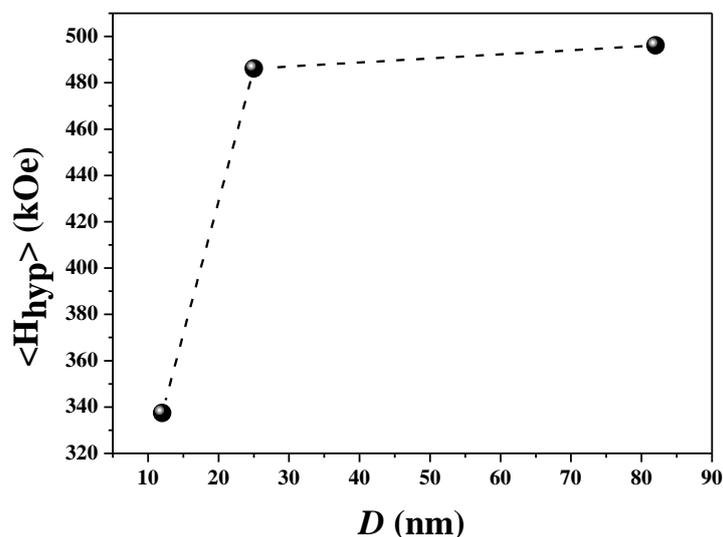


Fig. IV.3 : Evolution du champ hyperfin moyen $\langle H_{\text{hyp}} \rangle$ en fonction de la taille des cristallites D .

En se basant sur tous ces résultats, nous nous intéressons dans ce qui suit au spectre Mössbauer relatif à l’échantillon calciné à 1000°C et aussi comme nous l’avons décrit dans le

chapitre III, paragraphe III.2, le spectre de diffraction des rayons X pour cet échantillon montre que nous avons bien une phase spinelle de structure cubique. Dans ce spectre, la composante paramagnétique ne représente que quelque pourcent (~2%) en comparaison avec les poids relatifs aux deux autres composantes magnétiques que nous avons dénommé sextuplet-A (46%) et sextuplet-B (52%). Les déplacements isomériques IS pour ces sextuplets sont respectivement 0,244 et 0,362 mm/s qui d'après la cartographie des déplacements isomériques (figure II.9 du chapitre II) montre que les atomes de fer à cette température de calcination ont une valence de trois, Fe³⁺. Les différences entre les deux sites résident dans les valeurs prises par les poids de chaque composante et celles prises par les champs hyperfins H_{hyp} soient 488 et 521kOe respectivement pour le sextuplet-A et le sextuplet-B. Deux informations importantes sont à extraire de ces valeurs.

- Le sextuplet dont les valeurs du champ H_{hyp} = 488 kOe et de IS=0,244mm/s est à relier aux atomes de fer dans le site tétraédrique que nous notons site-A. Le sextuplet-B représente donc les atomes de fer dans le site octaédrique, nous notons ce site site-B [4-9].
- La part de chaque composante relative à chaque site dans le spectre total permet d'évaluer le degré d'inversion δ défini à partir des parts des composantes relatives aux sites A et B et ce en utilisant l'équation ci-dessous [10,11] :

$$\frac{A\%(site\ A)}{A\%(site\ B)} = \frac{f_A}{f_B} \frac{\delta}{2 - \delta}$$

où $\frac{f_A}{f_B}$ représente le rapport des fractions sans recul, égale à 0,94 à la température ambiante [10,11]. Il s'en suit que δ=0,97 correspondant à la configuration (Ni_{0.03}²⁺Fe_{0.97}³⁺)[Ni_{0.97}²⁺Fe_{1.03}³⁺]O₄²⁻. Cette valeur est en bon accord avec celle annoncée par d'autres auteurs [12-18], aussi elle est proche de celle obtenu pour le spinelle NiFe₂O₄ sous forme massif pour lequel δ = 1 caractéristique d'un spinelle inverse.

b) Cas du spinelle de cuivre CuFe₂O₄ (x=1)

Les spectres Mössbauer obtenus à la température ambiante pour les échantillons CuFe₂O₄ non-recuit et recuits à différentes températures (600, 800 et 1000°C) sont illustrés sur la figure IV.4.

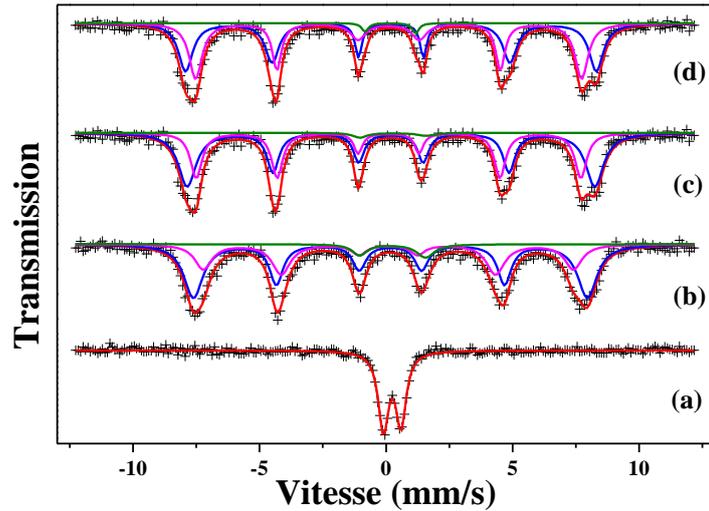


Fig. IV.4: Spectres Mössbauer relatifs aux nanomatériaux CuFe_2O_4 non traités (a) et calcinés à 600 (b), 800 (c) et 1000°C (d).

Comme il est illustré dans cette figure, les spectres relatifs aux échantillons non traité et recuits à 800 et 1000°C peuvent être analysés comme ceux relatifs à NiFe_2O_4 alors que le spectre relatif à la température de calcination de 600°C est différent. Dans ce dernier on ne voit pas apparaître la composante relative à la distribution de champ. Ceci peut être interprété par le fait que :

- Le cuivre et le fer ne sont pas miscibles en comparaison avec le nickel et le fer ;
- Le nickel est magnétique alors que le cuivre est paramagnétique.

Nous avons adopté dans ce cas la même procédure de calcul comme pour les nanomatériaux NiFe_2O_4 mais cette fois en traitant tous les spectres correspondants aux températures de calcination de 600, 800 et 1000°C par la superposition de trois composantes, les deux composantes magnétiques sous forme de sextuplets dont les champ hyperfins correspondent aux atomes de fer occupant les sites tétraédriques (site-A) et octaédriques (site-B) et un doublet paramagnétique de très faible intensité. Les sextuplets correspondants aux deux composantes présentent les différences suivantes en terme :

- De champ hyperfin qui augmente lorsque la température de calcination augmente, il va de même pour le poids du sextuplet relatif aux atomes de fer du site A ;
- De largeurs des pics qui diminuent lorsque la température de calcination augmente.

Tous les paramètres hyperfins pour chaque composante et pour chaque température de calcination sont regroupés dans le tableau IV.2.

T (°C)	Composante	H _{hyp} (kOe)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	A (%)
Non-traité	Doublet	-	0,397	0,7	100
600	Sextuplet-A	454,4	0,246	-	34,77
	Sextuplet-B	483,7	0,326	-	59,01
	Doublet	-	0,413	2,6	6,21
800	Sextuplet-A	472,2	0,253	-	39,93
	Sextuplet-B	500,4	0,349	-	58,03
	Doublet	-	0,421	2,6	2,04
1000	Sextuplet-A	473,8	0,259	-	47,84
	Sextuplet-B	504,3	0,352	-	50,08
	Doublet	-	0,326	2,0	2,08

Tableau IV.2 : Résultats de l’affinement des spectres Mössbauer pour CuFe₂O₄ non-traité et calcinés à différentes températures.

Comme on peut le voir sur les tableaux IV.1 et IV.2, plus la température de recuit augmente plus le poids du site tétraédrique augmente au dépend du site octaédrique, il va de même pour le champ hyperfin. Cette augmentation du champ hyperfin dépend fortement de l’interaction atome type A - atome type B. La figure IV.5 montre l’évolution du champ hyperfin moyen $\langle H_{hyp} \rangle$ en fonction de la taille des cristallites D . $\langle H_{hyp} \rangle$ développe le même comportement comme dans le cas des nanomatériaux ferrites à base de nickel, ce résultat est en bon accord avec les travaux réalisés par d’autres auteurs [1-3]

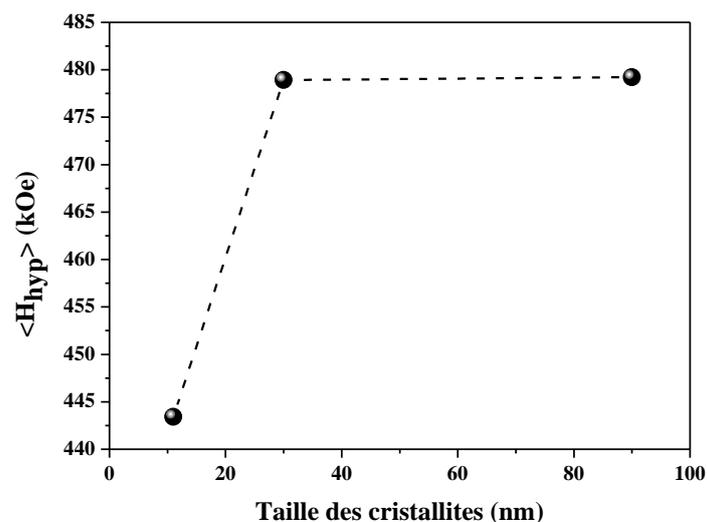


Fig. IV.5 : Evolution du champ hyperfin moyen $\langle H_{hyp} \rangle$ en fonction de la taille D des cristallites.

c) Cas des nano-ferrites $Ni_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ dopées avec du cuivre

D'après les résultats obtenus pour les nano-ferrites correspondantes aux cas **a)** et **b)** où nous avons montré que la structure spinelle est bien stabilisée à la température de calcination de 1000°C, nous nous intéressons dans ce qui suit qu'aux calcinations réalisées à cette température. Ainsi, les spectres Mössbauer enregistrés à 300K pour des nano-ferrites $Ni_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ avec $x= 0,25, 0,5$ et $0,75$ sont représentés dans la figure IV.6. Y sont représentés aussi, à titre de comparaison, les spectres Mössbauer relatifs aux teneurs $x = 0$ et 1. Tous les spectres ont été ajustés avec deux sextuplets correspondant aux atomes de fer des sites A et B et un doublet de très faible poids. Les paramètres hyperfins déduits des ajustements des spectres expérimentaux ainsi que les valeurs calculées du degré d'inversion δ sont regroupés dans le tableau IV.3.

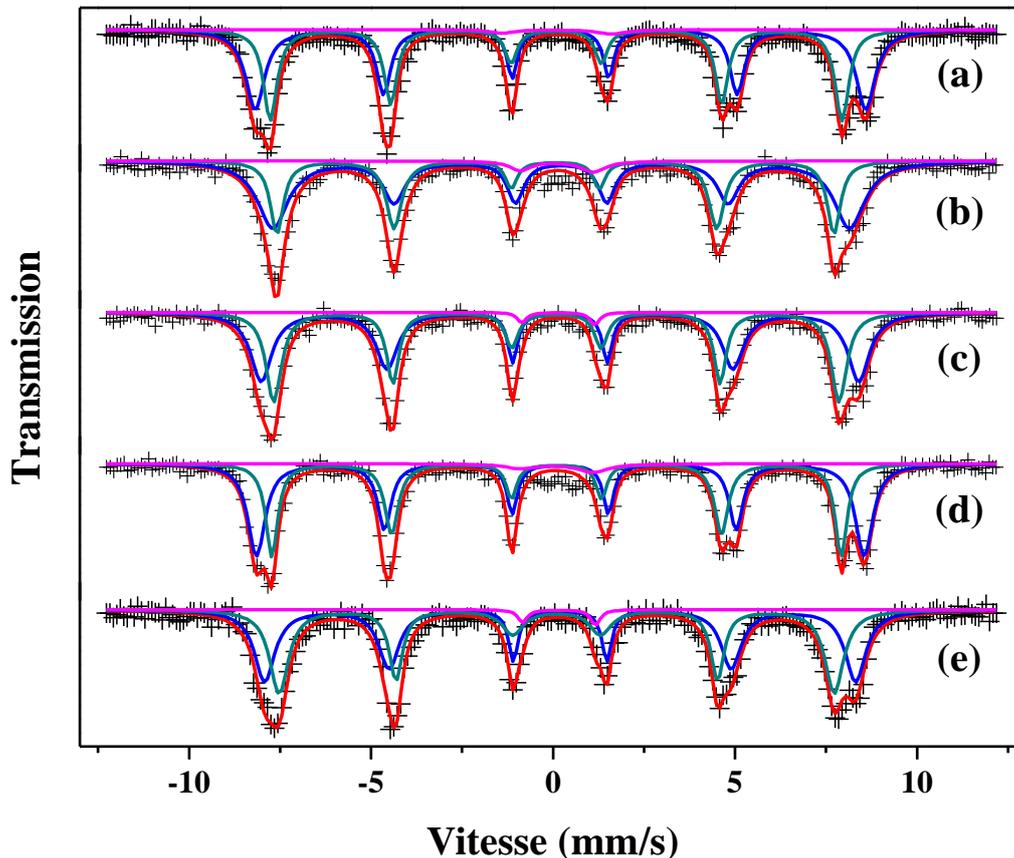


Fig. IV.6 : Spectres Mössbauer expérimentaux et calculés pour différentes teneurs en cuivre, $x=0$ (a), $x=0,25$ (b), $x=0,5$ (c), $x=0,75$ (d) et $x=1$ (e).

x	Composante	H_{hyp} (kOe)	IS	QS	A (%)	δ
0	Sextuplet-A	487,9	0,244	-	45,95	0,97
	Sextuplet-B	521,1	0,362	-	52,18	
	Doublet	-	0,263	3	1,87	

0.25	Sextuplet-A	485,9	0,248	-	43,31	0,93
	Sextuplet-B	518,5	0,354	-	53,22	
	Doublet	-	0,260	2	3,47	
0.5	Sextuplet-A	482,5	0,250	-	45,34	0,95
	Sextuplet-B	509,9	0,348	-	52,89	
	Doublet	-	0,305	2	1,77	
0.75	Sextuplet-A	472,5	0,235	-	42,46	0,90
	Sextuplet-B	495,3	0,344	-	54,80	
	Doublet	-	0,254	2	2,74	
1	Sextuplet-A	473,8	0,259	-	47,84	1
	Sextuplet-B	504,3	0,352	-	50,08	
	Doublet	-	0,326	2	2,09	

Tableau IV.3 : Paramètres ajustés déduits des calculs des spectres Mössbauer pour les cinq teneurs x en cuivre.

De cette étude, on note que l'introduction du cuivre dans l'échantillon a pour effet la diminution du champ hyperfin des sites interstellaires comme le montre la figure IV.7, ceci est évidemment dû à la nature du cuivre qu'est un matériau diamagnétique.

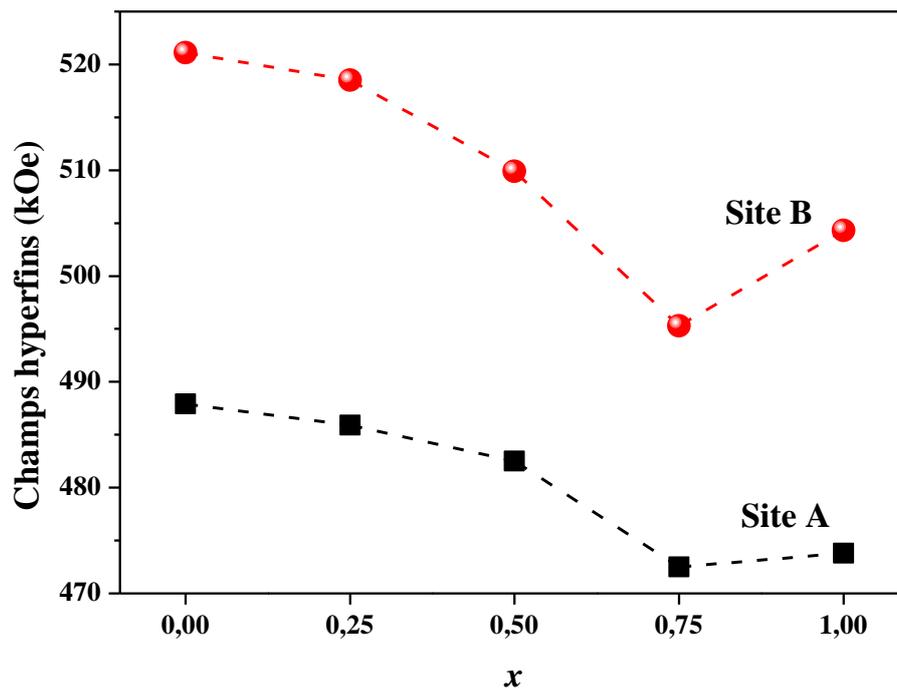


Fig. IV.7 : Evolution des champs hyperfins relatifs aux sites A et B de la structure spinelle.

Des valeurs prises par le degré d'inversion δ , nous avons pu écrire la distribution des cations pour chaque échantillon (voir tableau IV.4).

x	δ	Configuration
0	0,97	$(Ni_{0.03}^{+2}Fe_{0.97}^{3+})[Ni_{0.97}^{2+}Fe_{1.03}^{3+}]O_4^{2-}$
0,25	0,93	$((NiCu)_{0.07}^{+2}Fe_{0.93}^{3+})[(NiCu)_{0.93}^{2+}Fe_{1.07}^{3+}]O_4^{2-}$
0,50	0,95	$((NiCu)_{0.05}^{+2}Fe_{0.95}^{3+})[(NiCu)_{0.95}^{2+}Fe_{1.05}^{3+}]O_4^{2-}$
0,75	0,90	$((NiCu)_{0.1}^{+2}Fe_{0.9}^{3+})[(NiCu)_{0.9}^{2+}Fe_{1.1}^{3+}]O_4^{2-}$
1	1,00	$(Fe_{1.0}^{3+})[Cu_{1.0}^{2+}Fe_{1.0}^{3+}]O_4^{2-}$

Tableau IV.4 : Distributions des cations en fonction de la teneur x en cuivre.

Les valeurs prises par le degré d'inversion δ n'ont pas une tendance qui permet de conclure sur l'effet de la teneur x en cuivre sur la structure du spinelle, cela vient du fait que les aires calculées par ajustement des spectres Mössbauer ne sont pas assez précises du fait du taux de comptage. Afin de pouvoir distinguer d'une façon claire entre les proportions des deux composantes (site tétraédrique et site octaédrique), nous devons réaliser des mesures de spectrométrie Mössbauer sous champ. Ces expériences ont été proposées par d'autres auteurs sur des spinelles $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ [19].

III. Mesures magnétiques

La spectrométrie Mössbauer est une sonde locale permettant dans notre cas de sonder les atomes de fer, afin de compléter les résultats obtenus sur les propriétés magnétiques de nos nanomatériaux, nous avons procédé à des mesures magnétiques à l'aide d'un magnétomètre de type VSM. Les mesures ont été réalisées au Laboratoire de Physique de l'Université de Coimbra au Portugal. Le magnétomètre utilisé est un VSM modèle PPMS DynaCool comme l'illustre l'image de la figure IV.8.



Fig. IV.8 : Image du VSM modèle PPMS DynaCool de l'Université de Coimbra.

III.1. Cycles d'hystérésis

Dans cette partie, on s'intéresse aux échantillons spinelles calcinés à 1000°C pour les teneurs en cuivre $x = 0, 0,5$ et 1. Les cycles d'hystérésis ont été enregistrés sous des champs appliqués allant de -20 à +20 kOe et ce à différentes températures de mesures allant de 2 à 300 K. Les figures IV.9, IV.10, IV.11 et IV.12 montrent les évolutions de ces cycles.

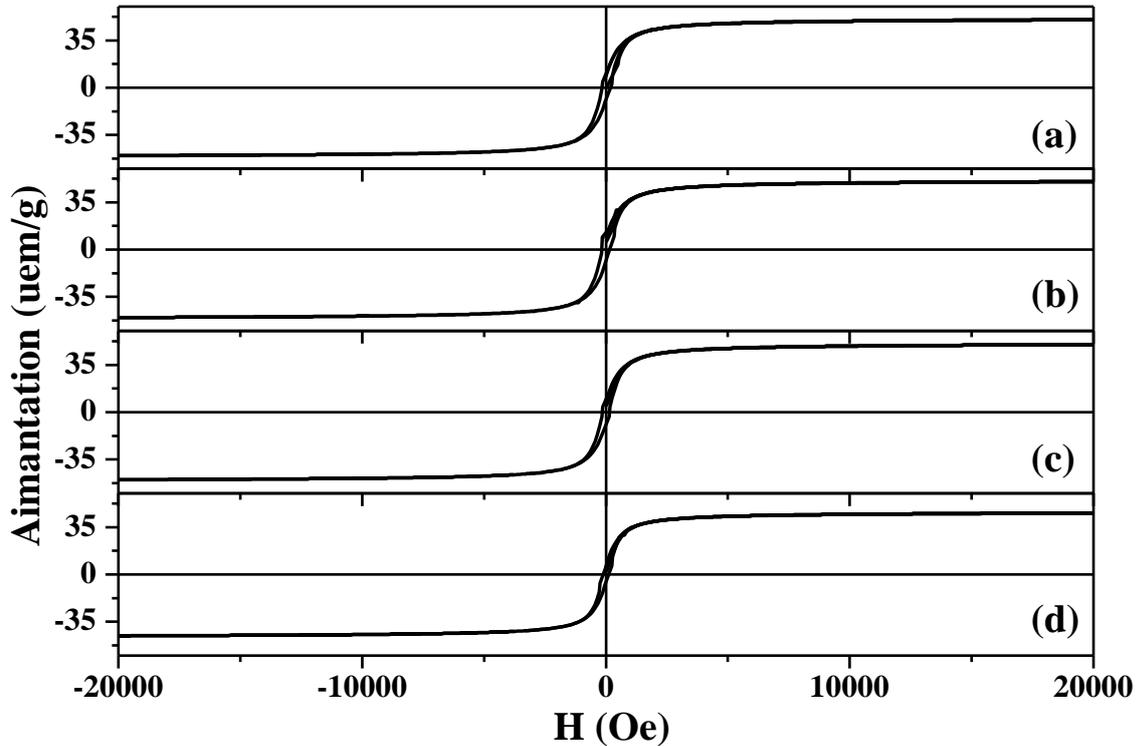


Fig.

IV.9 : Cycles d'hystérésis, pour $x=0$, enregistrés à $T=2\text{K}$ (a), 25K (b), 100K (c) et 300K (d).

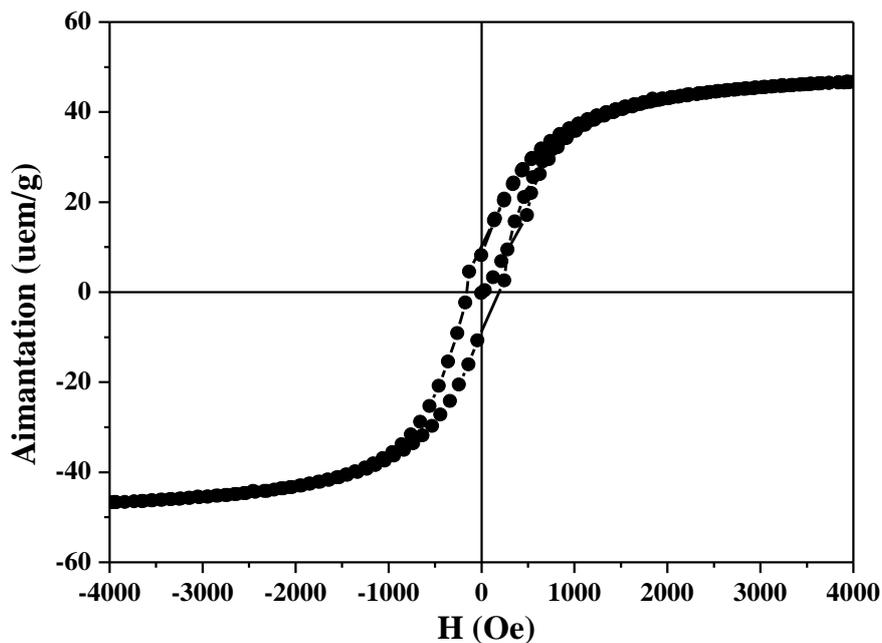


Fig.IV.10 : Cycle d'hystérésis enregistré à 2K pour $x=0$.

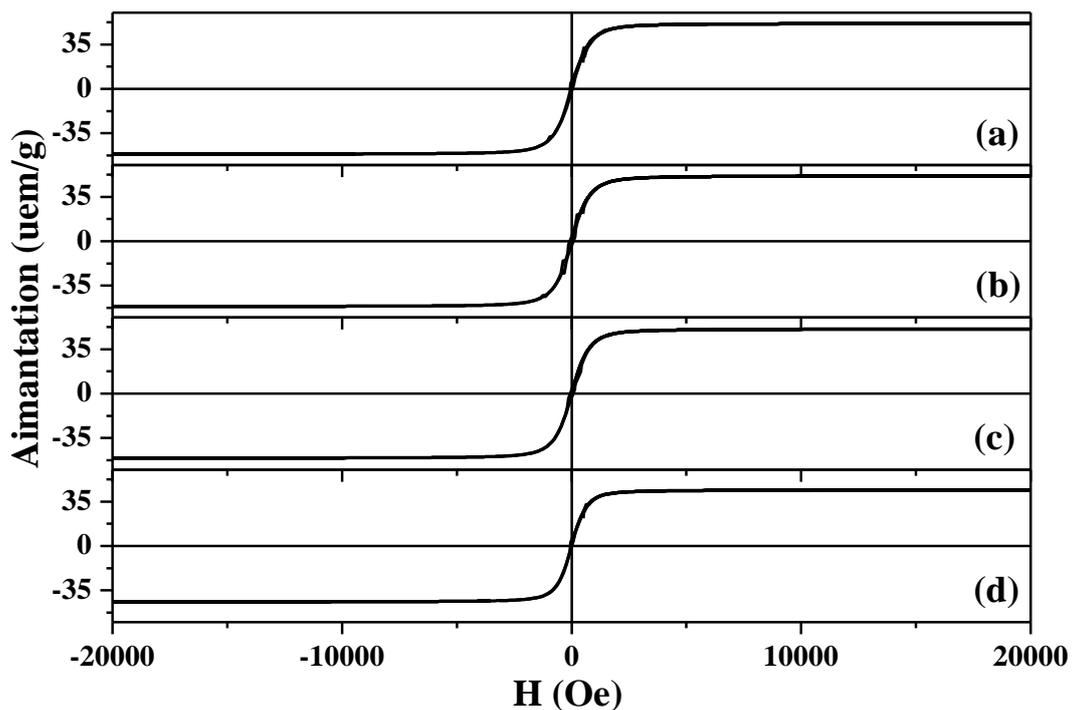


Fig. IV.11 : Cycles d'hystérésis, pour $x=0,5$, enregistrés à $T=2K$ (a), $25K$ (b), $100K$ (c) et $300K$ (d).

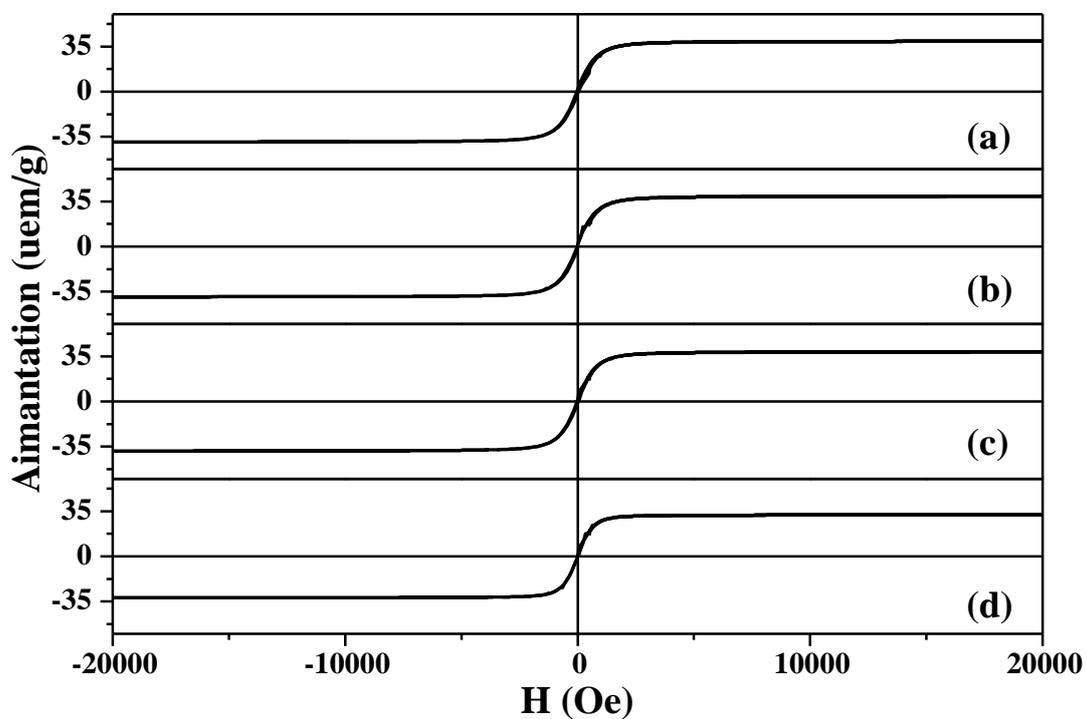


Figure IV.12 : Cycles d'hystérésis, pour $x=1$, enregistrés à $T=2K$ (a), $25K$ (b), $100K$ (c) et $300K$ (d).

Comme on peut le voir sur ces courbes, les moments magnétiques saturent moins vite pour le système NiFe_2O_4 que le système CuFe_2O_4 . On relève des champs de saturation H_s aux alentours de 4,5, 3,5 et 3kOe respectivement pour $x=0, 0,5$ et 1, cela est à relier au caractère paramagnétique du Cuivre.

L'exploitation de ces cycles d'hystérésis nous a permis de déterminer les valeurs de l'aimantation à saturation (M_s), l'aimantation rémanente (M_r) et le champ coercitif (H_c) en fonction de la température pour chaque teneur en cuivre x . Ces paramètres sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

x	T (K)	M_s (uem/g)	M_r (uem/g)	H_c (Oe)
0.0	2	50,26	9,30	173,80
	25	50,24	8,51	161,20
	100	49,95	7,30	152,10
	300	45,38	5,62	116,80
0.5	2	51,42	1,62	28,07
	25	51,39	1,34	21,21
	100	50,86	1,89	35,47
	300	44,15	0,50	6,01
1.0	2	38,99	1,60	33,00
	25	38,96	1,38	25,50
	100	38,40	1,45	27,00
	300	32,16	0,50	9,90

Tableau IV.5 : Valeurs de l'aimantation à saturation, de l'aimantation rémanente et du champ coercitif pour les différentes teneurs en cuivre et pour différentes températures

L'évolution des paramètres M_s , M_r et H_c , pour $x=0$, en fonction de la température sont représentés sur la figure IV.13. On note pour l'ensemble de ces paramètres une décroissance en fonction de la température qui montre bien l'effet de l'agitation thermique sur le comportement magnétique de l'échantillon. Il va de même pour leurs évolutions, à 300 K, en fonction de x comme le montre la figure IV.14. En effet, l'aimantation à saturation passe de 45 uem/g à 32 uem/g lorsque x passe de 0 à 1. A basse température (2 K), elle est de l'ordre 50 uem/g pour la ferrite de nickel et elle passe à 39 uem/g pour la ferrite de cuivre.

Cette décroissance des paramètres magnétiques est intimement liée au comportement diamagnétique du cuivre, lorsque x augmente. Il est à rappeler que l'ordre magnétique dans la structure spinelle est causée par des interactions de super-échange qui se produisent entre les ions Fe dans les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B) [19,20], par conséquent, les propriétés magnétiques des échantillons sont modifiées lorsqu'on fait varier la distribution des

cations. La diminution de l'aimantation à saturation lorsque la teneur en cuivre augmente peut être expliquée par le fait que l'interaction d'échange entre les sites A et B devient faible puisque les proportions d'atome de fer du site A diminuent. Ceci se traduit par l'amélioration de l'interaction B-B et l'affaiblissement de l'interaction A-B, ce qui a pour effet de diminuer l'aimantation à saturation. D'autres auteurs ont associé l'existence d'un effet de surface des nanoparticules en plus de la distribution cationique pour expliquer les différentes valeurs obtenues de l'aimantation à saturation [19]. En effet, à la surface, le nombre de voisins proches diminue ce qui va diminuer les interactions entre proches voisins. Nous travaillons sur la modélisation de ce comportement de nanoparticules en utilisant la méthode Monte Carlo [21].

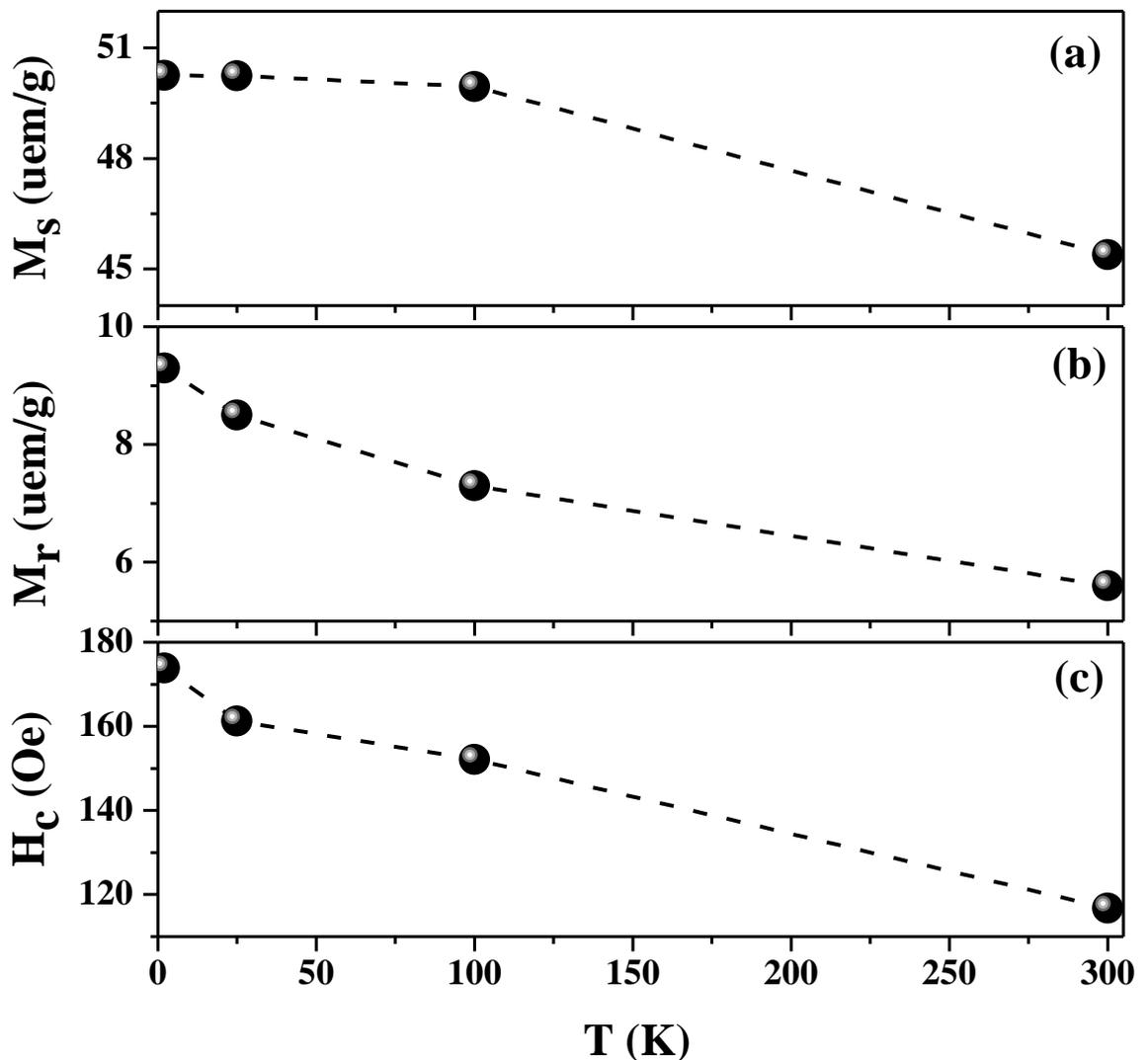


Fig. IV.13 : Evolution de M_s (a), M_r (b) et H_c (c) en fonction de la température pour $x=0$.

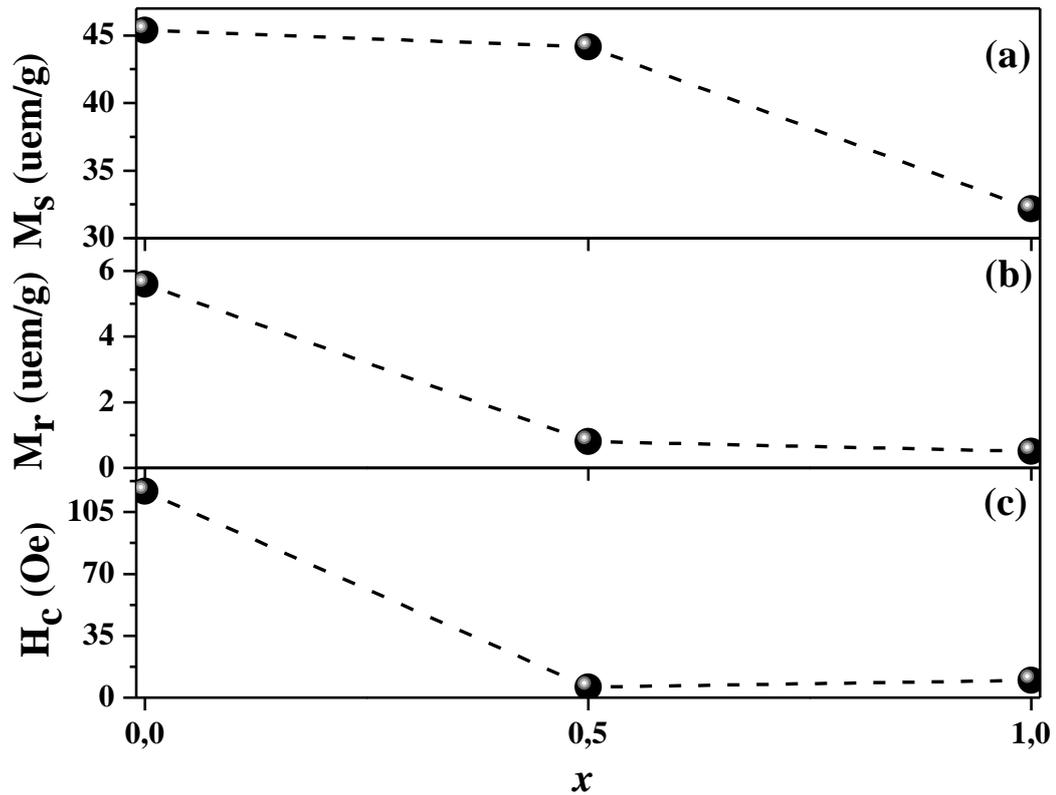


Fig. IV.14 : Evolution, à 300K, de M_s (a), M_r (b) et H_c (c) en fonction de la teneur x en cuivre.

III.2. Moment magnétique et anisotropie magnétocristalline

Des résultats présentés dans le paragraphe ci-dessus, nous avons estimé les valeurs des moments magnétiques moyens par atome μ ainsi que les valeurs prises par la constante d'anisotropie K_1 . En effet, le moment magnétique par unité de Magneton Bohr est donnée par la formule [22,23] :

$$\mu = \frac{M \cdot M_s}{5585}$$

où M est la masse molaire de l'échantillon, avec $1\mu_B = 5585$ uem.

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre I, il existe plusieurs formes d'anisotropies dans un matériau magnétique telles que l'anisotropie de forme, l'anisotropie magnétoélastique et l'anisotropie magnétocristalline. Les deux premières formes d'anisotropies sont généralement négligeables devant la troisième contribution [23,24]. Dans les matériaux magnétiques, la taille des domaines ferromagnétiques contrôle l'évolution du

champ coercitif H_C et donc l'anisotropie magnétocristalline K_1 . H_C et K_1 sont reliés par la relation [25]:

$$H_C = 0,96 \frac{K_1}{M_S}$$

Le tableau IV.6 regroupe les valeurs des moments magnétiques μ et de la constante d'anisotropie K_1 pour chaque teneur x en cuivre et pour chaque température de mesure. Comme pour le comportement de M_S et vu que la masse molaire varie peu avec x , le moment magnétique μ diminue avec x . La figure IV.15 illustre les évolutions de μ et K_1 en fonction de x à 300K.

x	M (g/mol)	μ (μ_B)				K_1 (erg/g)			
		2K	25K	100K	300K	2K	25K	100K	300K
0	234,3810	2,1	2,1	2,1	1,9	9099	8436	7914	5521
0,5	236,8073	2,2	2,2	2,2	1,9	1503	1135	1879	276
1	239,2336	1,7	1,7	1,6	1,4	1340	1035	1080	331

Tableau IV.6 : Valeurs du moment magnétique et de l'anisotropie magnétocristalline en fonction de x à différentes températures de mesures.

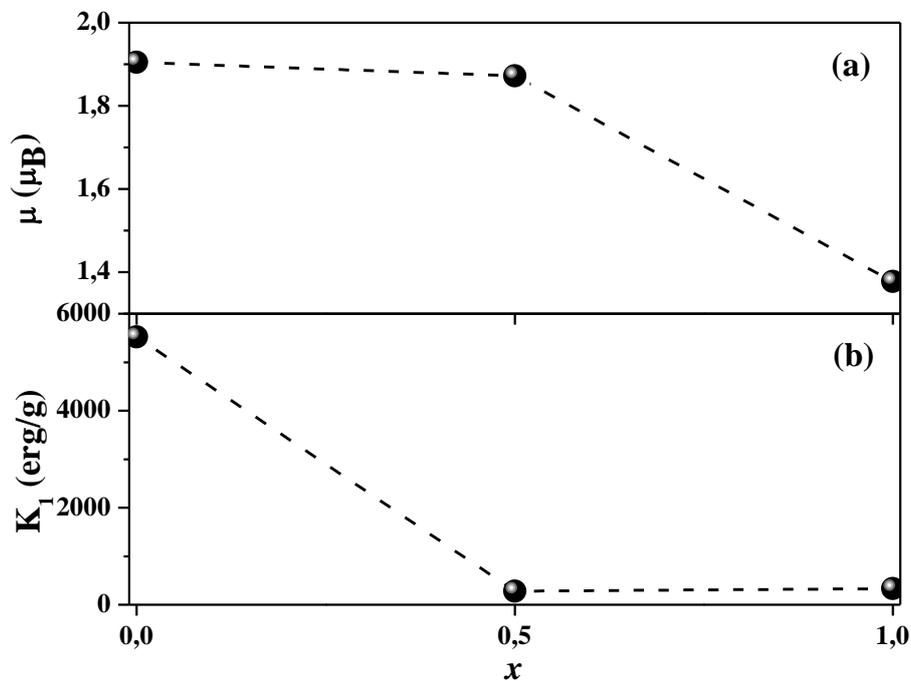


Fig. IV.15 : Evolution, à 300 K, de μ et K_1 en fonction de la teneur x du cuivre

On remarque que l'anisotropie magnétocristalline chute fortement pour les faibles teneurs en cuivre. Cependant elle est pratiquement constante pour les fortes teneurs en cuivre. Il en ressort donc que l'introduction de faible teneur de cuivre affecte fortement l'anisotropie de l'échantillon.

Conclusion

Les propriétés magnétiques des nanoparticules spinelles $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ont été étudiées par deux techniques complémentaires, la spectrométrie Mössbauer sur ^{57}Fe à la température ambiante et par mesures magnétiques au VSM à différentes températures de mesures.

Les mesures de spectrométrie Mössbauer montrent que les spectres Mössbauer sont composés de deux contributions magnétiques principales se présentant sous formes de sextuplets, de champs hyperfins différents et d'une contribution paramagnétique sous forme de doublet dont le poids est négligeable devant les poids des contributions magnétiques. Le sextuplet de champ hyperfin élevé a été attribué aux atomes de fer situés sur le site octaédrique alors que celui de faible champ hyperfin représente les atomes de fer situés sur le site tétraédrique. Les valeurs calculées du déplacement isomérique montrent que les atomes de fer ont une valence de 3. Des poids de ces deux sextuplets nous avons pu estimer le paramètre d'inversion pour chaque teneur x en cuivre. Ainsi pour $x = 0$ et 1, les spinelles ont des structures inverses, alors que pour les autres teneurs en cuivre, les spinelles ont des structures mixtes.

De leurs côtés, les mesures magnétiques ont permis de suivre les évolutions thermiques de l'aimantation à saturation, l'aimantation rémanente et le champ coercitif. Tous ces paramètres affichent une décroissance en fonction de la température. De ces valeurs, nous avons pu en déduire les valeurs des moments magnétiques moyens et de la constante d'anisotropie magnétocristalline à différentes températures. L'ensemble des résultats obtenus est en bon accord avec les travaux réalisés par d'autres auteurs.

Bibliographie

- [1] Javed Iqbal M., Yaqub Nadia, Bogdan Sepiol, Bushra Ismail, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 1837.
- [2] Mahmoud M.H., Hamdeh H.H., Ho J.C., O'Shea M.J., Walker J.C., *J. Magn. Magn. Mater.* 220 (2000) 139.
- [3] Meng X., Li H., Chen J., Mei L., Wang K., Li X., *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 1155.
- [4] Yadav S.P., Shinde S.S., Bhatt P., Meena S.S., Rajpure K.Y., *J. Alloys and Compd.* 646 (2015) 550.
- [5] Siddique M., Butt N.M., *Physica B* 405 (2010) 4211.
- [6] Pandya P.B., Joshi H.H., Kulkarni R.G., *J. of mater. sci. lett.* 10 (1991) 474.
- [7] Elshahawy A.M., Mahmoud M.H., Makhlouf S.A., Hamdeh H.H., *J. Ceram. Inter.* 41 (2015) 11264.
- [8] Jing Wang, Hai-Yan Wu, Cai-Qin Yang, Yu-Long Lin, *Materials characterization* 59 (2008) 1716.
- [9] Tasca J.E., Quincoces C.E., Araceli Lavat, Alvarez A.M., González M.G., *J. Ceram. Inter.* 37 (2011) 803.
- [10] Da Dalt S., Takimi A.S., Volkmer T.M., Sousa V.C., Bergmann C.P., *Powder Tech.* 210 (2011) 103.
- [11] Hemaunt Kumar, Srivastava R.C., Jitendra Pal Singh, Negi P., Agrawal H.M., Das D., Keun Hwa Chae, *J. Magn. Magn. Mater.* 401 (2016) 16.
- [12] Seema Joshi , Manoj Kumar, Sandeep Chhoker, Geetika Srivastava, Mukesh Jewariya, Singh V.N., *J. of Molec. Stru.* 1076 (2014) 55.
- [13] Manish Srivastava, Chaubey S., Animesh Ojha K., *Mater. Chem. and Phy.* 118 (2009) 174.
- [14] Patil D.R., Chougule B.K., *Mater. Chem. and Phy.* 117 (2009) 35.
- [15] Gabal M. A., Al-Angari Y. M., *Mater. Chem. and Phys.* 115 (2009) 578.
- [16] Anjum S., Afshan R., Bashir F., Pervaiz M., Zia R., *Materials Today Proceedings* 2 (2015) 5559.
- [17] Dong-yun Lia, Yu-kun Sun, Peng-zhao Gao , Xiao-liang Zhang , Hong-liang Ge, *J. Ceram. Inter.* 40 (2014) 16529.
- [18] Kavas H., Baykal A., Toprak M.S., Köseoğlu Y., Murat Sertkol, Bekir Aktaş, *J. Alloys and Compd* 479 (2009) 49.

- [19] Ould Fella O., Thèse de doctorat de l'Université de Mouloud Mammeri Tizi-ouzou Algérie (2013).
- [20] Hallynck S., Thèse de doctorat de l'Université de Strasbourg I – Louis Pasteur, France (2005).
- [21] Razouk A., Sahlaoui M., Eddahri S., Agouriane E., Sajieddine M., J. Supercond Nov. Magn. 29, DOI 10.1007/s10948-016-3735-4, (2016).
- [22] Singhala S., Chandra K., Journal of Solid State Chemistry 180 (2007) 296.
- [23] Moradmard H. , Farjami Shayesteh S. , Tohidi P. , Abbas Z., Khaleghi M., J. Alloys and Compd. 650 (2015) 116.
- [24] Khedidja YOUNSI, Thèse de doctorat de l'Université de Paris – Est, France (2011).
- [25] Singhala S., Chandra K., Journal of Solid State Chemistry 180 (2007) 296.

Conclusion générale

Notre travail concerne l'étude des nanoparticules à base de fer, soient $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthétisées par la méthode de coprécipitation avec $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ et 1. Plusieurs techniques de caractérisations structurales et magnétiques ont été utilisées : l'analyse thermique différentielle couplée à l'analyse thermogravimétrique, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage pour ce qui est des analyses morphologiques et la spectrométrie Mössbauer sur ^{57}Fe à la température ambiante et les mesures magnétiques à différentes températures.

Les analyses par ATD-ATG montrent que les nanomatériaux que nous avons synthétisés cristallisent aux alentours de 550°C ceci nous a permis donc de calciner nos produits à différentes températures ($600, 800$ et 1000°C). Tous les échantillons ont été mesurés systématiquement par diffraction des rayons X et il en ressort que pour la température de calcination de 1000°C , nos spinelles sont de structure cubique et cristallisent dans le système $\text{Fd}3\text{m}$. Les paramètres de maille a déduits des affinements Rietveld augmentent lorsque la teneur en cuivre augmente, a passe de $8,346$ à $8,402$ nm pour les échantillons $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. Des largeurs des pics les plus intenses, nous avons estimé les tailles des cristallites pour l'ensemble des échantillons (de 11 à 137 nm). Remarquons que pour chaque nanomatériau, la taille des cristallites augmente lorsque la température de calcination augmente. Par ailleurs, les observations de nos échantillons en microscopie électronique à balayage montrent que les nanoparticules sont agglomérées et présentent des tailles différentes et des formes allongées.

Les spectres Mössbauer enregistrés à la température ambiante font apparaître deux sextuplets de champ hyperfins différents et un doublet paramagnétique de faible poids comparé avec les poids des sextuplets. Ces sextuplets représentent les atomes de fer dans les sites A (site tétraédrique) et B (octaédrique). Le champ hyperfin moyen mesuré pour ces spinelles affiche une décroissance lorsque la teneur en cuivre augmente. Aussi, les valeurs calculées des paramètres d'inversion montrent que pour les teneurs $x = 0$ et 1, les spinelles sont inverses alors que pour les teneurs intermédiaires, elles sont mixtes. Tous ces résultats sont en bon accords avec ceux publiés par d'autres auteurs sur les mêmes systèmes.

Les mesures magnétiques au VSM nous ont permis de déterminer les différents paramètres magnétiques de nos spinelles à savoir l'aimantation à saturation, l'aimantation rémanente et le champ coercitif. L'effet de la température de mesures est bien remarqué puisque les valeurs prises par ces trois paramètres diminuent lorsque la température augmente. Aussi, nous notons une diminution de ces paramètres en fonction de l'augmentation de la teneur x du cuivre, ce qui est relié au caractère paramagnétique du cuivre. De l'aimantation à saturation et du champ coercitif, nous avons pu estimer les valeurs des moments magnétiques par atome et des valeurs de l'anisotropie magnétocristalline.

Ce travail de recherche que nous avons entamé au sein de notre laboratoire et qui a donné des résultats très encourageant avec les moyens dont nous disposons au sein de notre laboratoire et de notre université (synthèse des échantillons, mesures ATD-ATG, four, diffraction des rayons X et spectrométrie Mössbauer) et aussi avec les moyens disponibles dans le laboratoire de Physique de l'Université de Coïmbra au Portugal avec lequel nous avons initié cette coopération. A ce propos un projet de coopération entre nos deux laboratoires sera déposé pour cette année universitaire. Il reste donc à compléter cette étude par des mesures diélectriques, des mesures par spectrométrie Mössbauer sous champ magnétique appliqué et des mesures électriques. Aussi, nous comptons refaire la même étude en utilisant la technique de mécanosynthèse, disponible dans notre laboratoire. Une fois tous les paramètres seront maîtrisés, nous allons réaliser des tests de magnéto-calorie sur nos échantillons en insérant des éléments de terres rares.