

THESE

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

Centre de recherche : IT Rabat Center

Structure de recherche : Laboratoire de Recherche en Informatique et Télécommunications

Discipline : Sciences de l'Ingénieur

Spécialité : Télécommunications et Informatique

Présentée et soutenue le : 14/05/2022 par :

Belaiche Yassine

Titre

**PREPARATION ET CARACTERISATION DES NANOPARTICULES DE
FERRITES SUBSTITUEES PAR DES TERRES RARES POUR APPLICATIONS
DANS LES ANTENNES MINIATURES DE TELECOMMUNICATIONS
(CAS 5G)**

Jury

El Hassan SAIDI	PES	Faculté Des Sciences. Université Mohammed V. Rabat	Président/ Rapporteur
Mohamed ADDOU	PES	Faculté Des Sciences et Techniques. Université Abdelmalek Essaâdi. Tanger	Rapporteur/Examineur
Rachid AHL LAAMARA	PH	Faculté Des Sciences. Université Mohammed V. Rabat	Rapporteur/Examineur
Mohammed CHERRAJ	PH	Faculté Des Sciences. Université Mohammed V. Rabat	Examineur
Khalid MINAOUI	PES	Faculté Des Sciences. Université Mohammed V. Rabat	Directeur de Thèse

Année universitaire : 2021 -2022



"Je rends hommage à feu DRISS ABOUTAJEDDINE, que Dieu
l'entoure de Sa miséricorde et de Sa clémence"
" Je n'oublierai jamais ses conseils et son encouragement
judicieux "

DEDICACES

A MES TRES CHERS PARENTS Mr MOHAMMED BELAICHE ET Mme AJEDDI HAFIDA. Tous les mots du monde ne sauraient exprimer l'immense amour que je vous porte, ni la profonde gratitude que je vous témoigne pour tous les efforts et les sacrifices que vous n'avez jamais cessé de consentir pour mon instruction et mon bien-être. J'espère avoir répondu aux espoirs que vous avez fondés en moi et réalisé aujourd'hui l'un de vos rêves. Je vous rends hommage par ce modeste travail en guise de ma reconnaissance éternelle et de mon infini amour.

A mon frère REDA et sœur RIM j'adresse toute ma reconnaissance pour leur amour et leur encouragement dans toutes les étapes de mes études.

A Ma chère Epouse ZOULIKHA TAMMOUCH, témoignage de ma profonde reconnaissance.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à mes beaux-parents pour tout ce qu'ils ont fait pour moi.

REMERCIEMENTS

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire LRIT, Unité Associée au CNRST (URAC29), Centre IT Rabat, , sous la direction du Professeur « KHALID MINAOUI » à la Faculté des Sciences de Rabat, Université Mohammed V, en collaboration avec l'Unité Nanosciences et Nanotechnologie de l'Ecole Normale Supérieure de Rabat, Université Mohammed V de Rabat.

Mes profonds remerciements s'adressent à mon Directeur de Thèse et Encadrant Monsieur « KHALID MINAOUI », Professeur d'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, Université Mohammed V de Rabat, qui a dirigé ce projet de recherche. Je lui exprime ma profonde reconnaissance, pour sa disponibilité, pour tous ses conseils fructueux qui m'ont toujours été précieux, ainsi que pour sa grande culture scientifique et professionnelle, dont il a bien voulu me faire profiter au cours des années de thèse.

Je tiens à remercier Monsieur « ELHASSAN SAIDI », Professeur à la Faculté des Sciences Rabat, je le remercie pour son intérêt et qui a accepté de juger et rapporter ce travail, et aussi me fait l'honneur de présider le Jury de cette thèse.

Je tiens à remercier Monsieur « ADDOU MOHAMMED », Doyen de la Faculté des Sciences et Techniques de Tanger, qui me fait l'honneur de juger et de rapporter ce travail de thèse.

Je tiens à remercier Monsieur « RACHID AHL LAAMARA », Professeur Habilité à la Faculté des Sciences Rabat, je le remercie d'avoir accepté de participer en tant que Rapporteur et Examineur de ces travaux.

Je remercie vivement Monsieur « CHERRAJ MOHAMMED », Professeur Habilité à la Faculté des Sciences Rabat, qui me fait l'honneur de juger ce travail de thèse.

Je tiens à remercier Monsieur « MOHAMED OUADDOU », Professeur d'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, Université Mohammed V de Rabat. Pour sa disponibilité, ses conseils et ses encouragements et de m'avoir permis de continuer ce travail dans son laboratoire.

Un grand merci à mes collègues et amis, c'était l'une des belles périodes de ma vie. Je remercie aussi tous ceux avec qui j'ai partagé de très bons moments aussi bien aux laboratoires qu'en dehors.

Un merci très chaleureux à ceux qui ont contribué par leur présence, par le soutien ou par leur aide à ma formation et à faire de moi la personne que je suis aujourd'hui. Je ne pourrais pas les nommer tous, mes Professeurs et Amis à l'Institut National des postes et Télécommunications, à la Faculté des Sciences de Rabat et aussi à l'Ecole Normale Supérieure de Rabat.

RÉSUMÉ

Mot clés : Communications sans fil 5G, ferrites spinelles, propriétés magnétiques, nanomatériaux, nanoantennes.

Les progrès récents dans le domaine des téléphones mobiles exigent l'intégration d'un plus grand nombre de fonctions et une réduction de la taille globale des appareils. La miniaturisation des dispositifs et la conception de composants compacts sont donc devenues des facteurs cruciaux. L'interaction de la dynamique de magnétisation avec les ondes électromagnétiques dans les dispositifs RF permet le rayonnement électromagnétique, la propagation des ondes et le traitement des signaux RF. Les ferrites possèdent à la fois une perméabilité μ_r et une permittivité ϵ_r dépendantes de la fréquence. Ainsi, la miniaturisation et la mise à l'échelle électromagnétique des antennes et des inducteurs peuvent être réalisées grâce aux propriétés magnétiques et diélectriques des ferrites. Dans ce travail les effets du dopage par les ions de terre rares sur les ferrites spinelles ont été étudiés. Trois types de ferrites spinelles avec des compositions nominales $\text{ZnFe}_{1.98}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{1.95}\text{Mo}_{0.02}\text{Tb}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_4$ et $\text{Zn}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Er}_{0.01}\text{Gd}_{0.02}\text{Sm}_{0.01}\text{O}_4$, ont été préparés par la méthode de co-précipitation. Les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons (DRX), TEM, FTIR, et mesures des propriétés magnétiques. La diffraction des rayons X a montré l'obtention de phases très pures. La spectroscopie FTIR confirme la nature monophasée de l'échantillon préparé. La taille des grains des phases est nanométrique. Les images TEM indiquent que les nanoparticules sont agrégées et que l'incorporation des ions terre rares est totale. Les propriétés magnétiques ont été réalisées à l'aide du MPMS (squin). Nous avons déterminé la magnétisation de saturation, le moment magnétique, l'anisotropie, la rémanence et la coercivité. Ces propriétés ont été corrélées aux propriétés structurales et morphologiques.

ABSTRACT

Keywords: 5G wireless communications, Spinel ferrites, Magnetic properties, Nanomaterials, Nanoantennas.

Recent advances in mobile phones require the integration of more functions and a reduction in overall device size. Device miniaturization and compact component design have therefore become crucial factors. The interaction of magnetisation dynamics with electromagnetic waves in RF devices enables electromagnetic radiation, wave propagation and RF signal processing. Ferrites possess both a frequency-dependent permeability μ_r and permittivity ϵ_r . Thus, the miniaturization and electromagnetic scaling of antennas and inductors can be achieved through the magnetic and dielectric properties of ferrites. In this work the effects of rare earth ions doping on spinel ferrites have been studied. Three types of spinel ferrites with nominal compositions $\text{ZnFe}_{1.98}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{1.95}\text{Mo}_{0.02}\text{Tb}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_4$ et $\text{Zn}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Er}_{0.01}\text{Gd}_{0.02}\text{Sm}_{0.01}\text{O}_4$, were prepared by the coprecipitation method. The samples were characterised by X-ray diffraction (XRD), TEM, FTIR, and magnetic properties measurements. X-ray diffraction showed that very pure phases were obtained. FTIR spectroscopy confirmed the single-phase nature of the prepared sample. The grain size of the phases is nanometric. TEM images indicate that the nanoparticles are aggregated and that the incorporation of rare earth ions is complete. The magnetic properties were carried out using MPMS (squid). We determined the saturation magnetization, magnetic moment, anisotropy, remanence and coercivity. These properties were correlated to the structural and morphological properties

SOMMAIRE

Chapitre I. INTRODUCTION GENERALE.....	11
Chapitre II.GENERALITES.....	15
Introduction.....	15
II. 1.1. Évolution de la communication sans fil.....	15
II. . 2. Technologie sans fil de génération zéro (0G).....	16
II. 1..3. Technologie sans fil de première génération (1G).....	17
II. 1. 4. Technologie sans fil de deuxième génération (2G).....	18
II. 1. 5. GPRS (General Packet Radio Service) 2,5 G.....	19
II. 1. 6. Technologie sans fil de troisième génération (3G).....	20
II. 1. 7. Technologie sans fil de quatrième génération (4G).....	22
II. 1. 8. Technologie sans fil de cinquième génération (5G).....	24
II. 1. 9. Réflexions finales.....	26
II. 1. 10. Mise à jour du spectre 5G mondial.....	27
II. 1. 11. Principes de base des antennes.....	27
II. 1. 12. Antenne microstrip.....	33
II. 2. Technologie des réseaux mobiles.....	37
II. 3. Bande passante des antennes en ferrite.....	41
II. 4. Efficacité de rayonnement des antennes en ferrite.....	45
II. 5. Ferrite inductors.....	47
II. 6. Brève introduction à la notion de magnétisme.....	49
II. 7. Classification des ferrites.....	54
II. 8. References.....	57
Chapitre III. Nouvelle Ferrite de Zinc Nanométrique Co-dopée par les Terres Rares (Gd ³⁺ , Sm ³⁺) : Étude Expérimentale et Théorique	
III. 1. Introduction.....	62
III. 2. Caractérisation.....	64
III. 3. Experimental and computational details.....	64

III. 4. Résultats et discussion.....	66
III. 4.1. Analyse thermique.....	66
III. 4. 2. Analyse Des Rayons X (DRX).....	67
III. 4. 3 Spectre de l'IRTF.....	73
III. 4. 4 Étude morphologique.....	74
III. 4. 5. Propriétés Magnétiques.....	75
III. 4. 6 Étude DFT.....	83
III. 5. Conclusion.....	94
III. 6. References.....	96

Chapitre IV. Préparation et étude des propriétés magnétiques de la Ferrite nanométrique $\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{1.95}\text{Mo}_{0.02}\text{Tb}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_4$ à aimantation négative. Nouveau résultat

IV. 1 Introduction.....	106
IV. 2. Détails expérimentaux.....	109
IV. 3 Résultats et discussion.....	110
IV. 3. 1 Analyse thermique.....	110
IV. 3. 2 Analyse DRX.....	111
IV. 3. 3. Propriétés magnétiques.....	116
IV. 4. Conclusion.....	125
IV. 5. References.....	127

Chapitre V. Élaboration et étude expérimentale de la ferrite spinelle Zn-Ni-Co multi-dopée aux terres rares (Gd, Er et Sm) préparée par coprécipitation.

V. 1 Introduction.....	135
V. 2. Experimental.....	138
V. 2. 1. Préparation des échantillons.....	138
V. 2. 2. Caractérisation des échantillons.....	138
V. 3. Résultats et discussions.....	139
V. 3. 1. Analyse thermogravimétrique.....	139
V. 3. 2. Analyse DRX.....	140
V. 3. 3. Analyse MET (Microscope à Effet Tunnel).....	142
V. 3. 4. Propriétés magnétiques.....	144

V. 4. Conclusion.....	149
V. 5. References.....	150
Chapitre VI. CONCLUSION GENERALE.....	160

I. Introduction Générale

Au cours des deux dernières décennies, les télécommunications et plus particulièrement les communications sans fil ont connu un grand essor sans précédent, pour devenir essentielles et impératifs dans notre vie quotidienne. Tous cela cela s'accompagne d'une augmentation du trafic de données, l'apparition de nouveaux standards de communication, un besoin de plus en plus en débits toujours plus importants, des systèmes plus performants et plus compacts et par conséquent plus complexes. Ces besoins ont accentué l'intérêt pour les systèmes reconfigurables qui permettent d'apporter des fonctionnalités multiples à un sous-système ou à un système individuel.

Alors que la technologie d'évolution à long terme de quatrième génération (4G LTE) est utilisée depuis près d'une décennie, la technologie de cinquième génération pour les réseaux cellulaires, la 5G, débute. Les avantages que la 5G nous apporte proviennent principalement de fréquences porteuses plus élevées, de bandes passantes de canaux plus larges, d'une plus grande densité de connexion, d'une latence plus courte et d'un débit plus important. La 5G peut offrir des connexions plus fiables et des vitesses plus rapides que jamais sur des appareils tels que les téléphones mobiles et les machines intelligentes. Les réseaux 5G devraient être 100 fois plus rapides que les réseaux 4G, et les vitesses de téléchargement pourraient à terme atteindre 10 gigabits par seconde (Gb/s), ce qui est suffisamment rapide pour télécharger un film haute définition (HD) en plusieurs secondes. Cette technologie constitue une opportunité d'utiliser les fréquences d'ondes millimétriques dans de nombreux aspects de notre vie quotidienne. La communication instantanée et ininterrompue entre petits et grands appareils électroniques deviendra omniprésente à l'ère de la 5G, ce qui ne manquera pas de déclencher un large éventail de nouvelles applications et d'innovations pour l'avenir du travail et de la vie (voir la figure 1), par exemple dans les véhicules autonomes pour le transport, le diagnostic à distance et les soins aux patients dans les systèmes de santé, la réalité virtuelle/augmentée, le commerce de détail intelligent, la logistique numérisée, l'agriculture de précision et durable et les maisons intelligentes. Plus important encore, la 5G est déjà conçue avec une compatibilité avancée, ce qui lui permet de fonctionner avec les futures générations de technologies de communication qui ne sont pas encore totalement connues à l'heure actuelle.

La mise en œuvre fiable de toute technologie de l'information dépend du développement et de l'innovation de ses bases matérielles. Pour les réseaux câblés, le passage des fils de cuivre aux fibres optiques a révolutionné les connexions Internet. Une tendance similaire s'applique aux

réseaux sans fil. La 5G n'est pas une amélioration progressive par rapport aux générations précédentes de technologies de communication sans fil, mais elle requiert donc un nouvel ensemble de matériaux, notamment des plastiques, des métaux, des céramiques, des composites et des matériaux fonctionnels, le tout à grande échelle.

Les ferrites sont fondamentalement des isolants magnétisables. Ce sont des oxydes de métal contenant des ions magnétiques disposés de manière à produire une magnétisation tout en conservant des propriétés diélectriques. Ces matériaux présentent des propriétés magnéto-diélectriques utiles à des fréquences élevées, qui conviennent à des applications dans le domaine des micro-ondes, telles que la suppression des interférences électromagnétiques, les revêtements absorbant des radars dans des longueurs d'onde centimétriques à submillimétriques du spectre électromagnétique, les filtres, les circulateurs, les substrats pour antennes microstrip, etc. C'est un grand défi de synthétiser des matériaux avec une perméabilité relative (μ_r) et une permittivité relative (ϵ_r) élevées et adaptées aux fréquences micro-ondes pour les applications d'antennes. Les applications actuelles et futures potentielles aux fréquences micro-ondes nécessitent une grande variété de ferrites. Le choix spécifique du matériau dépend de la bande de fréquence désirée, des niveaux de puissance et d'autres contraintes. L'interaction des micro-ondes avec les ferrites peut être décrite en fonction de leurs propriétés intrinsèques telles que, l'aimantation, la conductivité, la permittivité et la perméabilité, d'où la nécessité de concevoir et analyser ces propriétés.

Les matériaux diélectriques sont associés à une mauvaise adaptation de l'impédance du substrat au milieu environnant et au confinement du champ dans un matériau à haute permittivité, ce qui entraîne une mauvaise efficacité de l'antenne. Les matériaux magnéto-diélectriques tels que les ferrites sont proposés pour surmonter les limitations et les inconvénients des matériaux de substrat à haute diélectricité. L'antenne peut être miniaturisée en utilisant une valeur modérée de μ_r et ϵ_r . Cela réduit l'effet de la capacité en introduisant une composante inductive, et donc le problème du confinement du champ est réduit. La valeur d'adaptation de μ_r et ϵ_r fournit une impédance caractéristique normalisée proche de l'unité. De plus, une résistivité DC élevée, une bonne stabilité chimique et une résistance à l'humidité font de ces matériaux des substrats d'antennes très appropriés pour les applications télécommunicationss, industrie de défense et de satellites.

La réduction de la taille physique des systèmes RF reste un problème en raison de la grande taille des antennes d'émission et de réception. La taille d'une antenne est proportionnelle à la longueur d'onde opérationnelle. Avec l'augmentation de la fréquence opérationnelle, le coût associé à l'électronique augmente également et n'est pas une solution envisageable dans de nombreux

domaines nécessitant une production en série. Dans les applications de défense et spatiales, l'accent est mis sur la miniaturisation sans dégradation des performances.

Dans le présent travail, divers types de ferrites spinelle ont été synthétisés par la méthode de co-précipitation. La poudre frittée peut être utilisée comme substrat pour les antennes miniatures. Les ferrites synthétisées ont été caractérisées pour leurs propriétés structurales et morphologiques en utilisant la diffraction des rayons X (DRX), la Microscopie Electronique à Transmission (TEM). Une simulation détaillée dans le logiciel Wien2K est effectuée pour estimer l'effet des paramètres de performance des nanoferrites.

Le travail complet de recherche de cette thèse est divisé en six chapitres. Une brève description du contenu de chaque chapitre est donnée ci-dessous :

Le premier chapitre est dédié à une introduction générale.

Le second chapitre, présente une introduction exhaustive sur les dispositifs d'antenne miniatures, leurs caractéristiques et paramètres importants sont présentés. Dans la section suivante, le concept d'antenne microrstrip, ses avantages, les différentes méthodes d'analyse, les mécanismes de rayonnement dans une antenne rectangulaire et les différentes techniques d'alimentation sont présentés. La section suivante présente le contexte pertinent pour la compréhension des propriétés des matériaux magnéto-diélectriques utiles pour les applications d'antennes. Une brève introduction aux différents types des ferrites, les classes de matériaux ferrimagnétiques, les types de ferrites et leurs propriétés physiques et électromagnétiques, est donnée. Les différents processus de synthèse des ferrites et leurs applications dans la gamme des hautes fréquences sont discutés. En effet ces ferrites sont proposées comme matériaux de substrat de l'antenne microstrip pour les dispositifs de communication mobile.

Le troisième chapitre, intitulé "Nouvelle Ferrite de Zinc Nanométrique Co-dopée par les Terres Rares (Gd^{3+} , Sm^{3+}) : Étude Expérimentale et Théorique", est consacré à l'étude expérimentale du comportement du nanomatériau $ZnFe_{1.98}Sm_{0.01}Gd_{0.01}O_4$. Une brève description des diverses procédures expérimentales adoptées et des techniques de caractérisation employées pour la synthèse et l'analyse des propriétés structurales, morphologiques et magnétiques des ferrites étudiées est donnée en détail. Le chapitre se termine par le détail du processus de simulation ab-initio pour l'analyse des propriétés physiques du nanoferrites considérés.

Le quatrième chapitre, intitulé "Préparation et étude des propriétés magnétiques de la Ferrite nanométrique $Zn_{0.5}Mn_{0.5}Fe_{1.95}Mo_{0.02}Tb_{0.01}Sm_{0.01}Gd_{0.01}O_4$ à aimantation négative. Nouveau

résultat ". Ce travail, a porté sur l'étude de la structure atomique locale de la nanoferrite dopée aux terres rares, des techniques de caractérisation telles que l'analyse thermogravimétrique, la diffraction des rayons X (DRX) et le système de mesure des propriétés magnétiques (MPMS), nous ont permis d'étudier l'effet des terres rares et leurs impacts sur la structure, la taille des nanocristaux et les propriétés magnétiques de la ferrite.

Le cinquième chapitre, intitulé " Élaboration et étude expérimentale de la ferrite spinelle Zn-Ni-Co multi-dopée aux terres rares (Gd, Er et Sm) préparée par coprécipitation ". Dans ce travail, l'analyse thermogravimétrique, les analyses de diffraction de rayons X, la microscopie électronique à transmission (TEM) et les mesures magnétiques ont été effectuées par le système (Quantum Design MPMS-XL-7AC SQUID). Tous ces mesures ont été effectuées pour étudier le comportement thermique, les propriétés structurales, la morphologie et le comportement magnétique. Ce qui a conduit à l'obtention d'une phase pure de formule $Zn_{0.2}Ni_{0.3}Co_{0.5}Fe_{(2-x-y-z)}Er_xGd_ySm_zO_4 (x = 0.1, y = 0.2, z = 0.1)$.

Le sixième chapitre, intitulé " CONCLUSION GENERALE " résume les différents résultats obtenus à partir de l'étude expérimentale et théorique entreprise dans notre travail globale de recherche et les différentes conclusions qui en ont été tirées.

II. GENERALITES

II. 1. Introduction

Durant ces dernières décennies l'augmentation rapide du nombre d'appareils mobiles, le volume des données et l'augmentation du débit de données incitent au développement des communications sans fil de cinquième génération (5G). Les réseaux 5G se caractérisent globalement par trois éléments uniques : une connectivité omniprésente, une latence extrêmement faible et un transfert de données à très haut débit grâce à l'adoption de nouvelles technologies pour équiper les futurs systèmes de communication sans fil à bande millimétrique à l'échelle nanométrique et au MIMO (multi-input multi-output) massifs avec des densités extrêmes de stations de base et de dispositifs, ainsi qu'un nombre sans précédent de nanoantennes. Dans ce chapitre, ces nouvelles technologies de la 5G sont présentées afin de comprendre les exigences avancées proposées pour la conception des nanomatériaux appliqués aux antennes en particulier. En raison de la technologie MIMO massive et de l'ultra-densification, les antennes conventionnelles sont incapables de servir la nouvelle fréquence pour des tailles plus petites, et les nanoantennes sont utilisées dans la 5G. Les nanomatériaux pour les nano-antennes appliquées aux ondes millimétriques à large bande sont présentés. Quatre types de nanomatériaux, dont le graphène, les nanotubes de carbone, les nanomatériaux métalliques et les ferrites, sont illustrés en mettant l'accent sur leurs morphologies et leurs propriétés magnétiques. Les défis de la commercialisation de la 5G et des nanomatériaux sont également discutés. Une approche de modélisation est proposée pour le développement de nouveaux nanomatériaux appliqués à la 5G et au-delà.

II.1. 1 Évolution de la communication sans fil

Au cours des dernières décennies, le système de communication mobile sans fil a connu plusieurs étapes d'évolution, en effet après l'introduction de la première génération de réseaux mobiles au début des années 1980, en raison de l'énorme demande de connexions supplémentaires dans le monde entier, de ce fait les normes de communication mobile ont évolué très rapidement pour prendre en compte un plus grand nombre d'utilisateurs [1].

La communication sans fil, ou parfois simplement sans fil, est la transmission d'informations entre deux ou plusieurs points qui ne sont pas connectés physiquement. Les ondes radio sont utilisées dans les technologies sans fil les plus courantes. Dans l'histoire des communications, le terme "sans fil" a été utilisé deux fois, avec une signification un peu différente. Il a été utilisé principalement

à partir de 1890 environ par la première technologie de transmission et de réception d'ondes radio, comme dans la télégraphie sans fil, jusqu'à ce que le nouveau mot radio le remplace en 1920.

Le terme a été repris au cours de la décennie 1980 et 1990, principalement pour distinguer les appareils numériques capables de communiquer sans fil. Les opérations sans fil fournissent des services, tels que les communications longue distance, qui ne sont pas possible ou faisable de mettre en œuvre en utilisant des fils [2]. L'évolution de la communication est illustrée à la figure 1.1. Examinons les étapes de l'évolution des technologies sans fil pour la communication mobile.

1G	• Voice Signals Only • Analogue Cellular Phones • NMT, AMPS	• Signaux vocaux uniquement • Téléphones cellulaires analogiques • NMT, AMPS
2G	• Voice & Data Signals • Digital Fidelity Cellular Phones • GSM, CDMA, TDMA	• Signaux voix et données • Téléphones cellulaires à fidélité numérique • GSM, CDMA, TDMA
2.5G	• Enhance 2G • Higner Data Rates • GPRS, EDGE	• Améliorer la 2G • Débits de données plus élevés • GPRS, EDGE
3G	• Voice & Data & Video Signals • Video Telephony / Internet Surfing • 3G, W-CDMA, UMTS	• Voix & Données & Signaux Vidéo • Vidéo Téléphonie / Internet Surfing • 3G, W-CDMA, UMTS
4G	• Enhanced 3G, / interoperability Protocol • High speed and IP-Based • 4G – Mobile IP	• Amélioré de 3G / Protocole d'interopérabilité • Haut débit et Basé sur IP • 4G - IP mobile

Figure 1.1 Évolution/amélioration de la communication [4].

II. 1. 2 Technologie sans fil de génération zéro (0G)

Le téléphone sans fil a commencé avec la génération 0G, qui aurait pu être appelée génération zéro, et est devenu accessible après la Seconde Guerre mondiale. À cette époque, il n'y avait qu'un nombre limité de canaux de communication disponibles et les opérateurs de téléphonie mobile ont mis en place les appels. Ces mobiles ne pouvaient pas prendre en charge la fonction de handover, c'est-à-dire le changement de fréquence du canal pendant le déplacement. La génération zéro fait référence au système mobile précellulaire du début des années 1970. Par exemple, certains abonnés avaient des radiotéléphones dans leur voiture avant l'introduction des téléphones cellulaires. Le système de radiotéléphonie mobile a donné naissance à la technologie moderne de

téléphonie mobile cellulaire. Ces systèmes sont appelés systèmes 0G (Zero Generation) car ils étaient les prédécesseurs de la première génération de téléphones cellulaires.

Les technologies utilisées dans les systèmes de génération zéro étaient les suivantes : Push to Talk (PTT), Mobile Telephone System (MTS), Improved Mobile Telephone Service (IMTS), Advanced Mobile Telephone System (AMTS), Norwegian Offending Land-Mobil Telephone (OLT), Public Land Mobile Telephony (PLT) et Swedish Mobile Telephony System D (MTD). Les utilisateurs du système étaient des bûcherons, des superviseurs de construction, des agents immobiliers et des célébrités. Le système de communication n'était utilisé qu'à des fins de communication vocale [3].

II. 1. 3 Technologie sans fil de première génération (1G)

1G est la première génération de technologie de téléphonie sans fil basée sur un signal analogique. Ils ont été introduites en 1980 et étaient appelés téléphones cellulaires analogiques. Nippon Telephone and Telegraph (NTT) a introduit le premier système cellulaire au monde, qui est devenu opérationnel à Tokyo, au Japon, en 1979. Les systèmes analogiques les plus populaires en Europe étaient le Nordic Mobile Telephone (NMT) et le Total Access Communication System (TACS). Parallèlement à ces deux systèmes, d'autres sociétés techniques ont introduit des systèmes analogiques dans les années 1980 en Europe. Toutefois, les systèmes de réseaux cellulaires n'étaient pas en mesure d'interopérer entre les pays et offraient des possibilités de transfert et d'itinérance [5]. Le principal inconvénient de la technologie mobile de première génération est l'absence d'interopérabilité entre les différents pays. En outre, la 1G présente d'autres inconvénients tels qu'une faible capacité, un système de transfert peu fiable, des liaisons vocales de mauvaise qualité. En outre, il n'y avait pas de sécurité puisque les appels vocaux étaient utilisés pour être lus dans les tours sans fil, ce qui rendait ces appels susceptibles d'être interceptés par des personnes indésirables. La première norme 1G aux États-Unis a été le système AMPS, lancé en 1982. La Federal Communication Commission (FCC) a attribué à ce système un canal de 40 MHz dans la gamme de fréquences 800-900 MHz. En 1988, l'AMPS s'est vu attribuer une bande passante supplémentaire de 10 MHz, appelée spectre élargi (ES). L'Italie, la France et le Royaume-Uni utilisaient des systèmes de communication appelés respectivement RTMI, Radio-Comm et YACS. Une norme de télécommunications appelée C-450 a été introduite en Allemagne de l'Ouest, au Portugal et en Afrique du Sud. Le système de première génération a remplacé le système 0G, dont les caractéristiques comprennent des radiotéléphones mobiles et des technologies telles que

l'Advanced Mobile Telephone System (AMTS), le Mobile Telephone System (MTS), le Push to Talk (PTT) et l'Improved Mobile Telephone Service (IMTS).

- + Créée dans les années 1980 et finalisé au début des années 1990.
- + Vitesse de transfert des données prise en charge jusqu'à 2,4 kbps.
- + L'Advanced mobile phone system (AMPS) a été introduit pour la première fois par les États-Unis et constitue un système mobile de première génération.
- + Il permet aux utilisateurs de passer des appels vocaux dans un seul pays [5].

II. 1.3.1 Principales caractéristiques (technologie) du système 1G.

Les principales caractéristiques du système 1G sont les suivantes

- + Fréquence : 800 MHz et 900 MHz
- + Bande passante : 10 MHz (666 canaux duplex avec une bande passante de 30 KHz).
- + Technologie : Commutation analogique
- + Modulation : Modulation de fréquence (FM : Frequency Modulation)
- + Mode de service : voix uniquement
- + Technique d'accès : Accès multiple par répartition en fréquence (FDMA : Frequency Division Multiple Access)

II. 1.3.2 Inconvénients du système 1G

Les inconvénients du système 1G sont les suivants

- + Mauvaise qualité de la voix en raison des interférences
- + Faible autonomie de la batterie
- + Téléphones mobiles de grande taille (peu pratiques à transporter)
- + Moins de sécurité (les appels pourraient être décodés à l'aide d'un dé-modulateur FM).
- + Nombre limité d'utilisateurs et de couverture cellulaire
- + Le roaming n'était pas possible entre des systèmes similaires [1].

II. 1. 4. Technologie sans fil de deuxième génération (2G)

La 2G est le réseau sans fil de deuxième génération, établi sur les technologies numériques installées dans les années 1990. La 2G a été introduite en Finlande en 1991. Elle offrait des services tels que le système de messages courts (SMS), les messages photo et le système de messages multimédia (MMS). Comme dans la 2G, les messages textuels et les signaux audio sont codés numériquement, ce qui permet de transmettre des données de telle sorte que seul le récepteur souhaité puisse les recevoir et les décoder. La 2G offre une plus grande sécurité à l'expéditeur et au destinataire. Pour compresser et multiplexer le signal numérique, on utilise le CODEC (algorithme de compression et de décompression) dans la 2G. TDMA et CDMA ont été utilisés comme technologie d'accès multiple numérique dans le système 2G. La TDMA divise le signal en tranches de temps tandis que la CDMA attribue à chaque utilisateur un code distinct pour

communiquer sur un canal multiplexé. Les technologies TDMA comprennent le Global System for Mobile Communications (GSM), le Personal Digital Cellular (PDC) IS-136 et l'iDEN dans la norme Digital Enhanced Cordless Telecommunications (DECT) pour les téléphones mobiles portables. Le GSM a été le premier système 2G. C'est la norme mobile la plus appréciée de toutes les technologies mobiles sans fil déployées dans environ 212 pays dans le monde.

La roaming internationale entre différents opérateurs de téléphonie mobile a été introduite en premier par la technologie GSM qui permet aux utilisateurs d'utiliser leur téléphone mobile dans de nombreux pays. La technologie TDMA est utilisée dans le GSM pour multiplexer jusqu'à 8 appels par canal dans les bandes de fréquences de 900 MHz et 1800 MHz. Elle délivre des signaux vocaux ainsi que des données commutées par circuit à une vitesse allant jusqu'à 14,4 kbps. La FCC a également avait mis aux enchères un nouveau bloc de fréquences dans la bande 1900 MHz aux États-Unis. Au cours des 20 dernières années, cette technologie a été constamment développée pour fournir de meilleurs services. Certaines nouvelles technologies ont été industrialisées sur la base du GSM original, ce qui a donné naissance à des systèmes avancés, appelés systèmes de 2,5 génération (2,5 G) [5].

II. 1.4.1 Principales caractéristiques du système 2G

Les principales caractéristiques du système 2G sont indiquées ci-dessous,

- ✚ Système numérique (commutation)
- ✚ Possibilité de services SMS
- ✚ Possibilité d'itinérance
- ✚ Sécurité renforcée
- ✚ Transmission vocale cryptée
- ✚ Premier internet à un débit de données plus faible

Les inconvénients du système 2G

- ✚ Faible débit de données
- ✚ Mobilité limitée
- ✚ Moins de fonctionnalités sur les appareils mobiles
- ✚ Nombre limité d'utilisateurs et de capacités matérielles [1].

II. 1. 5 GPRS (General Packet Radio Service) 2,5 G

La 2.5G, qui signifie "deuxième et demi génération", est une norme de téléphonie mobile sans fil développée à la frontière entre son prédécesseur, la deuxième génération, et son successeur, la troisième génération. L'expression "deuxième et demi génération" est appliquée pour définir les "services généraux de radiocommunication par paquets". Le GPRS peut fournir un débit de

données de 56 Kbits/s à 115 Kbits/s en pointe. Il prend en charge des services tels que les services de messagerie multimédia d'accès (AMMS : Access Multimedia Messaging Services), le protocole d'application sans fil (WAP) et les services Internet, notamment l'accès au courrier électronique (Email) et au World Wide Web (WWW). Le coût du transfert de données dans le GPRS est généralement calculé en mégaoctet de trafic transporté, alors que dans la communication de données par commutation de circuit conventionnelle, il est facturé à la minute de temps de liaison [5].

II. 1. 6 Technologie sans fil de troisième génération (3G)

Le groupe de normes de télécommunications 3G est utilisé pour définir la troisième génération de normes de communication sans fil, remplaçant la 2.5G et précédant la 4G. L'Union internationale des télécommunications (UIT) a élaboré un plan visant à utiliser la bande de fréquences mondiale de 2000 MHz, qui sera en mesure de supporter une norme de réseau sans fil unique et omniprésente pour tous les pays du monde. Ce plan est connu sous le nom de "Téléphone mobile international 2000" ou norme IMT-2000. Il existe trois types de technologie d'accès multiple.

CDMA 2000 : Il est proposé par les groupes de normalisation des télécommunications sans fil d'Amérique du Nord et repose sur la technologie d'accès multiple par répartition en code. Sa largeur de canal est de 1,25 MHz et sa vitesse peut atteindre 144 Kbps.

WCDMA (UMTS) : Le service WCDMA FOMA a été lancé par NTT Do Como au Japon pour la première fois dans le monde sur le plan commercial en 2001. Il est élaboré comme Wideband Code Division Multiple Access. Sa largeur de canal est de 5 MHz et sa vitesse peut atteindre 2 Mbps.

TD-SCDMA : Le groupe chinois de normalisation des télécommunications sans fil a proposé la technologie d'accès multiple par code à répartition dans le temps (Time Division Synchronous Code Division Multiple Access) pour la 3G [5]. Le projet de partenariat de troisième génération (3GPP) a poursuivi ce projet en formulant un système sans fil qui répond aux spécifications des normes IMT-2000. La technologie sans fil de troisième génération ou 3G est entrée en service en l'an 2000.

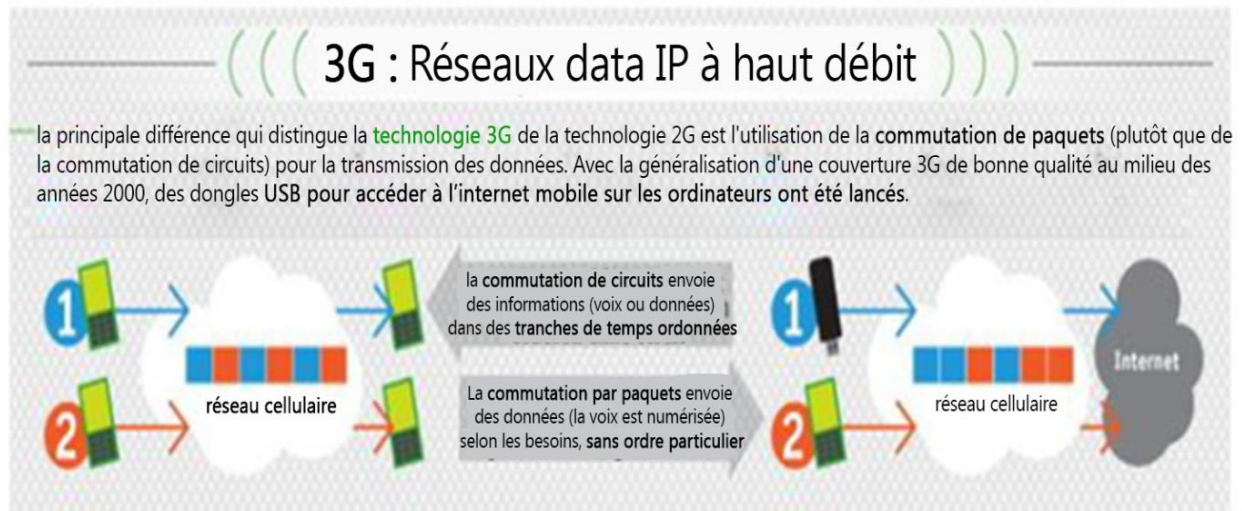


Figure 1.2 : Communication 3G vs 2G [4].

La technologie précédente permettait une vitesse de transmission des données de 144Kbps en pointe, alors que la 3G l'a portée à 2 Mbps. Un téléphone intelligent ou un téléphone cellulaire multimédia est nécessaire pour bénéficier des services de la technologie 3G. La bande passante et le taux de transfert de données ont été augmentés dans la 3G pour faciliter les applications Web, les fichiers audio et vidéo, les conférences, le tout dans un environnement sans fil portable. La figure 1.2 présente les communications 3G et 4G. Le déploiement des technologies 3G permet aux opérateurs de réseaux d'offrir à leurs utilisateurs une gamme plus large de services plus progressifs en améliorant la capacité des réseaux grâce à une meilleure efficacité spectrale. Les services du système 3G comprennent les appels vocaux sans fil à large bande, les appels vidéo, la télévision mobile, les données sans fil à large bande, le service GPS et la vidéo. Ce réseau présente des améliorations par rapport au réseau 2.5G, comme indiqué ci-dessous [5] :

- + Vitesse de transfert des données plusieurs fois supérieure.
- + Flux audio et vidéo améliorés.
- + Installation de vidéo conférence
- + Vitesse accrue en matière de navigation WAP et Web
- + Prise en charge de l'IPTV (télévision par Internet)

II. 1. 6. 1 Principales caractéristiques du système 3G

Les principales caractéristiques du système 3G sont les suivantes

- + Débit de données plus élevé
- + Appels vidéo
- + Sécurité renforcée, plus grand nombre d'utilisateurs et couverture plus étendue
- + Prise en charge des applications mobiles
- + Prise en charge des messages multimédias

- ✚ Localisation et cartes
- ✚ Meilleure navigation sur le Web
- ✚ Transmission télévisée en continu
- ✚ Jeux en 3D de haute qualité [1].

II. 1. 6. 2 Inconvénients des systèmes 3G

Les inconvénients du système 3G sont les suivants

- ✚ Licences d'utilisation du spectre coûteuses
- ✚ Infrastructure, équipement et mise en œuvre coûteux
- ✚ Besoins en bande passante plus importants pour supporter un débit de données plus élevé.
- ✚ Appareils mobiles coûteux
- ✚ Compatibilité avec le système 2G et les bandes de fréquences de l'ancienne génération [1].

II. 1. 7 Technologie sans fil de quatrième génération (4G)

Le concept principal de la 4G est l'interopérabilité entre diverses catégories de réseaux, pour fournir un taux de transfert de données à haut débit, par exemple 100 Mbps comme débit de pointe pour le serveur et le récepteur de données qui se déplacent à une vitesse de 60 Kmph. Et le taux de transfert de données devrait être de 1 Gbps maximum lorsque le serveur et le récepteur sont stationnaires [5]. La figure 1.3 présente une comparaison de la génération de téléphones cellulaires 4G. Les normes des réseaux mobiles actuellement déployés sont les 4G qui ont remplacé les réseaux de troisième génération dans de nombreux pays. Dans d'autres contextes, la 4G n'est qu'une initiative de la recherche universitaire. Les problèmes sont en train d'être déployés et sont capables d'atteindre les performances et les débits prédéfinis. Aujourd'hui, nous pouvons accéder à l'internet en utilisant notre téléphone portable avec l'aide de diverses technologies, comme Wi-Max, Wi-Fi, WAP, GPRS, EDGE et Wi-Bro en 3G.

4 générations de téléphone mobile comparés						
	Normes	Technologie	SMS	Commutation vocale	Commutation de données	Débits de données
1G	AMPS, TACS	Analogue	Non	Circuit	Circuit	N/A
2G	GSM, CDMA, EDGE, GPRS	Digital	Oui	Circuit	Circuit	236.8 kbps
3G	UTMS, CDMA2000, HSPDA, EVDO	Digital	Oui	Circuit	Packet	384 kbps
4G	LTE Advanced, IEEE 802.16 (WiMax)	Digital	Oui	Packet	Packet	up to 1 Gbps

Figure 1.3. Comparaison des générations de téléphones portables 4G [4]

Mais les utilisateurs sont confrontés à un problème lorsqu'ils doivent développer des laboratoires pour faire face aux limitations et aux difficultés de la 3G, qui est d'avoir accès à l'Internet par le biais du téléphone cellulaire en utilisant l'une de ces technologies décrites, l'utilisateur est coincé quand ils voyagent à un endroit où l'interopérabilité au milieu des différents réseaux atteint. En utilisant la 4G, les utilisateurs peuvent accéder au réseau en utilisant n'importe laquelle des technologies mentionnées précédemment, même s'ils voyagent d'un endroit à l'autre. Les problèmes qui sont considérés comme étant résolus dans le réseau mobile 4G sont les suivants :

1. En raison des taux élevés de transfert de données envoyés et reçus par le téléphone, la technologie sans fil 4G a inséré une fonction IP dans le téléphone mobile pour améliorer la sécurité.
2. Dans la norme sans fil de quatrième génération, les utilisateurs peuvent télécharger à un taux de données de 100 Mbps en accès mobile et en cas de stationnaire 1Gbps pour l'accès local du réseau mobile.
3. L'OFDMA est une nouvelle technologie introduite dans la 4G à la place de la technologie hybride déployée dans la 3G avec le mélange d'IS-95 et de CDMA. L'OFDMA est plus efficace que l'ancien TDMA ou CDMA.
4. Dans l'OFDMA, les données sont envoyées en allouant le canal dans une bande étroite pour une meilleure efficacité, ce qui est une caractéristique remarquable du système sans fil de quatrième génération.
5. La 4G sera définie comme l'accès mobile sans fil à large bande (WMBA) qui est en cours de traitement dans la norme IEEE 802.16e. Cela indique la disponibilité de l'Internet. Pour éviter les interférences d'appel en cas de téléchargement de données à partir d'un site Web, l'exécution est en cours de développement. Une étape supplémentaire dans la technologie sans fil 4G est qu'elle proposera un débit de données descendant de 128 Mbps et un débit de données ascendant de 56 Mbps. La condition de la connectivité Internet est la disponibilité d'un hotspot, ce qui constitue la limite du service
6. Parallèlement au Worldwide Interoperability for Microwave Access (WiMAX), le LTE, un système sans fil pour l'accès à large bande, est destiné à être intégré dans les téléphones mobiles 4G. Il existe une différence entre le WiMAX et le LTE. Le LTE vise l'adresse IP et suit la même idée de TCP/IP héritée de l'architecture des réseaux informatiques. Il offrira

une plus grande sécurité ainsi qu'une haute transférabilité des données, une faible latence et la possibilité de réguler la bande passante. La 4G ou LTE est également compatible avec la technologie CDMA, ce qui lui permet de transférer les données entre les deux réseaux.

7. LTE et IEEE 802.16m sont les deux principales normes sans fil qui vont être introduites par le 3GPP. La première a été approuvée pour le processus suivant et deviendra un fragment du système sans fil de quatrième génération. IPv6 est autorisé par la version comme une norme sans fil 4G en juin 2009 [5].

II. 1. 7. 1 Principales caractéristiques des systèmes 4G

Les principales caractéristiques du système 4G sont les suivantes.

- ✚ Des débits de données beaucoup plus élevés, jusqu'à 1Gbps.
- ✚ Sécurité et mobilité améliorées.
- ✚ Réduction de la latence pour les applications critiques.
- ✚ Transmission vidéo en continu et jeux en haute définition
- ✚ Voix sur le réseau LTE VoLTE (utilisation de paquets IP pour la voix)

II. 1. 7. 2 Inconvénients du système 4G

L'inconvénient du système 4G est donné ci-dessous.

- ✚ Matériel et infrastructure coûteux
- ✚ Spectre coûteux (dans la plupart des pays, les bandes de fréquences sont trop chères).
- ✚ Il faut des appareils mobiles de haute gamme compatibles avec la technologie 4G, ce qui est coûteux.
- ✚ Le déploiement à grande échelle et la mise à niveau prennent du temps [1].

II. 1. 8 Technologie sans fil de cinquième génération (5G)

La cinquième génération ou 5G est la génération de normes technologiques sans fil dont le déploiement a débuté en 2020. La 5G doit faciliter les réseaux sans fil en fournissant une bande passante améliorée, des taux de transfert de données élevés et une latence réduite à un milliard d'appareils électroniques. Il s'agit de l'un des sujets les plus promus dans le monde de la technologie, qui promet de faciliter l'accès aux véhicules à conduite autonome, à la réalité virtuelle

(RV) et à l'Internet des objets (IoT). Les entreprises de télécommunications ou les organismes de réglementation, par exemple 3GPP, WiMAX ou ITU-R.

La technologie 5G est censée être le niveau de perfection des systèmes de communication sans fil dans la technologie mobile sans fil. La communication câblée est désormais presque obsolète. À l'heure actuelle, les téléphones portables ne servent pas seulement d'outil de communication mais sont également utilisés à de nombreuses autres fins. Les technologies sans fil antérieures facilitent la simplicité du téléphone et le partage des données, tandis que la cinquième génération apporte un nouveau niveau et transforme la vie de l'homme en une véritable vie mobile.

II. 1. 8.1 Caractéristiques de la 5G

Les caractéristiques de la 5G sont les suivantes

-  Des connexions de 1 à 10 Gbps vers les points extrêmes sur le terrain.
-  Une latence de 1ms.
-  Largeur de bande 1000x par unité de surface.
-  10-100x le nombre d'appareils connectés.
-  Disponibilité de 99,999 pour cent.
-  Couverture à 100 pour cent.
-  Économie de 90 pour cent dans la consommation d'énergie du système [1].

Cette section se termine par une rétrospective des systèmes sans fil existants et présente également la génération de technologies de communication sans fil dans le tableau ci-dessous. Dans les années à venir, ces nouvelles technologies ont un long chemin à parcourir et des fonctionnalités passionnantes et étonnantes sont destinées à être déployées [3]. Le tableau 1.1 montre la génération de communication.

Génération	Vitesse	Technologie	Période de temps	Caractéristiques
1G	14. 4 Kbps	AMPS,NMT, TACS	1970 -1980	Avec 1G Les téléphones sans fil sont utilisés pour la voix uniquement.
2G	96/14.4 Kbps	TDMA, CDMA	1990 à 2000	Les capacités de la 2G sont obtenues en autorisant plusieurs utilisateurs sur un seul canal grâce au multiplexage. Avec la 2G, les téléphones cellulaires sont utilisés pour les données ainsi que pour la voix.
2. 5G	171.2Kbps 20 – 40 Kbps	GPRS	2001-2004	L'internet se généralise et les données deviennent plus appropriées. Les services multimédias et le streaming commencent à se développer. Les téléphones portables commencent à prendre en charge le web la navigation, bien qu'un nombre limité de téléphones portables disposent de cette fonction.
3G	3,1 Mbps, 500-700 Kbps	CDMA200 UMTS, EDGE	2004-2005	Prend en charge les services multimédias ainsi que le streaming. L'accès et la mobilité dans le monde entier sur différents types d'appareils sont possibles (téléphones, PDA, etc.).
3. 5G	14,4 Mbps, 1-3 Mbps	HSPA	2006 - 2010	Fournit un débit et des vitesses plus élevés pour prendre en charge des données plus importantes.
4G	100-300 Mbps. 3-5Mbps 100 Mbps (Wi-Fi)	WiMax, LTE, Wi-Fi	actuellement	Les débits de la 4G sont encore augmentés pour répondre à la demande d'accès aux données utilisée par divers services. Le streaming haute définition est désormais pris en charge par la 4G. De nouveaux téléphones dotés de capacités HD font leurs apparitions. C'est plutôt cool. En 4G, la portabilité est encore améliorée. L'itinérance mondiale n'est plus un rêve lointain.
5G	1-10 Gbps	MIMO massif, Beamforming, ondes mm	2020	Actuellement, la technologie 5G fournira des vitesses très élevées aux. Elle permettrait également une utilisation efficace de la bande passante disponible[5].

II. 1. 9 Réflexions finales

La technologie sans fil n'a cessé d'évoluer pour répondre aux demandes croissantes et aux exigences de spécifications plus élevées. Depuis le déploiement des réseaux mobiles de première génération, le secteur des télécommunications est confronté à de nombreux nouveaux défis en termes de technologie, d'utilisation efficace du spectre et, surtout, de sécurité pour les utilisateurs

finiaux. Les futures technologies sans fil fourniront des réseaux mobiles ultra-rapides, riches en fonctionnalités et hautement sécurisés [1].

II. 1. 10 Mise à jour du spectre 5G mondial

Dans le monde entier, ces bandes ont été allouées ou ciblées

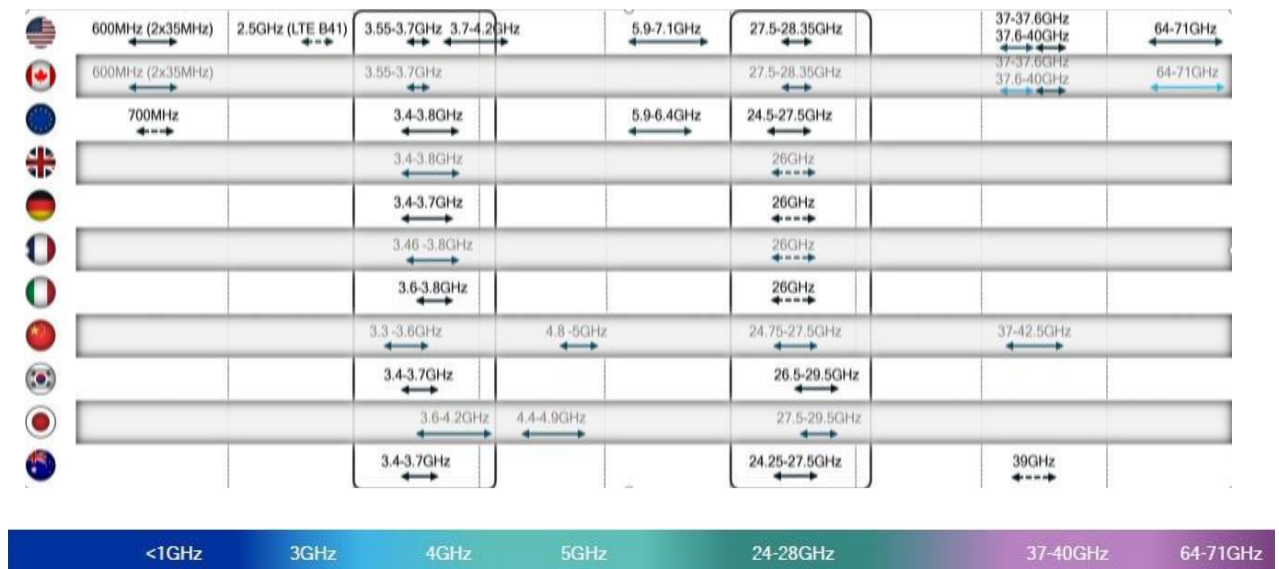


Figure 1.4. Spectre mondial de la 5G [6-7]

La FCC mène des initiatives clés en matière de spectre pour permettre la 5G

Dans les bandes basses, moyennes et hautes, y compris les ondes millimétriques.



Figure 1.5 5G spectrum [6-7]

II. 1. 11 Principes de base des antennes

Une antenne est un transducteur spécialisé qui transforme les champs radiofréquences (RF) en énergie électrique ou vice-versa. Il en existe deux types de base : l'antenne réceptrice, qui capte l'énergie RF et délivre un courant alternatif à l'équipement, et aussi l'antenne émettrice, qui est alimentée en énergie électrique par l'équipement et produit un champ de radiofréquences. Dans les applications sans fil, la variété d'antenne la plus courante est l'antenne à microbande, utilisée pour les communications sans fil. Les antennes patch microruban sont généralement sensibles uniquement aux micro-ondes.

II. 1. 11. 1 Fréquence

Dans la terminologie de l'ingénierie, la fréquence est utilisée pour identifier le taux d'occurrences oscillatoires et vibratoires, par exemple les ondes radio, le signal audio (son), les vibrations mécaniques et la lumière. L'unité SI (système international) de fréquence, qui porte le nom du physicien allemand Heinrich Hertz, est le hertz (Hz). Un hertz indique qu'un événement ou un signal se répète une fois par seconde.

II. 1. 11. 2 Largeur de bande

Dans les systèmes de communication, la largeur de bande est définie comme la capacité d'une liaison de système de communication câblée ou sans fil à transmettre la quantité maximale de données d'un point à un autre sur un réseau informatique ou une connexion Internet dans un laps de temps donné, généralement en une seconde. Dans le cas d'une antenne, la largeur de bande fait référence à la gamme de fréquences sur laquelle l'antenne peut correctement rayonner ou recevoir de l'énergie. Régulièrement, la largeur de bande est l'un des paramètres les plus déterminants utilisés pour choisir une antenne. Par exemple, de nombreux types d'antennes ont une bande passante très étroite et ne peuvent pas être utilisés pour un fonctionnement à large bande. La figure 1.8 présente la largeur de bande sous forme de diagramme.

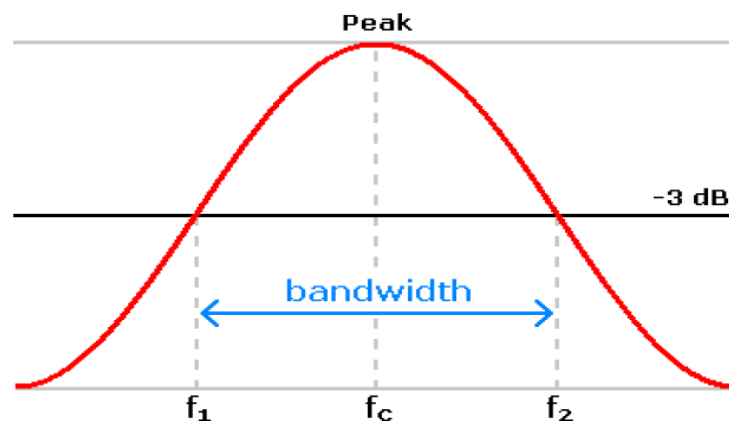


Figure 1.8. Diagramme de bande passante

II. 1. 11. 3 Impédance d'entrée

L'impédance d'entrée d'une antenne est le rapport entre la tension et le courant aux bornes d'entrée de l'antenne. Il s'agit d'un paramètre important d'une antenne, qui exprime la résonance de l'antenne. Il existe deux parties de l'impédance d'entrée : réelle et imaginaire. La puissance qui est rayonnée ou absorbée dans l'antenne est représentée par la partie réelle de l'impédance d'entrée.

La puissance stockée dans le champ proche de l'antenne est représentée par la partie imaginaire de l'impédance d'entrée, connue sous le nom de puissance réfléchie. Une antenne résonante est une antenne dont l'impédance d'entrée est réelle et l'impédance imaginaire nulle. L'impédance d'entrée d'une antenne est déterminée par la longueur et la taille de cette antenne. L'impédance est désignée par Z qui a une partie réelle, comprenant la résistance de rayonnement R_{rad} de l'antenne et ses pertes ohmiques R_{ohmic} , et une partie réactive X [7].

II. 1. 11. 4 Adaptation d'impédance

Selon la définition standard, "La valeur approximative de l'impédance d'un émetteur, lorsqu'elle est égale à la valeur approximative de l'impédance d'un récepteur, ou vice versa, est appelée adaptation d'impédance". Dans la communication sans fil, l'adaptation d'impédance est nécessaire entre l'antenne et le circuit. D'après la théorie du transfert de puissance maximale, lorsque l'impédance de l'antenne, de la ligne de transmission et du circuit correspond, le transfert de puissance maximale a lieu entre l'antenne et le récepteur ou l'émetteur. Le processus d'adaptation de l'impédance de l'antenne avec les circuits sur une gamme de fréquences est appelé réglage ou adaptation de l'antenne. La qualité de l'adaptation est caractérisée par le VSWR (Voltage Standing Wave Ratio), la largeur de bande désignant la plage de fréquences dans laquelle l'impédance de l'antenne est proche de 50 Ohms pour un VSWR donné. Un dispositif résonant est un dispositif qui produit un meilleur rendement dans une bande de fréquences étroite. Les antennes sont de tels dispositifs résonants dont l'impédance, si elle est adaptée, donne un meilleur rendement. La nécessité de l'adaptation d'impédance est indiquée ci-dessous.

1. La puissance de la source sera effectivement délivrée à la ligne d'alimentation, si l'impédance de la ligne d'alimentation correspond à l'impédance de la source.
2. La puissance de la ligne d'alimentation sera efficacement délivrée à l'antenne, si l'impédance de l'antenne correspond à l'impédance de la ligne d'alimentation.
3. Pour une antenne de récepteur, l'impédance de sortie de l'antenne doit correspondre à l'impédance d'entrée du circuit amplificateur du récepteur.
4. Pour une antenne d'émetteur, l'impédance d'entrée de l'antenne doit correspondre à l'impédance de sortie de l'amplificateur d'émetteur, ainsi qu'à l'impédance de la ligne de transmission [9].

II. 1. 11. 5 Directivité et gain

La capacité d'une antenne à rayonner de l'énergie dans une direction particulière lors de l'émission, ou à mieux recevoir l'énergie d'une direction particulière lors de la réception est appelée directivité. Et le gain est généralement défini comme le rapport entre la puissance produite par l'antenne à partir d'une source en champ lointain sur l'axe du faisceau de l'antenne et la puissance produite par une antenne isotrope hypothétique sans perte, qui est également sensible aux signaux provenant de toutes les directions. Il existe une relation entre le gain et la directivité. Cette relation est comprise par le phénomène d'augmentation de la directivité lorsque l'on compare une ampoule électrique à un projecteur. Un projecteur de 100 watts fournira plus de lumière dans une direction particulière qu'une ampoule de 100 watts et moins de lumière dans d'autres directions. On peut dire que l'ampoule a moins de "directivité" que le projecteur. Le projecteur est comparable à une antenne à haute directivité. Le gain est la valeur pratique de la directivité. Mathématiquement, le gain est égal à la multiplication de la directivité et du rendement. La relation entre le gain et la directivité inclut un nouveau paramètre (η) qui est connu comme l'efficacité de l'antenne [8]. La figure 1.9 montre la directivité et le gain.

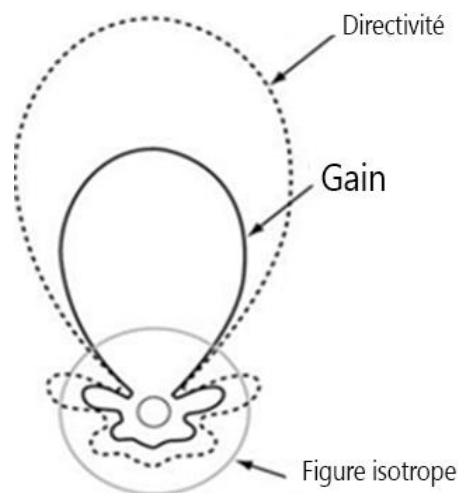


Figure 1.9: Directivité et gains

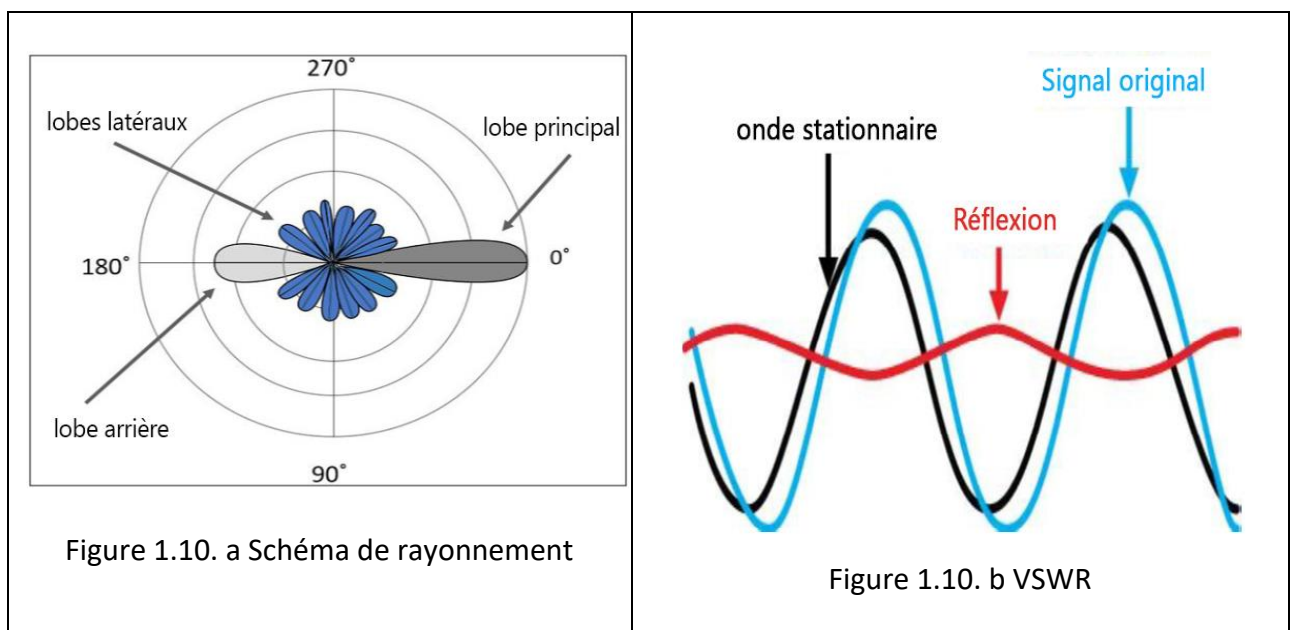
II. 1. 11. 6 Schéma du rayonnement

Dans le domaine de la conception des antennes, le terme de diagramme de rayonnement (ou diagramme d'antenne ou diagramme de champ lointain) fait référence à la dépendance directionnelle (angulaire) de l'intensité des ondes radio de l'antenne. Le diagramme de rayonnement décrit l'intensité relative du champ rayonné dans diverses directions à partir de l'antenne, à une distance constante. Le diagramme de rayonnement est également un "diagramme

de réception", car il décrit également les propriétés de réception de l'antenne. Le diagramme de rayonnement est tridimensionnel, mais il est difficile d'afficher le diagramme de rayonnement tridimensionnel de manière significative. La figure 1.10. a montre le diagramme de rayonnement. La mesure d'un diagramme de rayonnement tridimensionnel prend également beaucoup de temps. Souvent, les diagrammes de rayonnement mesurés sont une portion du diagramme tridimensionnel, ce qui donne un diagramme de rayonnement bidimensionnel qui peut être facilement affiché sur un écran ou une feuille de papier. Ces mesures de diagramme sont présentées dans un format rectangulaire ou polaire [7].

II. 1. 11. 7 Rapport d'onde stationnaire de tension (VSWR)

Le VSWR (rapport tension-onde stationnaire : Voltage Standing Wave Ratio) est une mesure de l'efficacité de la transmission de l'énergie radiofréquence d'une source d'énergie à une charge en passant par une ligne de transmission. En d'autres termes, le rapport entre la puissance maximale et la puissance minimale de l'onde est mesurable et s'appelle le rapport d'onde stationnaire (SWR). En termes de tension, le rapport entre la tension réfléchie et la tension incidente est appelé VSWR. Le VSWR est toujours un réel et positif. Le VSWR est toujours un nombre réel positif pour une antenne. Plus le VSWR est petit, plus l'antenne est adaptée à la ligne de transmission et plus la puissance délivrée à l'antenne est importante. Le VSWR minimum est de 1. Dans ce cas, aucune puissance n'est réfléchie par l'antenne, ce qui est le cas idéal [7]. La figure 1.10. b illustre le VSWR dans la figure.



II. 1. 11. 8 Perte par retour (RL : Return Loss)

La perte de retour d'une antenne est un chiffre qui indique la proportion d'ondes radio arrivant à l'entrée de l'antenne qui sont rejetées par rapport à celles qui sont acceptées. Il est exprimé en décibels (dB) par rapport à un court-circuit (100 % de rejet). Les pertes de retour (RL) sont une autre façon d'exprimer l'inadéquation entre l'antenne et la ligne d'alimentation. Il s'agit d'un rapport algorithmique mesuré en dB qui compare la puissance réfléchie par l'antenne à la puissance fournie à l'antenne par la ligne de transmission. Le RL est directement lié au VSWR. Dans la pratique, le paramètre le plus souvent cité en ce qui concerne les antennes est le S11. S11 n'est en fait rien d'autre que la perte de retour (RL). Si $S_{11} = 0$ dB, alors rien n'est rayonné et toutes les puissances sont réfléchies par l'antenne. Si $S_{11} = -6$ dB, cela implique que si une puissance de 3 dB est délivrée à l'antenne, la puissance réfléchie est de -3 dB. Le VSWR acceptable, inférieur ou égal à 2, correspond à un RL ou S11 de -9,5 dB ou moins. Dans cette thèse, un RL de -10 dB est considéré comme acceptable [7].

II. 1. 11. 9 Polarisation

La polarisation d'une antenne est déterminée par le champ électrique de l'onde émise par l'antenne. Plus précisément, l'amplitude et la phase du champ électrique déterminent la polarisation de l'antenne. Si les amplitudes et les phases des composantes du champ électrique sont égales, l'antenne est polarisée linéairement. Si les amplitudes sont égales, mais que les phases diffèrent de 90 degrés, l'antenne est polarisée circulairement.

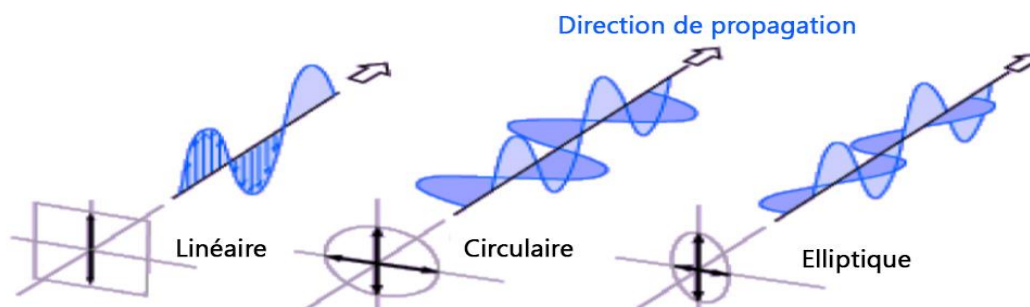


Figure 1.12 Polarisation linéaire, circulaire et elliptique [8].

Pour que deux antennes polarisées linéairement puissent communiquer entre elles, leurs champs électriques projetés doivent être alignés. En revanche, une antenne à polarisation circulaire peut communiquer avec n'importe quelle antenne linéaire, quelle que soit son orientation. Chaque type de polarisation a son avantage ; alors qu'une antenne circulaire est insensible à l'orientation,

une antenne linéaire rayonne une puissance plus élevée car toute la puissance est dirigée dans une seule direction au lieu d'être répartie entre les deux composants. En fonction de l'application, l'antenne d'un dispositif de lecture est soit linéaire, soit circulaire, et l'idéal serait que l'antenne de la plaquette soit polarisée circulairement afin qu'elle puisse être lue dans n'importe quelle orientation [8]. La figure 1.12 montre trois types de polarisation.

II. 1. 12 Antenne microstripe

Une antenne patch microstripe est constituée d'un patch rayonnant sur une face d'un substrat diélectrique. qui possède un plan de masse de l'autre côté, comme le montre la figure 1.13. Le patch est généralement constitué d'un matériau conducteur tel que le cuivre ou l'or et peut prendre toutes les formes possibles. Le patch rayonnant et les lignes d'alimentation sont généralement photogravés sur le substrat diélectrique. Afin de simplifier l'analyse et la prédiction des performances, le patch est généralement carré, rectangulaire, circulaire, triangulaire et elliptique ou d'une autre forme commune. Pour un patch rectangulaire, la longueur (L) du patch est généralement de $0,3333 \lambda_0 < L < 0,5 \lambda_0$, où λ_0 est la longueur d'onde dans le vide. Le patch est choisi pour très fin, de telle sorte que $t \ll \lambda_0$ (où t est l'épaisseur du patch). La hauteur h du substrat diélectrique est généralement de $0,003 \lambda_0 \leq h \leq 0,05 \lambda_0$. La constante diélectrique du substrat (ϵ_r) est généralement comprise entre $2,2 \leq \epsilon_r \leq 12$.

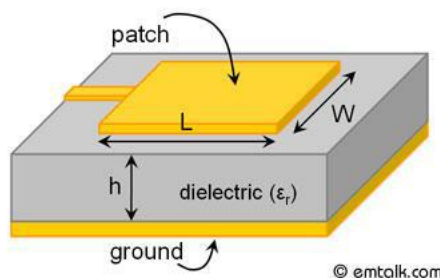


Figure 1.13 Structure d'une antenne patch microstrip [8].

Les antennes patch microstrip rayonnent principalement en raison des champs de frange entre le bord du patch et le plan de masse. Pour une bonne performance de l'antenne, un substrat diélectrique épais ayant une faible constante diélectrique est souhaitable car il offre un meilleur rendement, une plus grande largeur de bande et un meilleur rayonnement. Cependant, une telle configuration entraîne une taille d'antenne plus importante. Afin de concevoir une antenne patch Microstrip compacte, des constantes diélectriques plus élevées doivent être utilisées, ce qui est moins efficace et entraîne une bande passante plus étroite [8].

II. 1. 12. 1 Techniques d'alimentation des antennes Microstripe

Les différentes techniques d'alimentation des antennes microstrip sont présentées ci-dessous,

1. Alimentation par ligne microstrip.
2. Alimentation coaxiale / sonde
3. Alimentation couplée à une ouverture
4. Alimentation couplée par proximité

II. 1. 12. 2 Alimentation des lignes microstrip

Dans ce type d'alimentation, une ligne de transmission microstrip est gravée directement sur le bord du patch, ce qui maintient la structure totale dans le même plan. La figure 1.14 montre une ligne d'alimentation microstrip.

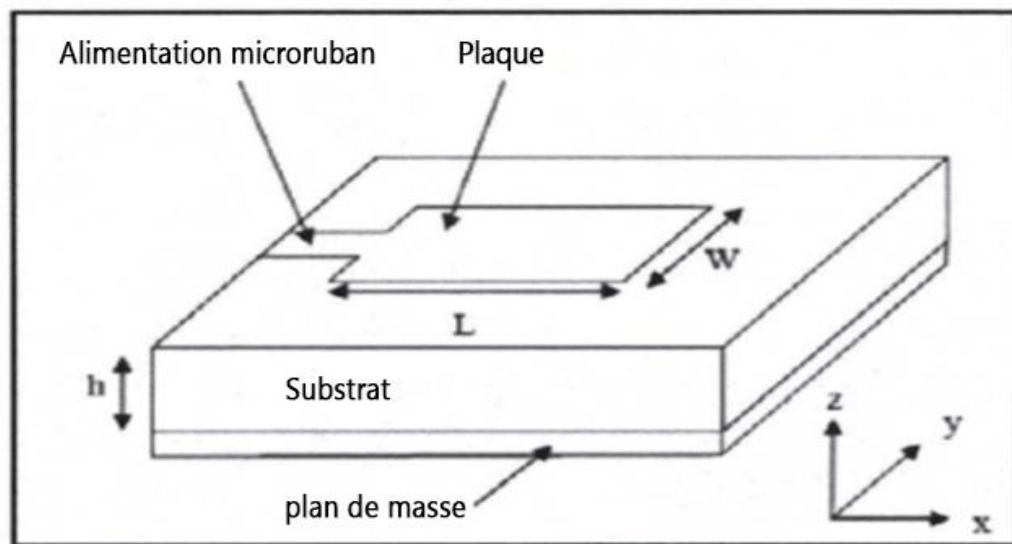


Figure 1.14 Alimentation de la ligne microstrip [7].

II. 1. 12. 3 Alimentation coaxiale ou par sonde

Le conducteur interne du connecteur coaxial traverse le substrat et est soudé au patch rayonnant, tandis que le conducteur externe est connecté au plan de masse. L'alimentation coaxiale est illustrée à la figure 1.15.

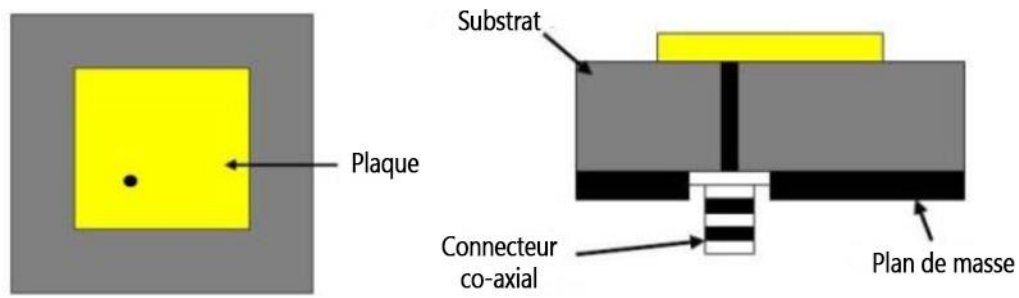


Figure 1.15 Alimentation coaxiale / par sonde [7].

II. 1. 12. 4 Alimentation couplée à une ouverture

Dans ce type d'alimentation, le couplage d'ouverture se compose de deux substrats séparés par un plan de masse. Le plan de masse sépare le patch rayonnant et la ligne microstrip qui se trouvent au bas du substrat inférieur. Le couplage est réalisé par une ouverture ou une fente électriquement petite découpée dans le plan de masse. La figure 1.16 montre une alimentation à couplage par ouverture.

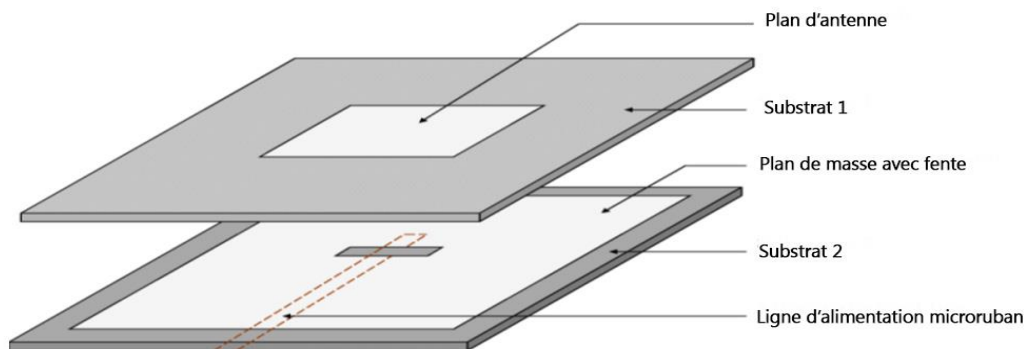


Figure 1.16 Alimentation à couplage d'ouverture [7].

II. 1. 12. 5 Alimentation par couplage de proximité

On l'appelle aussi ECMSA à couplage électromagnétique. Il est également constitué de deux substrats. La ligne d'alimentation en microstrip est située entre les deux substrats et le patch rayonnant est situé dans le haut du substrat supérieur.

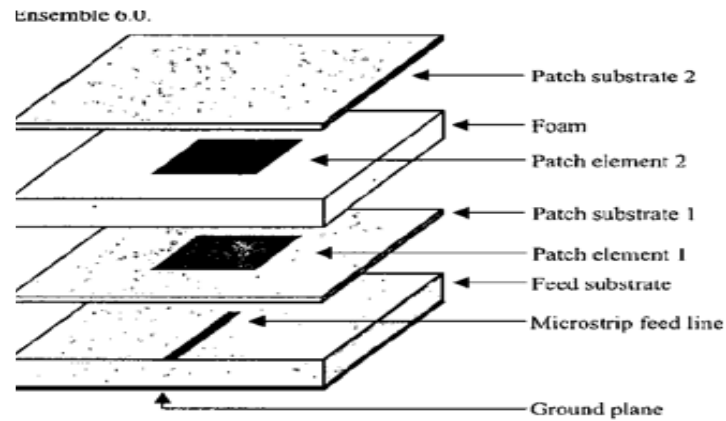


Figure 1.17 Alimentation à couplage de proximité [7].

II. 1. 12. 6 Avantages et inconvénients de l'antenne Microstripe

Les antennes patch microstrip sont de plus en plus appréciées pour leur utilisation dans les applications sans fil en raison de leur structure à taille réduite. Par conséquent, elles sont extrêmement compatibles avec les antennes intégrées dans les dispositifs sans fil portatifs tels que les téléphones cellulaires, les téléavertisseurs, etc. Les antennes de télémétrie et de communication sur les missiles doivent être minces et conformes et sont souvent des antennes patch à microbande.

Certains avantages de l'antenne microbande sont donnés ci-dessous :

1. Les antennes Microstrip sont légères et de faible volume.
2. Elles peuvent être fabriquées à faible coût, et peuvent donc être fabriquées en grande quantité.
3. Elles ont une configuration planaire à profil réduit, qui peut être facilement rendue conforme à la surface de l'hôte.
4. Ils supportent à la fois la polarisation linéaire et la polarisation circulaire.
5. Les antennes Microstrip peuvent être facilement intégrées aux circuits intégrés micro-ondes (MICs).
6. Elles sont capables de fonctionner en double et triple fréquence.
7. Elles sont mécaniquement robustes lorsqu'elles sont montées sur des surfaces rigides.

Certains inconvénients de l'antenne microruban sont donnés ci-dessous :

1. L'antenne microstrip a une bande passante étroite.
2. Leur efficacité est faible.
3. Elles ont un faible gain.
4. Ils subissent les rayonnements parasites des alimentations et des jonctions.
5. Faible rayonnement final, sauf pour les antennes à fente conique.

6. Leur capacité de traitement de puissance est faible.
7. Excitation par ondes de surface.

Les antennes patch microbandes ont un facteur de qualité d'antenne (Q) très élevé. Q représente les pertes associées à l'antenne et un Q élevé entraîne une bande passante étroite et un faible rendement. Le Q peut être réduit en augmentant l'épaisseur du substrat diélectrique. Une fraction croissante de la puissance totale délivrée par la source est transmise à une onde de surface. Cette contribution de l'onde de surface peut être considérée comme une perte de puissance indésirable puisqu'elle est finalement diffusée au niveau du substrat diélectrique. Cette contribution de l'onde de surface peut être considérée comme une perte de puissance indésirable car elle est finalement diffusée au niveau des couches diélectriques et entraîne une dégradation des caractéristiques [8].

II. 2 Technologie des réseaux mobiles

II. 2. 1. Introduction

La prochaine génération de technologie de réseaux mobiles exige des systèmes de télécommunications de faible taille. Il est donc nécessaire de disposer de dispositifs passifs radiofréquence (RF) miniatures, tels que des antennes, des isolateurs, des circulateurs et des inductances, tout en maintenant des performances de qualité. Les dispositifs passifs de l'émetteur-récepteur de signaux RF permettent d'assurer les fonctions fondamentales du rayonnement électromagnétique, de la propagation directionnelle des ondes et du traitement des signaux RF. Ces fonctions découlent de l'interaction des ondes électromagnétiques avec la dynamique de la magnétisation. Ainsi, la compréhension théorique du rôle du magnétisme et des matériaux magnétiques dans les dispositifs passifs RF est d'une grande importance pour le progrès de la conception et des performances des dispositifs.

Une antenne est un dispositif indispensable conçu pour transformer un signal électrique RF en ondes électromagnétiques dans l'espace libre et largement utilisé pour transmettre et recevoir les signaux RF dans un système de communication sans fil. Les appareils électroniques modernes et les systèmes de communication mobiles exigent de plus en plus une variété de services sans fil, notamment la radio AM/FM, la radio par satellite, les communications par téléphone cellulaire, les systèmes de transport intelligents, etc. comme indiqué dans le tableau 3.1. Cela s'explique par le fait que les applications multimédias mobiles constituent un marché en pleine expansion. Par conséquent, il faut un grand nombre d'antennes RF, qui doivent toutes être intégrées dans les

appareils mobiles. Ainsi, la miniaturisation, la conception compacte et la facilité d'intégration deviennent des facteurs cruciaux pour les applications d'antennes RF. Dans le même temps, la large bande passante et le gain élevé de l'antenne sont des caractéristiques indispensables, car elles garantissent un fonctionnement robuste et des communications fiables.

Les ferrites possèdent à la fois une perméabilité et une permittivité relatives supérieures à l'unité. Ainsi, les initiatives visant à réaliser la miniaturisation des antennes en ferrite et l'élargissement de la bande passante font l'objet d'une grande attention. Dans ce chapitre, les caractéristiques fondamentales des antennes en ferrite sont décrites en termes de miniaturisation de l'antenne, d'efficacité de rayonnement, de largeur de bande et d'adaptation d'impédance à l'espace libre.

Les ferrites à haute fréquence ont été largement étudiées et appliquées dans les antennes [9-16], les circulateurs [17-23], les isolateurs [24-31] et les inductances [32-38]. Les ferrites sont des matériaux magnétiques électriquement isolants et possèdent une perméabilité magnétique élevée, une résistivité électrique élevée et une permittivité diélectrique modérée [39]. En outre, les ferrites présentent une excellente stabilité chimique, une bonne dureté mécanique et de faibles pertes par courants de Foucault à haute fréquence [40]. Ces propriétés magnétiques et électriques des ferrites permettent une variété d'applications dans l'électronique de puissance et les systèmes de communication par micro-ondes.

Table 3.1. Frequency bands for various wireless communications

Frequency bands	Applications	Frequency range (MHz)
VHF	FM broadcasting radio	87.5-108
VHF & UHF	Terrestrial digital video broadcasting	110-270 350-870
UHF	GSM 850	824-894
L	PCS 1900	1850-1990
UHF, L & S	4G LTE	746-787, 704-746, 1710-1880, 1710-2155, 1920-2170
L	GPS	1574-1576
S	XM satellite radio	2332.5-2345
S & C	Wireless LAN (WLAN)	2400-2483 5150-5250
C	Dedicated short-range communication (DSRC)	5850-5925

II. 1. 2. Longueur d'onde effective et miniaturisation de l'antenne

La longueur d'onde (λ_0) d'une onde électromagnétique dans le vide est donnée comme la période spatiale de l'onde et est liée à la fréquence par la relation.

$$\lambda_0 = \frac{c}{f}, \quad (3.1)$$

Où c est la vitesse de la lumière dans le vide (3×10^8 m/s) et f est la fréquence de l'onde en Hertz (Hz). D'après l'équation (3.1), la longueur d'onde dans le vide est uniquement déterminée par la fréquence de l'onde électromagnétique et est inversement proportionnelle à la fréquence. Par conséquent, l'onde de basse fréquence génère une longueur d'onde plus grande, et l'onde de haute fréquence une longueur d'onde plus petite.

Lorsque l'onde électromagnétique se déplace dans un milieu uniforme, la longueur d'onde de l'équation (3.1) devient :

$$\lambda_{eff} = \frac{\lambda_0}{n}, \quad (3.2)$$

où λ_{eff} est la longueur d'onde effective dans un milieu et n est l'indice de réfraction du milieu. Par conséquent, l'Eq. (3.2) montre que la longueur d'onde dans un milieu peut être réduite par l'indice de réfraction n du milieu par rapport à la longueur d'onde dans le vide. L'indice de réfraction n décrit comment l'onde électromagnétique se propage dans le milieu et est donné par :

$$n = \sqrt{\mu_r \epsilon_r}, \quad (3.3)$$

Où μ_r est la perméabilité relative et ϵ_r est la permittivité relative du milieu. Les ferrites sont des matériaux magnéto-diélectriques qui possèdent à la fois μ_r et ϵ_r supérieurs à l'unité. Par conséquent, la longueur d'onde associée à une ferrite est obtenue en combinant les équations (3.2)

$$\lambda_{eff} = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\mu_r \epsilon_r}} = \frac{c}{f \sqrt{\mu_r \epsilon_r}}. \quad (3.4)$$

et (3.3)

Notez que la longueur d'onde dans une ferrite se réduit de $(\mu_r \epsilon_r)^{1/2}$ à une fréquence constante par rapport à la longueur d'onde dans le vide ($\mu_r = 1$, $\epsilon_r = 1$). Une diminution de la longueur d'onde de l'onde se propageant dans une ferrite est illustrée à la Fig. 3.1.

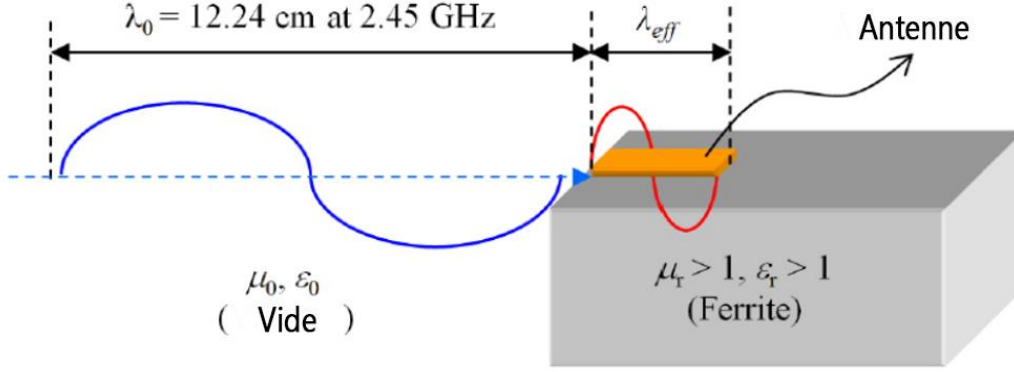


Figure. 3.1. Illustration schématique de la longueur d'onde effective λ_{eff} dans un milieu ferrite par rapport à la longueur d'onde λ_0 dans le vide.

La taille (ou longueur) de l'antenne est déterminée par la longueur d'onde de l'onde électromagnétique à une fréquence de fonctionnement constante de l'antenne [1]. Par exemple, une antenne patch, formée de deux plans conducteurs de rayonnement et de masse, a une longueur de résonance d'environ une demi-longueur d'onde de l'onde. Une antenne monopôle est constituée d'un conducteur droit monté verticalement sur un plan de masse, dont la longueur est d'environ un quart de longueur d'onde. Par conséquent, l'intégration d'une ferrite de μ_r et ϵ_r plus élevés que l'unité dans la structure de l'antenne entraîne une diminution de la longueur d'onde, et par conséquent, une réduction de la taille de l'antenne. D'après les équations (3.3) et (3.4), la taille d'une antenne monopolaire entourée d'une ferrite dans la Fig. 3.2 peut être donnée par :

$$l = \frac{\lambda_{eff}}{4} = \frac{\lambda_0}{4\sqrt{\mu_r\epsilon_r}} = \frac{c}{4f\sqrt{\mu_r\epsilon_r}}, \quad (3.5)$$

Où la longueur l d'une antenne monopolaire de quart de longueur d'onde est réduite par l'indice de réfraction n de la ferrite. L'indice de réfraction n est donc appelé facteur de miniaturisation. Il est démontré que la taille des antennes peut être efficacement réduite par le facteur de miniaturisation du ferrite. Par conséquent, les ferrites à haute perméabilité sont nécessaires pour la miniaturisation des antennes RF. Dans la section suivante, l'efficacité de la perméabilité de la ferrite dans la largeur de bande de l'antenne est discutée.

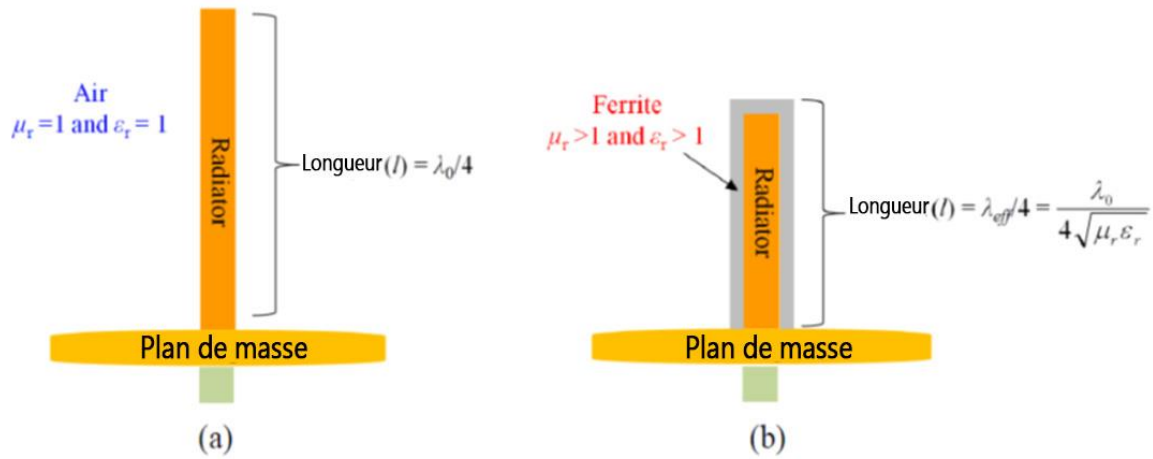


Figure. 3.2. Miniaturisation d'une antenne monopolaire. (a) Antenne monopolaire à noyau d'air et (b) à ferrite.

II. 3. Bande passante des antennes en ferrite

La largeur de bande de l'antenne est un paramètre fondamental qui décrit la gamme de fréquences sur laquelle l'antenne peut correctement transmettre et recevoir les signaux RF. En général, les antennes à large bande sont souhaitées car une large gamme de fréquences peut être couverte par une seule antenne. Par conséquent, de nombreux efforts sont déployés pour améliorer la largeur de bande de l'antenne. Une approche consiste à ajouter des circuits d'adaptation d'impédance au système d'antenne afin de maximiser le transfert de puissance de la source à la charge. De même, la gamme de fréquences acceptable d'une antenne peut être augmentée en optimisant la conception des géométries d'antenne. Ces techniques sont toutefois assez complexes. Dans la dernière section, la capacité de la ferrite à haute perméabilité utilisée pour la miniaturisation des antennes a été présentée. En outre, la ferrite peut améliorer l'adaptation d'impédance et augmenter le rayonnement d'énergie électromagnétique grâce à ses propriétés magnéto-diélectriques [2], ce qui entraîne une augmentation de la largeur de bande de l'antenne. Dans cette section, l'équation de la largeur de bande de l'antenne en ferrite en association avec les propriétés magnétiques et diélectriques est dérivée pour discuter du rôle de la ferrite dans la largeur de bande de l'antenne.

Une antenne patch en ferrite rectangulaire (Fig. 3.3) est présentée pour le calcul de la bande passante. Le substrat en ferrite a une largeur W , une longueur L et une épaisseur d . Le plan de masse est supposé être infini. La bande passante (BW) de l'antenne patch est liée au facteur de

qualité total Q et peut être donnée par la formule suivante facteur de qualité total Q et peut être donnée par [3] :

$$BW = \frac{1}{\sqrt{2}Q} \quad 3.6$$

Le facteur de qualité (Q) est défini par le rapport entre l'énergie stockée et l'énergie fournie par un générateur, comme suit :

$$Q = \frac{\omega W_T}{P_{rad} + P_{loss}} \quad 3.7$$

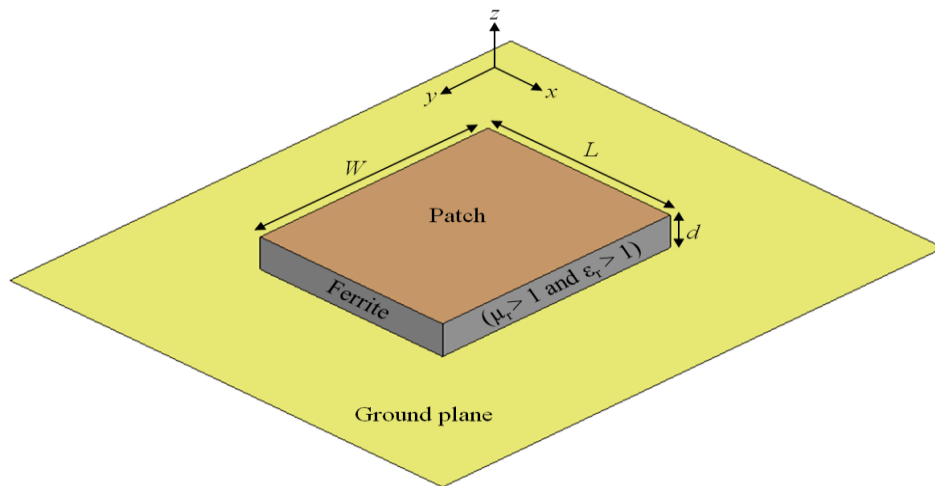


Figure. 3.3. Géométrie d'une antenne patch rectangulaire à microruban avec un substrat en ferrite possédant à la fois une perméabilité et une permittivité relatives supérieures à l'unité.

Où ω est la fréquence angulaire, W_T est l'énergie totale stockée, P_{rad} est la puissance rayonnée, et P_{loss} est la perte de puissance dissipée. Dans le cas d'une antenne en ferrite, les pertes de puissance sont principalement associées aux pertes magnétiques et diélectriques du substrat en ferrite. Par conséquent, les pertes de puissance magnétique et diélectrique de l'antenne patch en ferrite sont d'abord déterminées pour calculer la largeur de bande de l'antenne. A partir du modèle de cavité [3], les composantes des champs électriques et magnétiques peuvent être exprimées par [1].

$$E_z = E_0 \cos(k_g x), \quad (3.8a)$$

$$H_y = H_0 \sin(k_g x), \quad (3.8b)$$

$$E_x = E_y = H_x = H_z = 0, \quad (3.8c)$$

Où le nombre d'onde $k_g = \frac{n\pi}{L} = k_0 \sqrt{\mu_r \epsilon_r}$, et k_0 est la constante de propagation en espace libre ($= 2\pi/\lambda$)

La perte de puissance diélectrique de l'antenne en ferrite est obtenue par l'intégrale du champ électrique sur le volume de la cavité microbande. La perte de puissance diélectrique P_D est donnée par [3] :

$$\epsilon = \epsilon' - j\epsilon'' = \epsilon_0 \epsilon_r (1 - j \tan \delta_\epsilon)$$

$$P_D = \frac{\omega \epsilon''}{2} \iiint |E|^2 dv,$$

$$P_D = \frac{1}{2} |E_0|^2 \frac{Wd \tan \delta_\epsilon}{240} \sqrt{\frac{\epsilon_r}{\mu_r}}, \quad 3.14$$

Où ϵ_0 est la permittivité de l'espace libre ($= 8,85 \times 10^{-12}$ F/m). Selon l'équation (3.14), la perte de puissance diélectrique est proportionnelle à la tangente de perte diélectrique ($\tan \delta_\epsilon = \epsilon''/\epsilon'$) du substrat de ferrite. substrat.

μ'' est la partie imaginaire de la perméabilité. En appliquant l'Eq. (3.8) à (3.15), la perte de puissance magnétique de l'antenne en ferrite est donnée par :

$$\mu = \mu' - j\mu'' = \mu_0 \mu_r (1 - j \tan \delta_\mu)$$

$$P_M = \frac{\omega \mu''}{2} \iiint_v |H|^2 dv, \quad 3.15$$

$$P_M = \frac{1}{2} |E_0|^2 \frac{Wd \tan \delta_\mu}{240} \sqrt{\frac{\epsilon_r}{\mu_r}}. \quad 3.22$$

Les équations suivantes représentent l'énergie totale stockée de l'antenne patch en ferrite :

$$W_T = \frac{1}{2} |E_0|^2 \frac{Wd}{240\omega} \sqrt{\frac{\epsilon_r}{\mu_r}}. \quad 3.26$$

La puissance rayonnée de l'antenne patch définie par le modèle de cavité est donnée par [1]

$$P_{rad} = \frac{1}{2} |E_0|^2 d^2 G_r, \quad 3.27$$

où G_r est la conductance du rayonnement de l'antenne patch. En appliquant les équations (3.23), (3.26) et (3.27) à (3.6), la largeur de bande de l'antenne patch de ferrite peut être obtenue comme suit

$$BW = \frac{1}{\sqrt{2}Q} = \frac{P_{rad} + P_{MD}}{\sqrt{2}\omega W_T} \quad BW = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(240 \frac{dG_r}{W} \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} + \tan \delta_\mu + \tan \delta_\epsilon \right) \quad 3.28$$

L'équation (3.28) implique que la bande passante de l'antenne en ferrite augmente avec $\sqrt{\mu_r / \epsilon_r}$. Par conséquent, une augmentation de la perméabilité relative μ_r et une diminution de la permittivité relative ϵ_r de la ferrite peuvent élargir la bande passante de l'antenne. On constate également qu'une antenne à large bande peut être réalisée en augmentant la perte magnétique ($\tan \delta_\mu$) et la perte diélectrique ($\tan \delta_\epsilon$) de la ferrite. Cependant, une ferrite à forte perte dans les antennes augmente également la perte de puissance, diminuant ainsi l'efficacité de rayonnement de l'antenne. Ainsi, la ferrite à faibles pertes de μ_r élevé et de ϵ_r faible pourrait être utilisée pour concevoir des antennes présentant des caractéristiques très avantageuses telles qu'une large bande passante, une structure miniature et une efficacité de rayonnement élevée. Dans la section suivante, l'efficacité de rayonnement de l'antenne est discutée en termes de la perte magnétique de la ferrite.

II. 4. Efficacité de rayonnement des antennes en ferrite

L'efficacité du rayonnement est un autre paramètre important pour décrire l'efficacité avec laquelle une antenne transmet et reçoit les signaux RF. Elle est définie comme le rapport entre la puissance totale rayonnée par une antenne et la puissance totale d'entrée reçue du générateur. Une antenne à haut rendement de rayonnement rayonne efficacement la puissance d'entrée dans l'espace libre. Dans le cas d'une faible efficacité de rayonnement, la puissance d'entrée est principalement dissipée en raison des pertes internes telles que la conduction métallique, les pertes diélectriques et magnétiques au sein de l'antenne. Comme présenté dans la dernière section, la perte de puissance de l'antenne en ferrite est étroitement liée aux facteurs de perte de $\tan \delta\epsilon$ et $\tan \delta\mu$ de la ferrite. D'autres contributions à la perte de l'antenne comprennent la non-adaptation de l'impédance d'entrée et la perte de polarisation entre les antennes d'émission et de réception. Toutefois, ces facteurs de dégradation peuvent être minimisés en utilisant des circuits d'adaptation d'impédance et en positionnant correctement les antennes.

Le fonctionnement de base d'une antenne d'émission est illustré à la Fig. 3.4. Un générateur avec une impédance interne Z_g est connecté à l'antenne d'émission avec une impédance Z_A

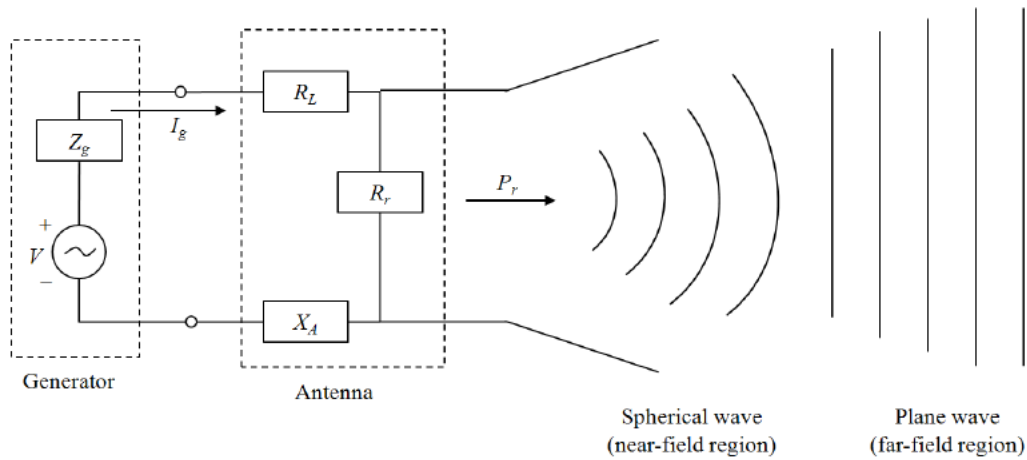


Figure. 3.4. Antenne émettrice et son circuit équivalent. Les ondes rayonnées se présentent sous la forme d'une onde sphérique dans la région de champ proche et deviennent une onde plane dans la région de champ lointain.

$$Z_g = R_g + jX_g, \quad (3.29)$$

$$Z_A = R_A + jX_A = (R_r + R_L) + jX_A. \quad (3.30)$$

R_g et X_g sont respectivement la résistance et la réactance de l'impédance du générateur, R_A est la résistance de l'antenne qui est la somme de la résistance de rayonnement R_r et de la résistance de perte R_L de l'antenne, et X_A est la réactance de l'antenne. Le générateur transmet la puissance d'entrée à l'antenne pour le rayonnement électromagnétique. La puissance rayonnée P_r de l'antenne peut s'écrire comme suit :

$$P_r = I_g^2 R_r, \quad (3.31)$$

Où

$$I_g = \frac{V_g}{Z_g + Z_A}. \quad (3.32)$$

V_g est la tension de crête du générateur et I_g est le courant généré dans le circuit équivalent. Comme l'antenne a des pertes internes, une partie de la puissance d'entrée délivrée à l'antenne est dissipée sous forme de chaleur. La perte de puissance P_L est donnée par :

$$P_L = I_g^2 R_L. \quad (3.33)$$

Par conséquent, la puissance d'entrée totale de l'antenne est alors obtenue comme suit :

$$P_T = P_r + P_L = I_g^2 R_r + I_g^2 R_L. \quad (3.34)$$

L'efficacité de rayonnement η est définie par le rapport entre la puissance rayonnée et la puissance d'entrée.

$$\eta = \frac{P_r}{P_T} = \frac{P_r}{P_r + P_L}. \quad (3.35)$$

L'application des équations (3.31) et (3.33) à (3.35) conduit à l'équation suivante du rendement radiatif de rayonnement.

$$\eta = \frac{I_g^2 R_r}{I_g^2 R_r + I_g^2 R_L} = \frac{R_r}{R_r + R_L} = \frac{1}{1 + \frac{R_L}{R_r}}. \quad (3.36)$$

Cela démontre qu'il est possible d'obtenir une efficacité de rayonnement élevée en diminuant la résistance aux pertes et en augmentant la résistance au rayonnement.

L'efficacité de rayonnement η peut également être exprimée en termes de facteur de qualité Q par l'équation (3.37) [5].

$$\eta = \frac{R_r}{R_r + R_L} = \frac{1/Q_r}{1/Q_T} = \frac{Q_T}{Q_r}, \quad (3.37)$$

Où Q_T est le facteur de qualité total de l'antenne, et Q_r est le facteur de qualité rayonné ($= 1/R_r$). Le facteur de qualité total Q_T décrit les pertes totales de l'antenne, y compris les pertes par rayonnement, les pertes par conduction, les pertes diélectriques et magnétiques et est donné par [1, 2].

$$\frac{1}{Q_T} = \frac{1}{Q_r} + \frac{1}{Q_c} + \frac{1}{Q_\mu} + \frac{1}{Q_\varepsilon},$$

$$\frac{1}{Q_T} = \frac{1}{Q_r} + \frac{1}{Q_c} + \tan \delta_\mu + \tan \delta_\varepsilon, \quad (3.38)$$

Où Q_μ est le facteur de qualité dû à la perte magnétique ($= 1/\tan \delta_\mu$), et Q_ε est le facteur de qualité dû à la perte diélectrique ($= 1/\tan \delta_\varepsilon$). Les équations (3.37) et (3.38) montrent que les pertes magnétiques et diélectriques diminuent l'efficacité du rayonnement. Par conséquent, une ferrite à faibles pertes magnétiques et diélectriques est souhaitable afin d'augmenter l'efficacité de rayonnement de l'antenne. On a montré, dans les sections précédentes, que la taille et la largeur de bande des antennes en ferrite sont réduites et augmentées, respectivement, selon les équations (3.4) et (3.28). Pour réaliser une antenne RF à ferrite à haut rendement, à large bande et miniature pour les systèmes de communication sans fil, il est impératif d'utiliser des ferrites à haute perméabilité et à faibles pertes. sont indispensables, et la structure de l'antenne doit également être optimisée.

II. 5. Ferrite inductors

II. 5. 1. Introduction

Une inductance est un composant passif important utilisé dans de nombreux dispositifs RF, tels que les convertisseurs DC-DC, les systèmes d'alimentation, la régulation de tension, les circuits micro-ondes et RF. De nombreux efforts ont été déployés pour augmenter la densité

d'inductance et le facteur de qualité des inducteurs [49-57]. Pour les inducteurs magnétiques, les matériaux magnétiques métalliques [58-60] sont largement utilisés comme noyau magnétique pour augmenter l'inductance et sont facilement fabriqués par des techniques de dépôt physique en phase vapeur. L'inducteur magnétique à noyau métallique est généralement fabriqué sur une tranche de silicium et présente une augmentation significative de l'inductance en raison de la perméabilité magnétique élevée du noyau magnétique par rapport à l'inducteur à noyau d'air. Cependant, le facteur de qualité de cette inductance magnétique à noyau métallique est limité à moins de 10 à haute fréquence [58, 59]. Ceci est dû au fait qu'il y a une grande perte de courant de Foucault en raison de la nature de la conductivité électrique élevée du métal et de la conductivité relativement élevée du substrat de silicium. Pour réduire les pertes par courants de Foucault, les MEMS (systèmes microélectromécaniques) sont utilisés pour éliminer le substrat de silicium sous-jacent de l'inducteur et réaliser une structure d'inducteur suspendue. De cette façon, il est possible de réduire les pertes par courants de Foucault et de minimiser la capacité parasite dans le substrat en silicium, ce qui permet d'obtenir un facteur de qualité supérieur à 25 aux hautes fréquences [61]. Cependant, l'absence de noyau magnétique dans les inducteurs MEMS entraîne une faible inductance, car il n'y a pas de densité de flux magnétique accrue. Pour surmonter ces problèmes de faible inductance et de facteur de qualité, de nombreux chercheurs ont envisagé des inducteurs à base de films de ferrite en raison de leur haute perméabilité magnétique et résistivité électrique, et de leur bonne stabilité chimique. Par conséquent, les ferrites peuvent faciliter une inductance et un facteur de qualité élevés dans les inducteurs [62-65]. Diverses ferrites sont disponibles pour les applications RF à de larges fréquences de fonctionnement, comme le montre la figure 4.1.

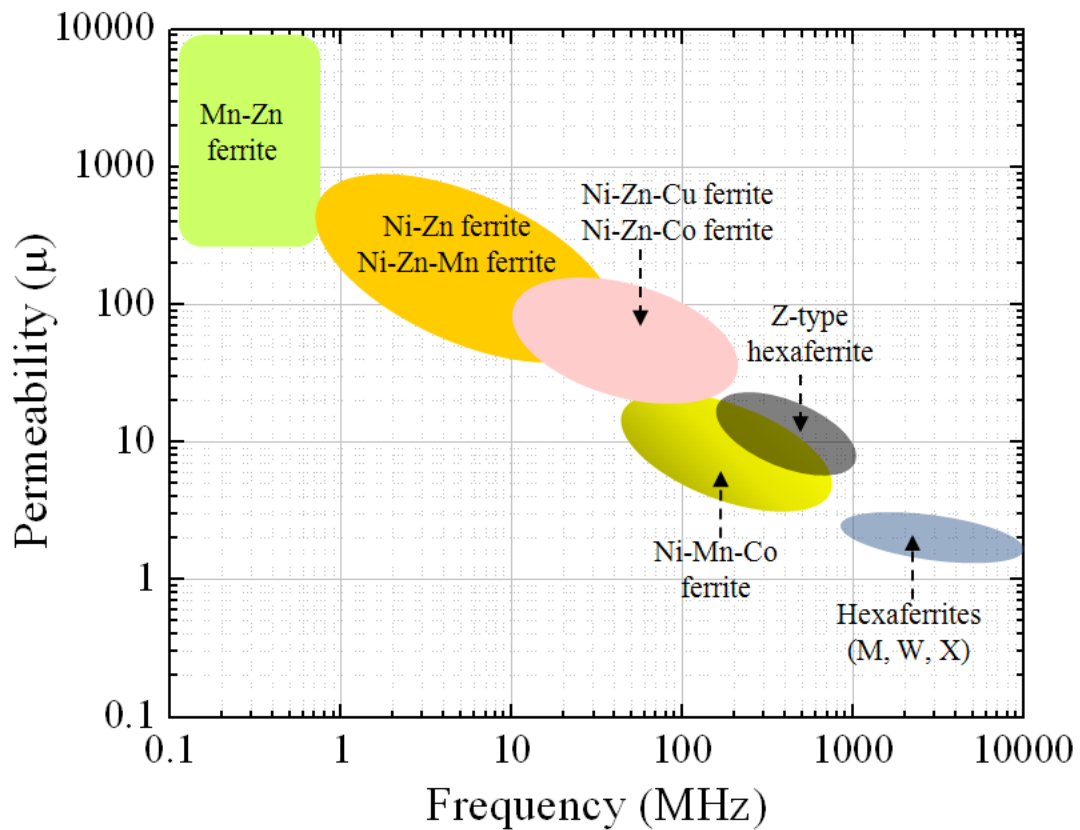


Figure. 4.1. Diverses ferrites pour les applications RF à large fréquence de fonctionnement.

II. 6. Brève introduction à la notion de magnétisme

II. 6. 1. Origine du magnétisme

Un champ magnétique est un champ de force similaire au champ gravitationnel et au champ électrique, dans lequel, autour d'une source de potentiel, se trouve une sphère d'influence du champ. La source de potentiel est un dipôle magnétique. Le pôle est un point fictif près de l'extrémité de l'aimant où l'on peut considérer que toutes les forces magnétiques sur l'aimant sont concentrées. Le magnétisme résulte essentiellement du mouvement électronique associé à l'atome, c'est-à-dire le mouvement orbital et le mouvement de rotation de l'électron. Ces minuscules courants dus au spin et au mouvement orbital peuvent être traités comme de très petits dipôles magnétiques. Normalement, ces dipôles magnétiques s'annulent mutuellement en raison de leur orientation aléatoire.

Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, un alignement net de ces dipôles magnétiques se produit et le milieu devient magnétiquement polarisé. Lorsqu'un aimant est placé dans un champ magnétique, en raison de sa nature dipolaire et de l'action combinée de deux pôles, la force produite par l'aimant dans le champ est proportionnelle au produit de la force polaire (m) et de la longueur

du dipôle (l). Ce produit est appelé moment magnétique. Le moment magnétique par unité de volume (V) du matériau magnétisé est mesuré par la magnétisation (M). Mathématiquement, il peut être donné par l'équation (1.2)

$$M = \frac{ml}{V} = \sum_{Vol} m_i \quad (1.2)$$

Les propriétés magnétiques d'un matériau magnétique sont caractérisées par la magnitude, le signe de l'aimantation et la façon dont l'aimantation varie avec le champ magnétique appliqué (H). Le rapport entre la magnétisation et le champ magnétique appliqué est appelé susceptibilité (χ) et est donné par l'équation (1.3).

$$\chi = M/H \quad (1.3)$$

La densité de flux ou l'induction magnétique (B), c'est-à-dire le nombre de lignes de flux qui se croisent par unité de surface, est donnée par l'équation (1.4).

$$B = \mu_0(H + M) = \mu_0\mu_r H = \mu H \quad (1.4)$$

où $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ (H/m) est la perméabilité absolue du vide, B est la densité du flux magnétique (Tesla) et H est l'intensité du champ magnétique (A/m).

II. 6. 2. Types de matériaux magnétiques

Tous les matériaux sont magnétiques, mais les différents matériaux réagissent différemment à la force du champ magnétique. Certains matériaux réagissent très faiblement et d'autres fortement au champ magnétique appliqué. Par conséquent, en fonction de l'interaction avec le champ magnétique appliqué, la magnétisation peut être classée dans les cinq catégories suivantes.

i). Diamagnétisme : C'est une propriété fondamentale de toute matière et elle est due au comportement non coopératif des électrons en orbite, lorsqu'ils sont exposés à un champ magnétique appliqué. Les matériaux diamagnétiques sont constitués d'atomes qui n'ont pas de moment magnétique net, c'est-à-dire que toutes les orbites sont remplies et qu'il n'y a pas d'électrons non appariés. Lorsqu'ils sont exposés au champ, ces matériaux produisent une magnétisation négative et présentent donc une susceptibilité négative. L'autre comportement caractéristique est la susceptibilité indépendante de la température.

ii). Paramagnétisme : Certains ions ou atomes ont un moment magnétique net dû à des électrons non appariés dans des orbitales extérieures partiellement remplies, comme le montre la figure 1.1. Un champ appliqué modifie l'orientation des moments et une magnétisation induite parallèle au

champ apparaît. En l'absence de champ, l'aimantation est nulle, comme dans le cas du diamagnétisme. Lors de l'application du champ, il y a un alignement partiel des moments magnétiques atomiques dans la direction du champ, ce qui entraîne une magnétisation positive nette et une susceptibilité positive. La fluctuation thermique fait que les moments magnétiques des atomes paramagnétiques se déplacent de façon aléatoire. Il en résulte une susceptibilité dépendante de la température, donnée par la loi de Curie basée sur la théorie du paramagnétisme de Langevin et donnée par l'équation (1.5).

$$\chi = \frac{C}{T} = \frac{M}{H} \quad (1.5)$$

où C est la constante de Curie et T la température (Kelvin). À température normale et sous un champ modéré, la susceptibilité est très faible, mais à très basse température ou sous des champs élevés, les matériaux paramagnétiques s'écartent de la loi de Curie.

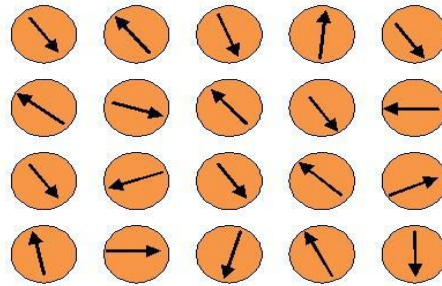


Figure 1.1 Comportement magnétique d'un matériau paramagnétique.

iii). Ferromagnétisme : Le ferromagnétisme n'est possible que lorsque les atomes sont disposés en réseau et que les moments magnétiques atomiques peuvent interagir et s'aligner parallèlement les uns aux autres, ce qui donne lieu à une importante susceptibilité positive et à un moment magnétique non nul même sous un champ appliqué nul, comme le montre la figure 1.2. Dans ce cas, le moment magnétique est appelé moment magnétique spontané. Les matériaux magnétiques comme le fer, le nickel, le cobalt, etc. présentent de fortes interactions. Les forces d'échange sont élevées, de l'ordre de 100 Tesla. Ces forces d'échange sont un phénomène de mécanique quantique dû à l'orientation relative des spins de deux électrons. La susceptibilité atteint l'infini à une température caractéristique appelée température de Curie (T_c). En dessous de la température de Curie, l'interaction surmonte l'agitation thermique et la magnétisation spontanée atteint sa valeur maximale à 0K, correspondant à l'alignement parallèle de tous les moments individuels. Par conséquent, le ferromagnétisme dépend fortement de la température et l'aimantation est

inversement proportionnelle à la température par la loi de Curie-Weiss, comme indiqué dans l'équation (1.6).

$$\chi = \frac{C}{T-\theta} \quad (1.6)$$

où θ est la température critique et peut être soit positive soit négative. En dessous de la température de Curie, la courbe de magnétisation présente un cycle d'hystérésis et au-dessus de la température de Curie, l'agitation thermique domine et le matériau devient paramagnétique.

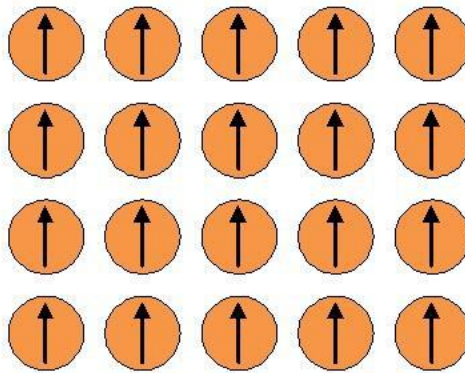


Figure 1.2. Comportement magnétique d'un matériau ferromagnétique.

iii). Antiferromagnétisme : Le couplage d'échange entre les moments voisins entraîne l'alignement antiparallèle des moments, comme le montre la figure 1.3. Neel a postulé qu'une interaction d'échange négative alignait les spins voisins de manière antiparallèle. À très basse température, ces forces d'échange négatives empêchent l'alignement paramagnétique normal dans le champ, d'où une susceptibilité très faible. Lorsque la température augmente, l'interaction négative diminue, la susceptibilité augmente jusqu'au point Néel où l'interaction négative disparaît. Au-dessus du point Néel, le système se comporte comme un système paramagnétique et suit la loi de Curie-Weiss.

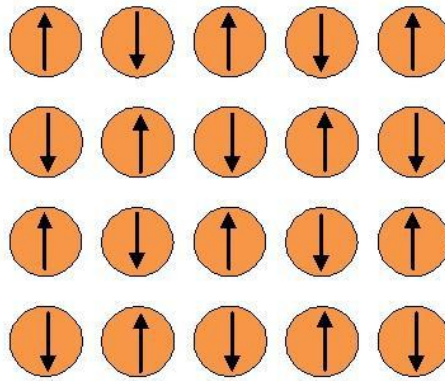


Figure 1.3. Magnetic behavior of antiferromagnetic material.

iv). Ferrimagnétisme : Cette classe de matériaux possède une forme plus complexe de rangement magnétique due à la structure cristalline. Le ferrimagnétisme caractérise les matériaux dans lesquels l'aimantation des deux sous-réseaux n'est pas la même, de sorte que la compensation complète des moments n'a pas lieu et qu'il existe un moment magnétique net égal à la différence des moments magnétiques. Ceci est dû à la différence du nombre d'ions magnétiques sur les deux types de sites, comme le montre la figure 1.4. Ce phénomène est appelé ferrimagnétisme ou antiferromagnétisme non compensé. L'aimantation spontanée est neutralisée par l'énergie thermique au-dessus d'une température critique appelée température de Curie et le système se comporte alors comme paramagnétique. La magnitude de la susceptibilité magnétique des matériaux ferrimagnétiques est similaire à celle des matériaux ferromagnétiques, mais l'alignement du moment magnétique est différent et les matériaux ferrimagnétiques ont une magnétisation à saturation plus faible. Les substances ferrimagnétiques les plus importantes sont les oxydes doubles de fer (Ferrites) comme le MOFe_2O_3 , où M est un ion métallique divalent ou trivalent.

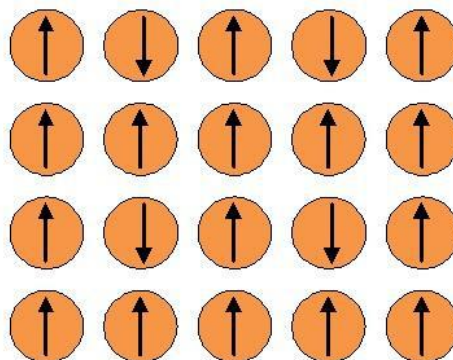


Figure 1.4. Comportement magnétique d'un matériau ferrimagnétique.

II. 7. Classification des ferrites

Les ferrites peuvent être classées en fonction de leurs propriétés magnétiques et de leur structure cristalline.

II. 7. 1. Classification basée sur les propriétés magnétiques

Les ferrites, sur la base de leur magnétisation résiduelle, de leur magnétisation de saturation et de leur champ coercitif, peuvent être classées comme suit :

i). Ferrite doux : Les ferrites doux ont une aimantation à saturation élevée (M_s), une faible aimantation de rémanence (M_r), une faible coercivité (H_c), une résistivité électrique élevée (ρ), une susceptibilité magnétique élevée (χ) et une perméabilité élevée (μ). Les ferrites doux ne sont pas adaptés aux aimants permanents car ils peuvent être facilement magnétisés et démagnétisés [66, 67, 68]. Ils sont largement utilisés dans les applications haute fréquence où les différentes pertes sont supplémentaires aux applications haute fréquence est plus essentielle plutôt que les caractéristiques magnétiques statiques [69]. Les ferrites doux sont utilisés dans les transformateurs, les inductances, les isolateurs micro-ondes, les tiges d'antenne, les électro-aimants, l'enregistrement magnétique, les dispositifs de stockage, etc. [66, 70, 71].

ii). Ferrites durs : Les ferrites durs sont utilisés comme aimants permanents car ils ont une faible aimantation à saturation (M_s), une aimantation à rémanence élevée (M_r), une coercivité élevée (H_c) et une perméabilité magnétique élevée (μ). Les ferrites durs ont trouvé diverses applications dans les dispositifs ménagers comme les aimants de réfrigérateur, les moteurs électriques, les haut-parleurs et également utilisés dans les capteurs automobiles, les dispositifs à effet hall, les séparateurs magnétiques, les IRM, etc. [67, 71, 72, 73].

II. 7. 2. Classification basée sur la structure cristalline

Les ferrites peuvent être classés en trois catégories différentes en fonction de leur structure cristalline et de leur composition chimique. Il s'agit des ferrites spinelles, des grenats et des ferrites hexagonales. Les ferrites spinelles font l'objet de ce paragraphe car elles sont étudiées expérimentalement dans les chapitres suivants.

i) La structure spinelle :

Cette structure cristallographique est identique à celle du spinelle minéral naturel $MgAl_2O_4$ (Figure I.1). Elle a été observée pour la première fois en 1915 par Bragg et Nishikawa et associée au groupe d'espace $Fd3m$ (n° 227 dans les tables internationales). Les ferrites spinelles sont des oxydes métalliques, de maille élémentaire de formule générale $(MFe_2O_4)_8$ constituée de 8 motifs

unitaires (octants) MFe_2O_4 d'arêtes $a/2$, où M est un ion métallique divalent (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , ...). Les 32 anions d'oxygène O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées (CFC), à l'intérieur duquel les 24 cations (Fe^{3+} et M^{2+}) se répartissent entre deux sites interstitiels : 32 sites octaédriques (Oh) dont seulement la moitié sont occupés et entourés de 6 ions d' O^{2-} , et 64 sites tétraédriques (Td) dont un huitième sont occupées et entourées par 4 ions d' O^{2-} (Figure I.2), on aura donc 16 cations hexa-coordonnés et 8 cations tétra-coordonnés dans la maille spinelle. La distance entre un ion dans le site Oh et les atomes d'oxygène qui l'entourent est égale à $0.216 a$, (a est le paramètre de maille), qui est relativement différent de la distance entre le site Th et les atomes d'oxygène ($0.25 a$) [1].

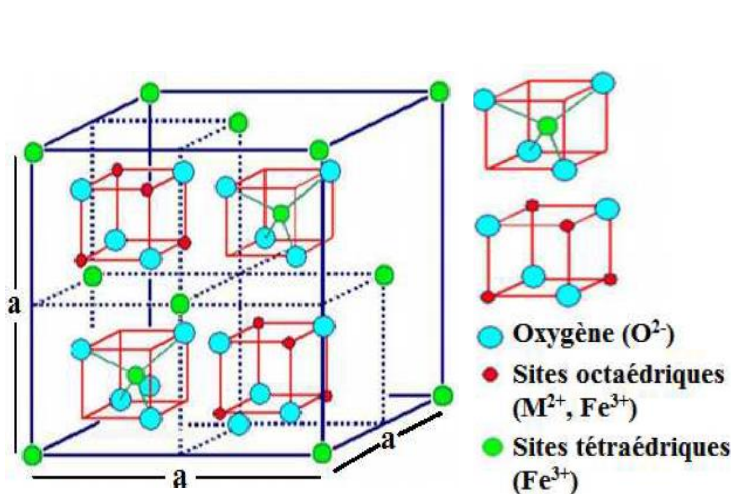


Figure I.1 : Structure spinelle $M_8Fe_{16}O_{32}$
(8 cubes MFe_2O_4)

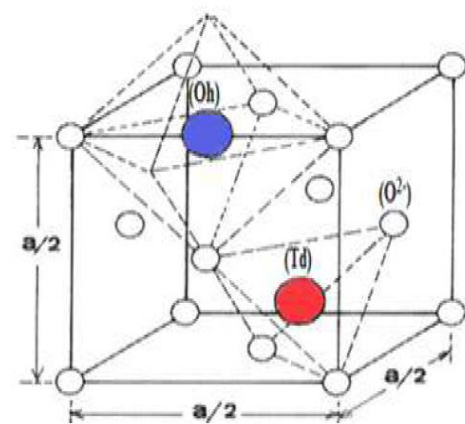


Figure 1.2 : Emplacement des sites Oh (site A) et Td (site B) dans la structure spinelle

II. 7. 3. Propriétés physico-chimiques de la structure spinelle

Les ferrites spinelles sont classés en trois types distincts :

- (1) Spinel normale
- (2) Spinel inverse
- (3) Spinel mixte

(1) Spinel normale : Dans le ferrite spinelle normal, tous les ions divalents occupent les sites tétraédriques et tous les ions trivalents occupent les sites octaédriques. La formule générale de cette distribution est $(A^{+2})[B_2^{+3}]O_4^{-2}$, où A et B sont des ions sur les sites tétraédriques et octaédriques respectivement. $ZnFe_2O_4$ est un exemple de ferrite spinelle normale [74].

(2) Spinelle inverse : Dans une structure spinelle inverse, les ions divalents occupent des sites octaédriques, tandis que les ions trivalents sont également répartis entre les sites tétraédriques et octaédriques. La formule générale de cette répartition est $(B^{+3})[A^{+2} B^{+3}]O_4^{-2}$. Des exemples de ferrites de spinelle inverse sont Fe_3O_4 (magnétite) et $NiFe_2O_4$ [74, 75].

(3) Spinelle mixte : Dans les ferrites de spinelle mixte, les sites tétraédriques et octaédriques sont occupés à la fois par des ions divalents et trivalents. La formule générale de cette distribution est $(A^{+2}_x B^{+3}_{1-x})[A^{+2}_{1-x} B^{+3}_{1+x}]O_4^{-2}$. La ferrite magnésium-zinc, la ferrite manganèse-zinc et la ferrite nickel-zinc entrent dans cette catégorie [74, 75].

La répartition des cations entre les sites tétraédriques et octaédriques est influencée par leurs rayons ioniques, leurs configurations électroniques et leur énergie électrostatique dans le réseau du spinelle.

II. 8. References

1. <https://www.rfpage.com/evolution-of-wireless-technologies> 1g to 5g in mobile communication
2. P. Bevelacqua, "Antenna Basics", Antenna-theory.com, 2018. [Online]. Available: <http://www.antenna-theory.com/basics/main.php>. [Accessed: 06- Dec- 2018].
3. Mehta, Haard Patel, Darpit Joshi, Bhaumik Modi, and Hardik, "0G to 5G Mobile Technology: A Survey", Journal of Basic and Applied Engineering Research, Vol. 1, no. 6, pp. 56-60, October, 2014.
4. <https://support.chinavasion.com/index.php?/Knowledgebase/Article/View/284/42/1g-2g-3g-4g---the-evolution-of-wireless-generations>
5. "The 3D polar radiation patterns of dipole antenna with lengths, [Online], Available: http://www.cisco.com/c/en/us/products/colateral/wireless/aironetwork_antennas_accessories_prod_white_paper, [Accessed:18 December 2017]
6. "overview of release 15" [online]: <https://spectrum.ieee.org/telecom/wireless/3gpp-release-15-overview> [accessed on 15 December 2018]
7. M. Ali and A. Sebak, "Directive antennas for future 5G mobile wireless communications," 2017 32th General Assembly and Scientific Symposium of the International Union of Radio Science (URSI GASS), Montreal, QC, 2017, pp. 1-4.
8. H. Jaafar, M. T. Ali, S. Subahri, A. L. Yusof and M. K. M. Salleh, "Improving gain performance by using air substrate at 5.8GHz," 2012 International Conference on Computer and Communication Engineering (ICCCE), Kuala Lumpur, 2012, pp. 95-98.
9. S. Bae, Y. K. Hong, J. Lee, W. M. Seong, J. S. Kum, W. K. Ahn, S. H. Park, G. S. Abo, J. Jalli, and J. H. Park, IEEE Trans. Magn. **46**, 2361 (2010).
10. A. D. Brown, J. L. Volakis, L. C. Kempel, and Y. Y. Botros, IEEE Trans. Antennas Propag.**47**, 26 (1999).
11. F. Farzami, K. Forooraghi, and M. Noroozfar, IEEE Antennas Wirel. Propag. Lett. **10**, 1540 (2011).
12. P. M. T. Ikonen, K. N. Rozanov, A. V. Osipov, P. Alitalo, and S. A. Tretyakov, IEEE Trans. Antennas Propag. **54**, 3391 (2006).
13. R. C. Hansen and M. Burke, Microw. Opt. Technol. Lett. **26**, 75 (2000).
14. H. Mosallaei and K. Sarabandi, IEEE Trans. Antennas Propag. **52**, 1558 (2004).
15. J. Lee, Y. K. Hong, S. Bae, G. S. Abo, J. Jalli, J. Park, W. M. Seong, S. H. Park, W. G. An, and G. H. Kim, Microwave Opt. Technol. Lett. **53**, 1222 (2011).

16. G. M. Yang, X. Xing, A. Daigle, O. Obi, M. Liu, J. Lou, S. Stoute, K. Naishadham, and N. X. Sun, *IEEE Trans. Antennas and Prop.* **58**, 648 (2010).
17. E. Schloemann and R. E. Blight, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* **MTT-34**, 1394 (1986).
18. I. M. Alexander and F. M. Aitken, *IEEE Trans. Magn.* **Mag-11**, 1267 (1975).
19. P. Gelin and P. Quéffélec, *IEEE Trans. Magn.* **44**, 24 (2008).
20. S. D. Yoon, J. Wang, N. Sun, C. Vittoria, and V. G. Harris, *IEEE Trans. Magn.* **43**, 2639 (2007).
21. T. Miura and Y. Konishi, *IEEE Trans. Broadcast.* **41**, 101 (1995).
22. J. Wang, A. Yang, Y. Chen, Z. Chen, A. Geiler, S. M. Gillette, V. G. Harris, and C. Vittoria, *IEEE Microw. Wireless Compon. Lett.* **21**, 292 (2011).
23. B. K. O’Neil and J. L. Young, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* **57**, 1669 (2009).
24. C. K. Seewald and J. R. Bray, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* **58**, 1493 (2010).
25. J. Wu, M. Li, X. Yang, S. Beguhn, and N. X. Sun, *IEEE Trans. Magn.* **48**, 4371 (2012).
26. S. Capraro, T. Rouiller, M. L. Berre, J. P. Chatelon, B. Bayard, D. Barbier, and J. J. Rousseau, *IEEE Trans. Compon. Packag. Technol.* **30**, 411 (2007).
27. I. M. Alexander and F. M. Aitken, *IEEE Trans. Magn.* **Mag-11**, 1267 (1975).
28. P. Gelin and P. Quéffélec, *IEEE Trans. Magn.* **44**, 24 (2008).
29. S. D. Yoon, J. Wang, N. Sun, C. Vittoria, and V. G. Harris, *IEEE Trans. Magn.* **43**, 2639 (2007).
30. T. Miura and Y. Konishi, *IEEE Trans. Broadcast.* **41**, 101 (1995).
31. J. Wang, A. Yang, Y. Chen, Z. Chen, A. Geiler, S. M. Gillette, V. G. Harris, and C. Vittoria, *IEEE Microw. Wireless Compon. Lett.* **21**, 292 (2011).
32. B. K. O’Neil and J. L. Young, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* **57**, 1669 (2009).
33. C. K. Seewald and J. R. Bray, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* **58**, 1493 (2010).
17. J. Wu, M. Li, X. Yang, S. Beguhn, and N. X. Sun, *IEEE Trans. Magn.* **48**, 4371 (2012).
34. S. Capraro, T. Rouiller, M. L. Berre, J. P. Chatelon, B. Bayard, D. Barbier, and J. J. Rousseau, *IEEE Trans. Compon. Packag. Technol.* **30**, 411 (2007).
35. S. Takeda, H. Mikami, and Y. Sugiyama, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* **52**, 2697 (2004).
36. B. N. Enander, *Proceedings of the IRE* **44**, 1421 (1956).
37. P. H. Vartanian, J. L. Melchor, and W. P. Ayres, *Microwave Theory and Techniques, IRE Transactions on*, **4**, 8 (1956).
38. A. N. Friedman, *J. Appl. Phys.* **38**, 1419 (1967).

39. A. Beyer and K. Solbach, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* **MTT-29**, 1344 (1981).
40. J. Lee, Y. K. Hong, S. Bae, J. Jalli, J. Park, G. S. Abo, G. W. Donohoe, and B. C. Choi, *IEEE Trans. Magn.* **47**, 304 (2011).
41. C. Yang, F. Liu, X. Wang, J. Zhan, A. Wang, T. L. Ren, L. T. Liu, H. Long, Z. Wu, and X. Li, *IEEE Trans. Electron Devices* **56**, 3133 (2009).
42. K. Naishadham, *IEEE Trans. Electromagn. Compat.* **53**, 923 (2011).
43. I. Kowase, T. Sato, K. Yamasawa, and Y. Miura, *IEEE Trans. Magn.* **41**, 3991 (2005).
44. Z. Hayashi, Y. Katayama, M. Edo, and H. Nishio, *IEEE Trans. Magn.* **39**, 3068 (2003).
45. H. M. Sung, C. J. Chen, W. S. Ko, and H. C. Lin, *IEEE Trans. Magn.* **30**, 4906 (1994).
46. Y. Fukuda, T. Inoue, T. Mizoguchi, S. Yatabe, and Y. Tachi, *IEEE Trans. Magn.* **39**, 2057 (2003).
47. J. Smit and H. P. J. Wijn, *Ferrites*, Wiley, New York (1959).
48. A. Goldman, *Modern Ferrite Technology*, Springer, New York (2006).
49. S. Bae, Y. K. Hong, J. Lee, G. Abo, J. Jalli, A. Lyle, H. Han, and G. W. Donohoe, *J. Magn.* **13**, 37 (2008).
50. R. F. Jiang, N. N. Shams, M. T. Rahman, and C. H. Lai, *IEEE Trans. Magn.* **43**, 3930 (2007).
51. M. Yamaguchi, M. Baba, and K. I. Arai, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* **49**, 2331 (2001).
52. D. S. Gardner, G. Schrom, F. Paillet, B. Jamieson, T. Karnik, and S. Borkar, *IEEE Trans. Magn.* **45**, 4760 (2009).
53. Y. J. Kim and M. G. Allen, *IEEE Trans. Compon. Packag. Manuf. Technol. Part C* **21**, 26 (1998).
54. W. Wu, F. Huang, Y. Li, S. Zhang, X. Han, Z. Li, Y. Hao, and Y. Wang, *IEEE Microwave Wireless Compon. Lett.* **15**, 853 (2005).
55. J. B. Yoon, Y. S. Choi, B. I. Kim, Y. Eo, and E. Yoon, *IEEE Electron Device Lett.* **23**, 591(2002).
56. C. H. Ahn and M. G. Allen, *IEEE Trans. Ind. Electron.* **45**, 866 (1998).
57. J. Lee, S. Park, H. C. Kim, and K. Chun, *J. Micromech. Microeng.* **19**, 085014 (2009).
58. W. Xu, H. Wu, D. S. Gardner, S. Sinha, T. Dastagir, B. Bakkaloglu, Y. Cao, and H. Yu, *J. Appl. Phys.* **109**, 07A316 (2011).
59. H. Wu, D. S. Gardner, W. Xu, and H. Yu, *IEEE Trans. Magn.* **48**, 4123 (2012).
60. J. W. Park and M. G. Allen, *IEEE Trans. Magn.* **39**, 3184 (2003).
61. E. C. Park, Y. S. Choi, J. B. Yoon, S. Hong, and E. Yoon, *IEEE Trans. Microwave Theory*

Tech. **51**, 289 (2003).

62. J. Lee, Y. K. Hong, S. Bae, J. Jalli, J. Park, G. S. Abo, G. W. Donohoe, and B. C. Choi, *IEEE Trans. Magn.* **47**, 304 (2011).

63. I. Kowase, T. Sato, K. Yamasawa, and Y. Miura, *IEEE Trans. Magn.* **41**, 3991 (2005).

64. S. Bae, Y. K. Hong, J. Lee, J. Jalli, G. S. Abo, A. Lyle, B. C. Choi, and G. W. Donohoe, *IEEE Trans. Magn.* **45**, 4773 (2009).

65. M. Saidani and M. A. M. Gijs, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4496 (2004).

66. Bhatnagar PS, Daniel JP, Mahdjoubi K, Terret C. Experimental study on stacked triangular microstrip antennas. *Electronic letters*. 1985; 22:864-5.

67. Brockman FG, Dowling PH, Steneck WG. Dimensional Effects Resulting from a High Dielectric Constant Found in a Ferromagnetic Ferrite. *Physical Reviews*. 1950 ; 77:85-93.

68. Buell K, Mosallaei H, Sarabandi K. A Substrate for Small Patch Antennas Providing Tunable Miniaturization Factors. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*. 2006; 54:135-46.

69. Akashi T, Tsuji T, Onoda Y. Sintering of Ferrite Powder Prepared by a New Spray-Roasting Technique. In: Kuczynski GC, Hooton NA, Gibbon CF. editors. *Proceedings of International Conference on Sintering and Related Phenomena*. 1965 Jun 03-09 ; University of Notre Dame, USA: 1965. p. 747-58.

70. Burns RW. Early history of the proximity fuze (1937-40). *IEE Proceedings A - Science, Measurement and Technology*. 1993 ; 140 .224-36.

71. Byron EV. A new flush-mounted antenna element for phased array application. *Proceedings on Phased-Array Antenna Symposium*: 1970; Artech House, Dedham, MA, USA: 1970. p.187-92.

72. Bilotti F, Aluf A, Engheta N, Vegni L. Leaky-Wave Metamaterial Antennas: Conical and Pencil Beam Radiation. *The 2nd European Conference on Antennas and Propagation EuCAP*; 2007 Nov 11-16; EICC, Edinburgh, UK: IEEE; 2007. p. 1-5.

73. Brown A, Gong J, Kempel L, Volakis J. Patch antennas on ferromagnetic substrates. *Antennas and Propagation Society International Symposium*; 1999 Jul 11-16; Orlando, FL, USA: IEEE; 1999. p. 606-9.

74. M.K. Raju, *Magnetic, Electrical and Structural Properties of Ni-Cu-Zn Ferrites for MLCI Applications (thesis)*, Department of Physics, Andhra University, Visakhapatnam, Andhra Pradesh, India, 2013.

75. Byron EV. A new flush-mounted antenna element for phased array application. *Proceedings on Phased-Array Antenna Symposium*: 1970; Artech House, Dedham, MA, USA: 1970. p.187-92.

III. Nouvelle Ferrite de Zinc Nanométrique Co-dopée par les Terres Rares (Gd³⁺, Sm³⁺) : Étude Expérimentale et Théorique

III. 1. Introduction

Ces dernières années, la nanotechnologie s'est métamorphosée en une technologie mondiale, jouant un rôle crucial non seulement dans la science des matériaux, mais aussi dans plusieurs domaines tels que les télécommunications et les technologies de l'information, la microélectronique, l'électronique et autres. Les nanosciences se développent à un rythme extraordinairement rapide et des progrès rapides sont réalisés dans ce domaine. Avec l'avènement des nanosciences et des nanotechnologies, de nouveaux dispositifs apparaissent et, grâce aux nanotechnologies, des dispositifs obsolètes sont remplacés. La mécanique quantique ayant permis une compréhension vertigineuse des propriétés physiques et électroniques à l'échelle nanométrique, les physiciens prennent naturellement l'initiative d'exploiter ce tout nouveau domaine scientifique au profit de l'homme. Les physiciens prennent donc naturellement la tête de l'exploitation de ce tout nouveau domaine scientifique au profit du développement humain. Le magnétisme, ou plus particulièrement les matériaux nanomagnétiques, jouera certainement un rôle crucial dans la mise en œuvre de nouvelles applications plus sophistiquées utilisant les nanotechnologies [1]. Il faut noter qu'avec le magnétisme et les nanotechnologies, des dispositifs basés sur de nouvelles propriétés et fonctionnalités vont inéluctablement émerger. Les nano-ferrites ont été utilisées dans de nombreuses applications technologiques telles que les nano-antennes, les circuits radiofréquence, les noyaux de transformateurs et les têtes de lecture et d'écriture pour les enregistrements numériques à grande vitesse. Ainsi, une bonne maîtrise du formalisme théorique du rôle du magnétisme et des propriétés des matériaux magnétiques dans les systèmes et les dispositifs de télécommunications, est un grand défi pour l'avancement de la conception et des performances des dispositifs. Les ferrites ont été largement étudiées et appliquées dans les antennes [2-5], les circulateurs [6-8], les isolants [9-11] et les inducteurs [12-15].

En raison de leurs faibles pertes de puissance sur une large gamme de fréquences, les ferrites Zn-Mn constituent des matériaux de base avantageux pour les inducteurs et les transformateurs [16]. D'autres caractéristiques importantes des ferrites Zn-Mn à structure spinelle sont leur résistivité élevée, leurs faibles courants de Foucault et leurs pertes magnétiques et diélectriques [17]. Les pertes de puissance diélectrique et magnétique sont l'un des paramètres clés qui déterminent les performances et les applications des matériaux magnétiques. Cependant, la

principale cause qui influence les pertes de puissance diélectrique et magnétique est la contribution des pertes totales telles que les pertes de courant de Foucault, l'hystérésis et les autres pertes [18,19]. Les ferrites Zn-Ni sont les ferrites les plus performantes et les plus polyvalentes et ont été largement étudiées en raison de leurs nombreuses applications telles que les transducteurs, les filtres, les dispositifs de mémoire, les capteurs, les transformateurs, les bobines de charge, divers dispositifs électroniques et résonateurs, les applications et les dispositifs micro-ondes à haute fréquence [20,21]. Ces trois ferrites mixtes polyvalentes permettent un large éventail d'applications dans la gamme de fréquences allant des basses aux très hautes fréquences (hyperfréquences).

Il est intéressant de noter qu'avec le développement de la nanotechnologie et de la miniaturisation, la recherche et le développement se sont concentrés sur la nouvelle technologie d'antenne et les nouveaux substrats, la configuration adaptative du réseau, la structure dynamique, la performance durable, le faible coût et l'utilisation efficace de l'énergie, etc. La ferrite de zinc-manganèse $\text{Zn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ avec de faibles propriétés de perte (tangente de perte $\tan \delta < 0,003$) est utilisée comme substrat d'antenne pour introduire un nouveau substrat diélectrique pour le montage compact d'antenne 5G [22]. Étant donné que les nanoferrites Zn-Mg, Zn-Mn et $\text{MgSm}_x\text{Gd}_y\text{Fe}_{2-x-y}\text{O}_4$ [23] ont donné de très bons résultats pour la conception d'une antenne patch microruban, dans ce même sens, notre travail se concentrera sur $\text{ZnFe}_{1,98}\text{Gd}_{0,01}\text{Sm}_{0,01}\text{O}_4$.

Il est bien connu que les propriétés des nano-ferrites peuvent être facilement modifiées et optimisées en incorporant et en additionnant correctement des cations divalents ou trivalents dans la structure du spinelle. A notre connaissance et selon la littérature, aucune étude publiée n'est disponible sur la structure, la morphologie et les propriétés magnétiques de la ferrite de zinc co-dopée avec des ions Gd^{3+} et Sm^{3+} . Dans le présent travail, nous rapportons la synthèse de nanoparticules de $\text{ZnFe}_{1,98}\text{Gd}_{0,01}\text{Sm}_{0,01}\text{O}_4$. L'effet du dopage sur les propriétés structurales, morphologiques, de la solubilité et magnétiques est étudié en détail. En outre, des calculs de premiers principes ont été effectués sur le spinelle normal, le spinelle mixte et le spinelle co-dopé Sm-Gd de ZnFe_2O_4 afin de mieux comprendre l'effet du dopage de la structure spinelle avec des éléments de terres rares Sm et Gd de l'eau. En outre, des calculs de premiers principes ont été effectués sur le spinelle normal, le spinelle mixte et le spinelle codopé Sm-Gd de ZnFe_2O_4 afin de mieux comprendre l'effet du dopage de la structure spinelle avec des éléments de terres rares Sm et Gd dans une perspective théorique.

III. 2. Caractérisation

L'échantillon synthétisé a été caractérisé par DSC (NETZSC DSC 404) et analyse thermogravimétrique (TGA) (Q500-TA Instruments). Les analyses de diffraction des rayons X (XRD) ont été effectuées pour déterminer la nature de la phase. Les mesures ont été effectuées par un diffractomètre à rayons X (PANalytical, PW3050/60, XRD). Le paramètre du réseau et la taille des cristallites ont été calculés respectivement par la méthode d'affinement de Rietveld et la formule de Debye-Scherrer. Les spectres infrarouges à Transformée de Fourier (FTIR) des échantillons ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre ABB Bomem FTLA 2000-102. La Microscopie Electronique à Transmission (TEM) Tecnai G2 microscope a été utilisé pour déterminer la morphologie des particules. Les mesures magnétiques ont été déterminées par le système de mesure des propriétés magnétiques (Quantum Design MPMS-XL-7AC SQUID) pour étudier le comportement magnétique.

III. 3. Experimental and computational details

III. 3.1. Experimental details

Les nanoparticules $\text{ZnFe}_{1,98}\text{Sm}_{0,01}\text{Gd}_{0,01}\text{O}_4$ ont été préparées par la méthode de coprécipitation, qui a été proposée par Hssaini et al [24]. Tout d'abord, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98,0$ % pur, Sigma-Aldrich), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99,0$ % pur, Sigma-Aldrich), $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99,0$ % pur, Alfa Aesar) et $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99,0$ % pur, Alfa Aesar) ont été dissous stœchiométriquement dans de l'eau désionisée, le mélange entier a été agité avec un agitateur magnétique jusqu'à ce que tous les composés soient complètement dissous à une température de 60°C pendant 15 min. La solution préparée a été co-précipitée à un pH de 10,5 en utilisant une solution (3M) d'hydroxyde de sodium (NaOH) avec deux gouttes d'acide oléique. La solution obtenue est mélangée à 80°C pendant 1 h 15min puis on la laisse précipiter. La séparation des précipités des solutions a été faite par un papier micro-filtre et lavée plusieurs fois avec de l'eau désionisée et ensuite séchée dans un four à 100°C . La poudre obtenue a été calcinée à 700°C pendant 2 h.

III. 3.2. Détails de calcul

En utilisant la théorie de la fonction de la densité avec les potentiels d'onde augmentée du projecteur (PAW) tels qu'implémentés dans le package de théorie de la fonction de la densité à ondes planes Quantum Espresso [25], nous avons effectué des calculs pour l'optimisation structurale de tous les composés étudiés. Pour le traitement du potentiel de corrélation d'échange,

nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke Ernzerhof (GGA) [26]. Nous avons utilisé une maille k de Monkhorst-Pack $4 \times 4 \times 4$ pour la cellule unitaire et une coupure d'énergie de 612 eV [27].

La cellule unitaire contient 56 atomes, soit 8 molécules par cellule. Une cellule primitive de 56 atomes a été construite pour étudier les différents arrangements de spin magnétique du ZnFe_2O_4 de spinelle normal et mixte. En outre, une supercellule ($2 \times 1 \times 1$) de 112 atomes a été construite afin d'étudier les effets du dopage par les atomes Sm et Gd dans la structure spinelle mixte ZnFe_2O_4 , en substituant deux atomes de Fe octaédriques par Gd et Sm. L'unité de formule correspondante pour cette supercellule est $\text{ZnFe}_{1.875}(\text{SmGd})_{0.0625}\text{O}_4$. Les diagrammes schématiques des cellules unitaires normales et mixtes ainsi que de la supercellule construite ont été créés à l'aide du logiciel VESTA [28] en considérant la symétrie ponctuelle $3m$ à l'origine. En utilisant l'algorithme de Broyden-Fletcher Goldfarb-Shanno (BFGS) [29], nous avons permis aux positions atomiques, à la forme et au volume des cellules de tous les composés de se relaxer complètement jusqu'à ce que les forces soient inférieures à 1 mRy/bohr (Ry : Rydberg), et que la pression soit inférieure à 0,5 kbar.

En utilisant les paramètres de cellule obtenus et les positions atomiques de tous les composés, nous avons calculé leurs énergies totales, ainsi que leurs propriétés électroniques et magnétiques, en utilisant le paquet Wien2k [30]. L'interaction ion-électron a été décrite avec la méthode des ondes planes augmentées linéaires à potentiel complet (FP-LAPW). Pour le traitement du potentiel d'échange-corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA) [26]. Un paramètre U_{eff} ($U_{\text{eff}} = U - J$) a été attribué à Zn, Fe, Sm et Gd pour corriger l'erreur d'auto-interaction présente dans la GGA [31,32]. La valeur de U_{eff} pour Zn et Fe qui correspond le mieux à l'énergie de la bande interdite expérimentale pour le spinelle massif ZnFe_2O_4 s'est avérée être 4,5 eV. Avec ce paramètre, la bande interdite calculée pour le spinelle massif ZnFe_2O_4 était de 1,96 eV, correspondant à la valeur expérimentale de 1,9 eV pour le spinelle massif ZnFe_2O_4 [33].

Par conséquent, la valeur de $U_{\text{eff}} = 4,5$ eV pour les électrons 3d de Zn et Fe a été utilisée pour tous les calculs GGA + U. Les électrons 4f de Sm et Gd sont suffisamment localisés pour former des états multiplets de type atomique et l'utilisation de la méthode GGA + U est appropriée pour traiter ces électrons [34]. Par conséquent, une valeur de $U_{\text{eff}} = 1,5$ eV a été attribuée à ces électrons 4f. En effet, l'utilisation d'une valeur U_{eff} de 1,5 eV a donné lieu à une structure électronique précise pour l'anatase TiO_2 co-dopé avec Sm et Gd dans la littérature [35].

Les Muffin Tin Radii (MTR) ont été choisis pour que les sphères se touchent presque et pour minimiser l'espace interstitiel. La coupure d'onde plane a été définie par $R_{kmax} = 6,5$. La zone de Brillouin (ZB) a été échantillonnée avec au moins 2800 k-points/(nombre d'atomes dans la cellule) pour la cellule unitaire (56 atomes) de $ZnFe_2O_4$ et au moins 1600 k-points/(nombre d'atomes dans la cellule) pour la structure supercellulaire (112 atomes) de $ZnFe_2O_4$ codopé par Sm-Gd. Le seuil d'énergie entre les états de noyau et de valence a été fixé à 9,5 eV. Les critères de convergence pour l'énergie ont été choisis pour être 10⁻⁵ Ry. Tous les calculs ont été spinpolarisés en utilisant des configurations de spin multiples, qui sont détaillées dans la section des résultats et de la discussion.

III. 4. Résultats et discussion

III. 4.1. Analyse thermique

Pour étudier le processus de formation des nanopoudres de $ZnFe_{1.98}Sm_{0.01}Gd_{0.01}O_4$, des analyses TGA et DSC ont été utilisées pour déterminer le processus de décomposition des précurseurs et du surfactant. Les courbes TGA et DSC sont illustrées dans la figure 1. La figure 1 montre deux rampes de perte de masse autour de la plage de température (100-160° C), suivies d'une perte de masse prolongée de 180 à 560 °C due à la combustion des composants organiques résiduels et des nitrates. La première perte de poids de ~6% correspond à la perte des molécules d'eau adsorbées présentes dans les échantillons. La deuxième perte de poids de ~3,8%, est due principalement à la décomposition du groupe fonctionnel faiblement lié (-COOH) du tensioactif de l'acide oléique, et à laquelle correspond un fort pic endothermique observé à 200° C en DSC. La perte totale de poids correspond à 9,8 % du poids de départ. L'allure de la courbe TGA s'avère être linéaire de 560 à 700° C. Aucune perte de poids supplémentaire ne se produit après 700° C, ce qui reflète la formation de ferrite spinelle nanocristalline [36,37].

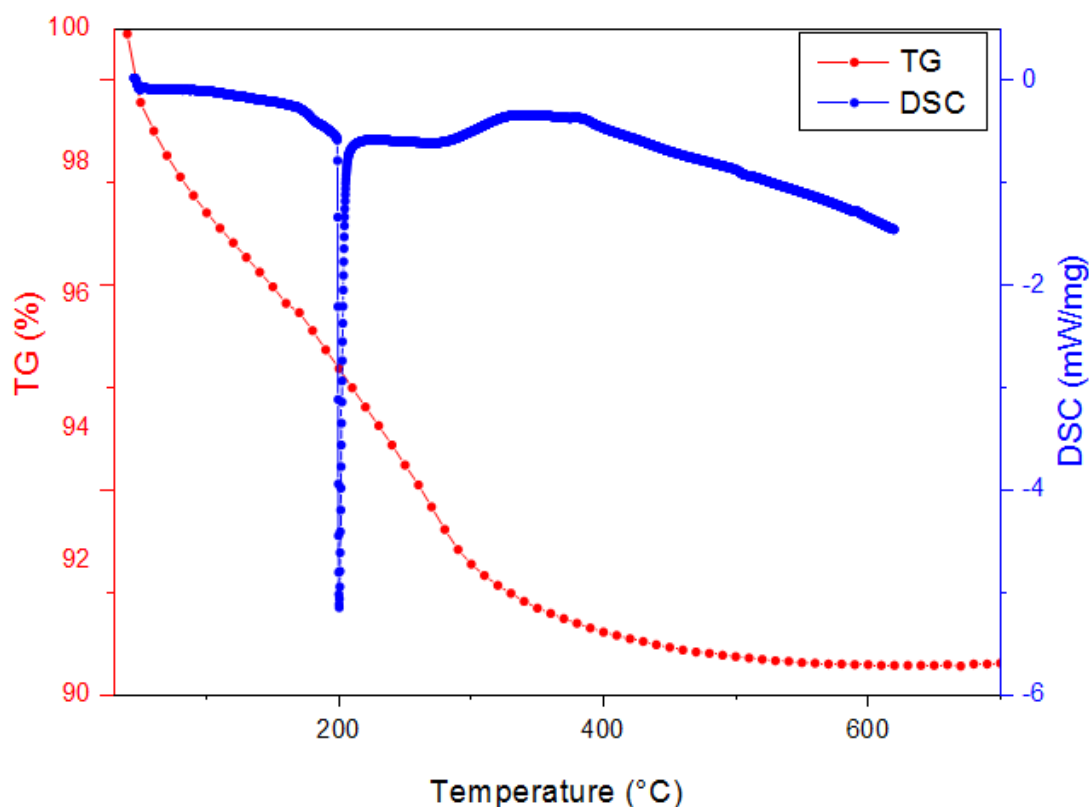


Figure. 1 Courbes TGA et DSC des précurseurs

III. 4. 2. Analyse Des Rayons X (DRX)

L'analyse structurale de l'échantillon préparé a été réalisée par la technique de la XRD sur poudre. La figure 2 montre les diagrammes obtenus. Tous les pics indexés confirment la formation d'une structure cubique spinelle normale monophasée avec le groupe spatial $Fd3m$. Il n'y a aucune trace d'impureté supplémentaire ou de phase secondaire dans les spectres XRD. Les plans réticulaires (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (620) et (533) correspondent aux pics de diffraction situés aux valeurs 2θ de $30,10^\circ$, $35,31^\circ$, $36,05^\circ$, $43,00^\circ$, $53,36^\circ$, $56,71^\circ$, $62,32^\circ$, $70,54^\circ$ et $73,68^\circ$ respectivement, ce qui correspond exactement aux données du COD data, fiche N° 96-900-6896, pour $ZnFe_2O_4$.

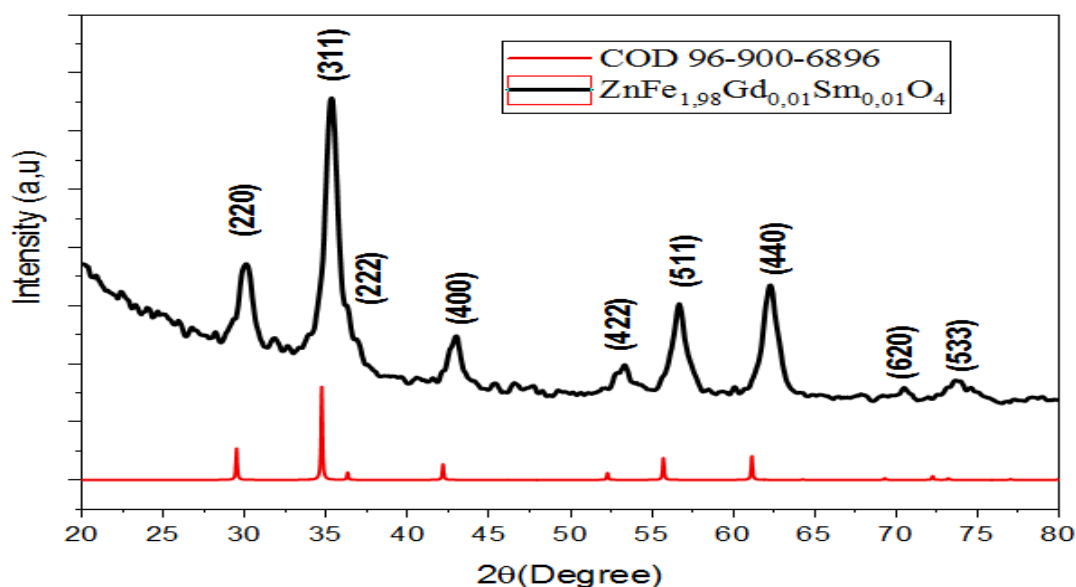


Figure. 2 Diagrammes XRD de $\text{ZnFe}_{1.98}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{O}_4$ calcinés à 700°C

Pour déterminer les paramètres structuraux détaillés, en utilisant le logiciel FullProf, un raffinement de Rietveld a été effectué sur les données XRD de l'échantillon comme le montre la Figure. 3. L'ajustement a été déterminé par la qualité du paramétrage ainsi que par les faibles valeurs des facteurs de fiabilité ($\chi^2 < 1$). Un très bon ajustement des paramètres est obtenu en ajustant les données expérimentales respectives. Tous les pics ont été indexés dans la structure spinelle ayant un groupe spatial $\text{Fd}3\text{m}$, ce qui indique le degré de précision des résultats. Le paramètre de réseau obtenu est $a = 8.434127 \text{ \AA}$ pour $\text{ZnFe}_{1.98}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{O}_4$ qui corrobore les résultats trouvés dans la littérature [38].

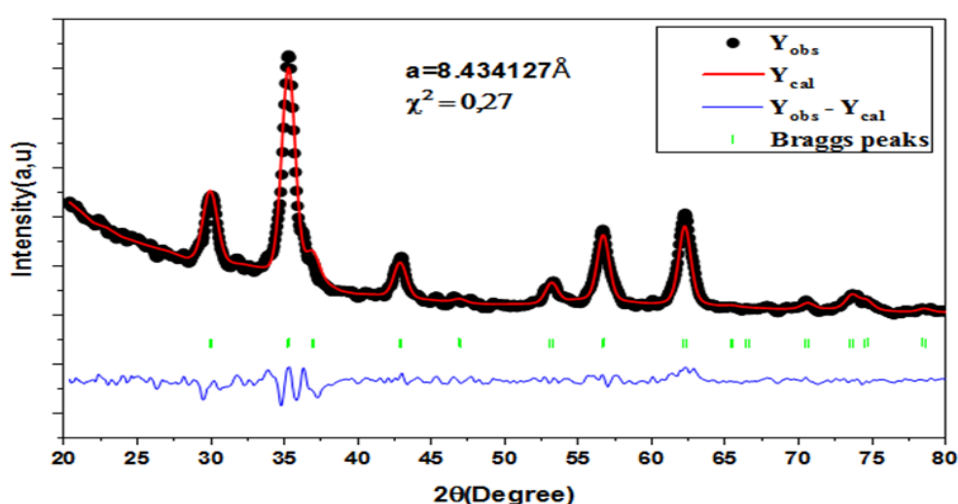


Fig. 3 Schéma XRD affiné par Rietveld pour l'échantillon $\text{ZnFe}_{1.98}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{O}_4$

L'incorporation d'éléments de terres rares dans un réseau spinelle peut provoquer une micro-déformation du réseau. Dans ce cas, la méthode de Williamson-Hall [39] a été utilisée pour estimer la taille moyenne des cristallites et la déformation du réseau. La taille moyenne des cristallites D_{W-H} et la déformation induite ont été calculée en utilisant l'équation de Williamson-Hall ;

$$\beta \cos(\theta) = \frac{k\lambda}{D_{W-H}} + 4\varepsilon \sin(\theta) \quad (1)$$

où k est une constante et ε est la déformation induite dans les échantillons. Comme le montre le tableau 1, la taille moyenne calculée des cristallites (D), des échantillons codopés avec des ions Gd^{3+} et Sm^{3+} est inférieure à celle du $ZnFe_2O_4$ non dopé synthétisé par Tatachuk et al. [40], ceci parce que plus d'énergie est nécessaire pour insérer les ions $RE = (Gd^{3+}, Sm^{3+})$, et parce que l'énergie de liaison fait partie de l'énergie interne. En effet, les ions RE^{3+} contiennent des structures stables de couches électroniques 4f qui sont soit vides, soit pleines, soit à moitié pleines.

Echantillon	Paramètre du réseau (Å)	D_{W-H} (nm)	ε	Densité théorique(g/cm ³)	$u(\bar{4}3m)$ (Å)
$ZnFe_{1.98}Sm_{0.01}Gd_{0.01}$	8.4341	5	-0.00247	5.3813	0.3780

Tableau 1 Paramètre de réseau (a), taille des cristallites D_{W-H} , densité de micro-déformation ε aux rayons X (ρ_{X-ray}) et paramètre de position de l'oxygène u pour les nanoparticules de $ZnFe_{1.98}Gd_{0.01}Sm_{0.01}O_4$

Par conséquent, les structures contenant des ions RE^{3+} présentent une grande stabilité thermique. $Zn^{2+}-O^{2-}$, $Fe^{3+}-O^{2-}$, $Sm^{3+}-O^{2-}$ et $Gd^{3+}-O^{2-}$ possèdent des énergies de dissociation des liaisons de 159 (kJ mol⁻¹), 390 (kJ mol⁻¹), 573 (kJ mol⁻¹) et 715 (kJ mol⁻¹), respectivement. Par conséquent, les ferrites de zinc co-dopées Gd^{3+} et Sm^{3+} présentent une plus grande stabilité thermique que les ferrites de zinc pures. Les échantillons de ferrites de zinc co-dopées Gd^{3+} et Sm^{3+} nécessitent donc plus d'énergie pour booster la croissance cristalline. Un comportement similaire pour d'autres dopants de terres rares a été rapporté dans la littérature [41,42].

La valeur de la micro-déformation ε est négative, indiquant la présence d'une compression dans le réseau [43]. Ceci peut être expliqué par l'existence d'une force d'interaction d'échange dans le système due à Gd^{3+} et Sm^{3+} avec des moments magnétiques de spin élevés. Plus de détails sont donnés dans la section résultats et discussion.

La densité théorique $\rho_{X\text{-ray}}$ du rayon est calculée à l'aide de l'équation (2) :

$$\rho_{X\text{-ray}} = \frac{8M}{Na^3} \quad (2)$$

Où M est la masse molaire de l'échantillon, N est le nombre d'Avogadro et a est le paramètre du réseau.

La valeur calculée de la densité des rayons X de $\text{ZnFe}_{1.98}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{O}_4$ (5,3813 g/cm³) est plus grande que celle des matériaux non dopés (5,3251 g/cm³) trouvée dans la littérature [44]. Ceci est lié à l'augmentation de la masse molaire de l'échantillon de par le dopage avec Gd^{3+} et Sm^{3+} .

De nombreuses études sur l'effet de la substitution d'un seul élément de terre rare (ER) et de métaux de transition sur les propriétés physiques et chimiques de la ferrite de zinc ont été publiées dans la littérature, introduisant d'importantes modifications structurales qui conduisent à des propriétés physiques intéressantes. Ces caractéristiques dépendent de la façon dont les cations sont distribués sur les sites A et B des ferrites spinelles et de leur état de valence [48-51]. Pour les ferrites de spinelle, la distribution cationique sur ces sites est cruciale pour l'évaluation de leurs propriétés électriques, morphologiques, chimiques et physiques. Selon la littérature, il a été rapporté que le ZnFe_2O_4 forme une structure spinelle normale [52], cependant, cette particularité disparaît aux dimensions nanométriques et est remplacée par une structure spinelle mixte [53]. La distribution cationique dans ZnFe_2O_4 devient $(\text{Zn}_{1-\delta}\text{Fe}_\delta)_A[\text{Zn}_\delta\text{Fe}_{2-\delta}]_B\text{O}_4$ où les parenthèses et les crochets désignent respectivement les sites cationiques tétraédriques (sites A) et octaédriques [sites B].

Sachant que nous travaillons à l'échelle nanométrique et que nous dopons avec des terres rares Sm et Gd dont les rayons ioniques sont plus grands que ceux de Zn et Fe, et tenant compte du résultat de Kolekar et al. [54], qui a montré que la probabilité que les éléments de terres rares occupent les sites tétraédriques peut être exclue, puisque ces sites sont trop petits pour être occupés par de grands ions de terres rares, la distribution cationique dans ce cas peut être écrite comme suit :

$$[\text{Zn}_{(1-\delta)}\text{Fe}_\delta]_A[\text{Zn}_\delta\text{Fe}_{(1.98-\delta)}(\text{SmGd})_{0.01}]_B \quad (3)$$

où "δ" est le degré d'inversion, qui reflète le pourcentage de Zn^{2+} et Fe^{3+} sur les sites A et B. Dans ce cas, nous avons utilisé la méthode proposée par Bertaut [55] pour déterminer la distribution des cations en utilisant la technique de diffraction des rayons X. Dans cette méthode, les rapports

d'intensité observés de quelques paires sont comparés selon l'expression suivante avec ceux des rapports d'intensité calculés [56] :

$$\frac{I_{hkl}^{Obs}}{I_{h'k'l'}^{Obs}} \propto \frac{I_{hkl}^{Cal}}{I_{h'k'l'}^{Cal}} \quad (4)$$

où I_{hkl}^{Obs} et I_{hkl}^{Cal} sont les intensités observées et calculées pour la réflexion (hkl), respectivement. Dans cette étude, nous avons pris les réflexions (2 2 0), (4 0 0) et (4 4 0) pour calculer le rapport d'intensité car les rapports d'intensité des plans I_{220} / I_{400} and I_{220}/I_{440} sont considérés comme sensibles pour la distribution des cations [57]. L'intensité des rayons X pour différents plans (I_{hkl}) pour l'échantillon de poudre est calculée en utilisant la formule suivante [58] :

$$I_{hkl} = |F|_{hkl}^2 P L_p \quad (5)$$

où L_p est le facteur de polarisation de Lorentz, P est le facteur de multiplicité et F est le facteur de structure. Le facteur L_p a été calculé en utilisant la relation suivante [54] :

$$L_p = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin^2(\theta) \cos(\theta)} \quad (6)$$

Un programme informatique a été utilisé pour calculer les différentes combinaisons possibles de cations. Les intensités des différents modèles ont été calculées pour toutes les combinaisons et sont comparées aux intensités expérimentales. En outre, la validité de la distribution des cations proposée peut être examinée en calculant la constante de réseau théorique à l'aide de la relation [60] :

$$a_{th} = \frac{8}{3\sqrt{3}} \left((r_A + R_o) + \sqrt{3}(r_B + R_o) \right) \quad (7)$$

où R_o est le rayon de l'ion oxygène ($R_o=1,32$), et r_A and r_B sont les rayons des sites tétraédriques et octaédriques, respectivement, qui peuvent être calculés à l'aide des relations suivantes :

$$r_A = (1 - \delta)r_{Zn^{2+}} + \delta r_{Fe^{3+}} \quad (8)$$

$$r_B = \frac{1}{2} (\delta r_{Zn^{2+}} + (1.97 - \delta)r_{Fe^{3+}} + 0.01(r_{Sm^{3+}} + r_{Gd^{3+}})) \quad (9)$$

où $r_{Fe^{3+}}$, $r_{Zn^{2+}}$, $r_{Gd^{3+}}$, $r_{Sm^{3+}}$ sont les rayons des ions Fe^{3+} , Zn^{2+} , Gd^{3+} , and Sm^{3+} , respectivement. Le paramètre de position de l'oxygène "u" est calculé par [55] :

$$u(43m) = \frac{(r_A + R_o)}{a_{exp}\sqrt{3}} + \frac{1}{4} \quad (10)$$

Ce paramètre est égal à la distance entre l'ion oxygène et la face du côté de la diagonale cubique du réseau. (l'origine est choisie à $\bar{4}3m$ sur un cation du site A).

Les valeurs théoriques de a_{th} , r_A , r_B and “u” ont été calculées sur la base de la distribution cationique proposée. Les valeurs de r_A , r_B and a_{th} sont comparables à celles trouvées dans la littérature comme le montre le **tableau 2**. Les distributions cationiques estimées pour l'échantillon montrent que la quantité de Zn^{2+} est augmentée au niveau du site octaédrique. Cela est dû au fait que lorsqu'une petite quantité de cations Gd^{3+} et Sm^{3+} remplace le cation Fe^{3+} dans les sites octaédriques, cela induit un réarrangement des cations entre les sites tétraédriques et octaédriques pour minimiser l'énergie libre du système [56].

Tableau 2 La distribution cationique du ferrite de zinc préparée par différentes méthodes trouvées dans la littérature.

	Site A	Site B	$a_{exp}(\text{\AA})$	$r_A(\text{\AA})$	$r_B(\text{\AA})$	$a_{th}(\text{\AA})$	Method	Ref
Co-precipitation	$Zn_{0.57}Fe_{0.43}$	$Zn_{0.43}Fe_{1.55}Sm_{0.01}Gd_{0.01}$	8.4341	0.7099	0.6878	8.2271	X-ray diffraction technique	Present work
Sol-gel	$Zn_{0.77}Fe_{0.23}$	$Zn_{0.23}Fe_{1.72}La_{0.05}$	8.465	0.7239	0.6870	8.2014	Rietveld refinement	[40]
	$Zn_{0.596}Fe_{0.395}$	$Zn_{0.404}Fe_{1.559}Gd_{0.046}$	8.478	0.7056	0.6933	8.2353	Rietveld refinement	[41]
Conventional solid state	$Zn_{0.89}Fe_{0.11}$	$Zn_{0.11}Fe_{1.89}$	8.44	0.7332	0.6738	8.2241	Mathematical model	[42]
The microwave assisted combustion	$Zn_{0.98}Fe_{0.02}$	$Fe_{1.88}Gd_{0.1}Zn_{0.02}$	8.4366	0.7386	0.6842	8.2615	Rietveld refinement	[43]

Par conséquent, une migration partielle des ions Fe^{3+} des sites octaédriques vers les sites tétraédriques accompagnée d'un transfert opposé d'un nombre équivalent d'ions Zn^{2+} des sites tétraédriques vers les sites octaédriques afin de relaxer la déformation des sites octaédriques. Le a_{exp} est plus grand que a_{th} en raison de l'hypothèse d'une cellule unitaire idéale de la structure spinelle dans laquelle les anions et les cations sont disposés en sphère rigide de manière parfaite [57].

La valeur de $u(\sqrt{43}m)$ est légèrement supérieure à celle du paramètre idéal de l'oxygène ($u_{ideal} = 0.375$), en raison de la déformation des cellules élémentaires, à la suite de laquelle les sites B et A se sont respectivement étendus et contractés, ce phénomène est la conséquence du co-dopage par Gd^{3+} et Sm^{3+} , qui ont de grands rayons. Par conséquent, les ions Fe^{3+} et les ions Zn^{2+} sont distribués entre les deux sites A et B.

III. 4. 3 Spectre de l'IRTF

Le spectre FTIR de l'échantillon de ferrite recuit a été mesuré dans la gamme de 2000-350 cm^{-1} . La Figure.4 montre les spectres FTIR de l'échantillon. Pour les ferrites spinelles, le spectre FTIR contient deux bandes d'absorption principales, correspondant aux vibrations intrinsèques des cations métalliques sur les sites A et B avec les liaisons oxygène [63], où la première bande est située à 408,87 cm^{-1} correspondant aux vibrations de la liaison M-O sur le site octaédrique, et la seconde bande est située à 563,17 cm^{-1} est attribuée à la vibration de la liaison M-O sur le site tétraédrique.

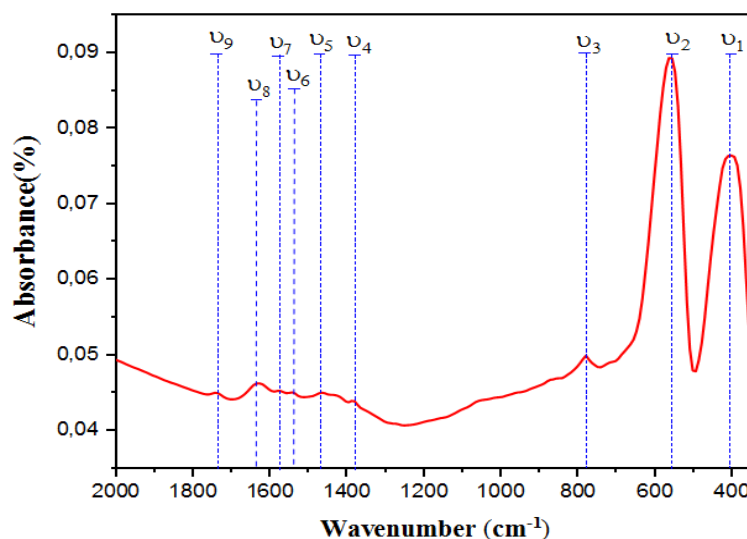


Figure. 4 Spectres FTIR de l'échantillon $ZnFe_{1.98}Gd_{0.01}Sm_{0.01}O_4$

La bande d'absorption située à 779,18 cm^{-1} et à 1138,09 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations d'étirement C-H et aux vibrations asymétriques des vibrations d'étirement C-O, tandis que les pics d'absorption dans la gamme de 1400 et 1650 cm^{-1} sont attribués aux vibrations de flexion C=C. Le pic d'absorption de la bande à 1735 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'étirement et de flexion C=O. Toutes les bandes dans la gamme de 700-1750 cm^{-1} indiquent la présence d'une petite quantité d'acide oléique dans l'échantillon [59] comme le montre le **tableau3**.

	Wave number (cm ⁻¹)	Group
ν_1	408.87	Stretching vibration of (M _{octa} -O)
ν_2	563.17	Stretching vibration of (M _{tetra} -O)
ν_3	779.18	Stretching vibration of C-H
ν_4	1138.09	Stretching vibration of C-O
ν_5	1465.7	Stretching vibration of C=C
ν_6	1542.9	
ν_7	1627.8	
ν_8	1735.8	Stretching vibration of C=O

Tableau 3 Attribution des bandes de vibration observées sur les spectres
ZnFe_{1.98}Gd_{0.01}Sm_{0.01}O₄ obtenu par co-précipitation.

D'après les spectres FTIR, les résultats ont également montré qu'une distorsion se produit dans les sites tétraédriques et octaédriques après le dopage avec Gd et Sm. La présence des deux pics caractéristiques, et l'absence de pics associés aux phases secondaires ou aux impuretés, sont des indications claires de la formation monophasée des ferrites co-dopées étudiées. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux déterminés par XRD, ce qui prouve l'obtention d'une phase pure où Gd³⁺ et Sm³⁺ sont totalement solubles.

III. 4. 4 Étude morphologique

Pour déterminer la taille des particules et la morphologie de l'échantillon, l'image TEM des nanoparticules de ZnFe_{1.98}Gd_{0.01}Sm_{0.01}O₄ déterminée est présentée sur la figure 5 (a). La taille moyenne des particules a été calculée par une analyse statistique en utilisant le logiciel Image J, qui révèle que les valeurs de la taille des particules se situent dans la gamme 16~24 nm, comme le montre la Figure. 5 (b), Les valeurs de la taille moyenne des particules sont en bon accord avec les valeurs déterminées à partir du spectre XRD. L'image TEM confirme que la forme des nanoparticules est sphérique et qu'elles sont agglomérées, ce qui peut être expliqué par l'existence d'interactions dipolaires magnétiques entre les nanoparticules. Ces agglomérats intensifient l'interaction magnétique. La taille fine des particules et le magnétisme important du ferrite de zinc substituée par des ions Gd³⁺ et Sm³⁺ conduisent à l'agglomération des nanoparticules ZnFe_{1.98}Gd_{0.01}Sm_{0.01}O₄.

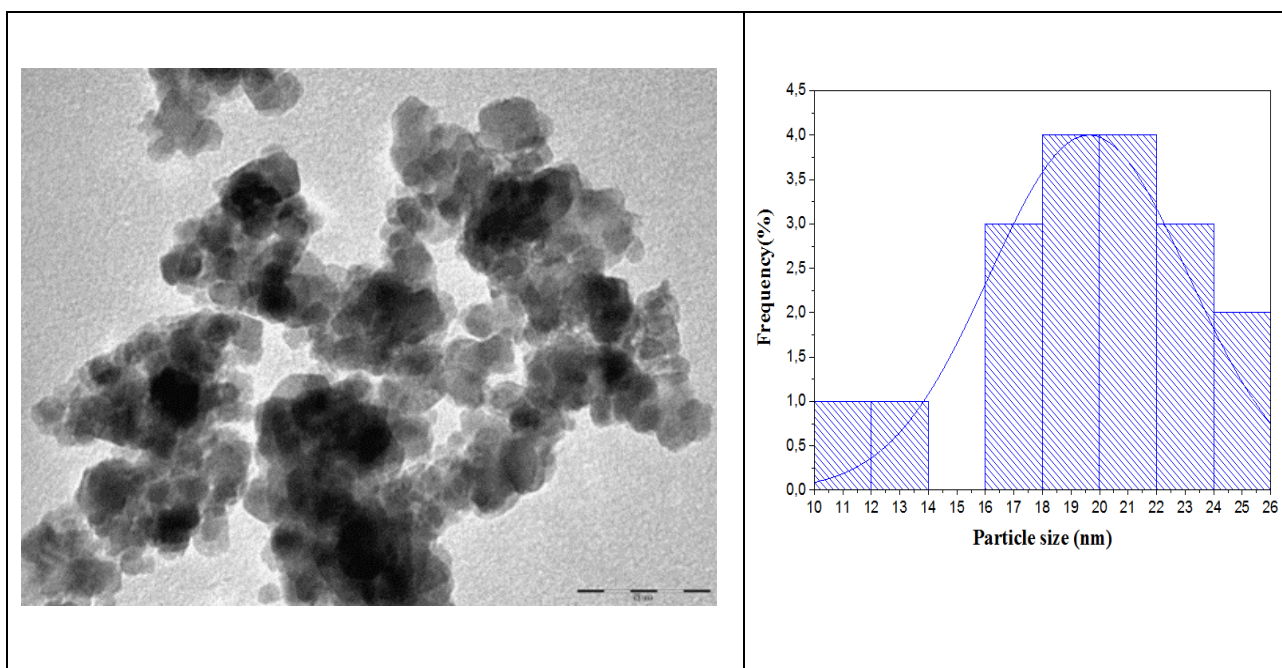


Figure. 5. Analyse TEM et distribution de la taille des nanoparticules de $\text{ZnFe}_{1.98}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{O}_4$.

III. 4. 5. Propriétés Magnétiques

Le système de mesure des propriétés magnétiques (MPMS) a été utilisé pour déterminer les propriétés magnétiques de l'échantillon synthétisé. La figure 6 illustre la mesure magnétique du cycle d'hystérésis aux différentes températures de 5K, 80K et 300K, avec un champ externe appliquée de ± 50 kOe. Nous avons utilisé les données présentées sur la Figure. 6 pour calculer l'aimantation à saturation (M_s), le champ coercitif (H_c), le rapport (M_r/M_s), le moment magnétique (n_B) et la constante d'anisotropie (K). Leurs valeurs sont présentées dans le tableau 4. Les valeurs de l'aimantation de saturation M_s sont déduites de l'extrapolation des courbes M en fonction de $1/H$ à $1/H \rightarrow 0$ [54].

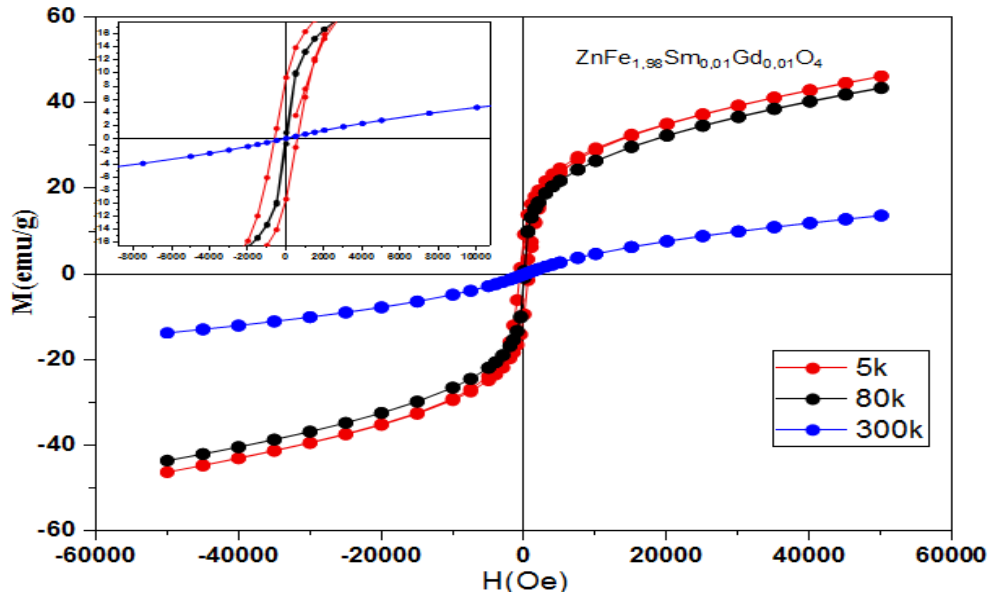


Fig. 6 cycles d'hystérésis de l'échantillon $\text{ZnFe}_{1.98}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_4$

	$M_s(\text{emu g}^{-1})$	$M_r(\text{emu g}^{-1})$	$H_c(\text{Oe})$	M_r/M_s	$n_B(\text{Obs})$ (μ_B)
300K	18.9905	0	0	0	0.8263
80K	53.2743	0	0	0	2.318
5K	57.6932	9.3378	624.8896	0.1618	2.510

Table 4 Valeurs de M_s , M_r , H_c , M_r/M_s and $n_B(\text{Obs})$ à partir de mesures magnétiques

La valeur de l'aimantation rémanente et la coercivité à la température ambiante et à 80K sont toutes deux nulles, ce qui est caractéristique d'un comportement superparamagnétique. A 5K un cycle d'hystérésis est observé, les valeurs de M_s , M_r et H_c augmentent, de plus M_s et H_c deviennent plus prononcés, ce qui prouve une transition vers un comportement ferrimagnétique, qui provient de la distribution cationique, générée par l'occupation de sites spécifiques et la distribution entre les sites octaédriques et tétraédriques et aussi de la taille des particules [60]. L'augmentation de la valeur de H_c à 5K peut être interprétée également par la non-compensation des interactions d'échange entre les trois sous-réseaux qui composent la structure, et donc le mécanisme de magnétisation rotationnelle est présent.

L'apparition du super-paramagnétisme à 80K et 300K indique que l'anisotropie magnétocristalline, qui est importante pour maintenir les ions magnétiques dans certaines directions, est très faible par rapport à l'énergie thermique. L'anisotropie magnétocristalline provient de Fe^{3+} , Gd^{3+} et Sm^{3+} et peut être insuffisante pour maintenir l'ordre magnétique dans certaines directions. La présence de super-paramagnétisme montre également que l'énergie thermique a pu dépasser la température de blocage, cette partie sera clairement plus élucidée dans la suite.

Le tableau 4 montre que l'aimantation à saturation diminue avec la baisse de la température de 300K à 80K et 5K. Ces trois valeurs sont supérieures à celles de la ferrite de zinc non dopée. Alors que, selon la littérature, pour certaines ferrites non dopées, une magnétisation de saturation plus faible a été observée comme le montre le tableau 5. Ceci peut être expliqué par le fait que de nombreux facteurs, dont la distribution cationique, le procédé de préparation et la taille des cristallites, ont un impact sur les propriétés magnétiques des nanoparticules de ferrite [61]. Il convient de noter que dans la littérature, il a été rapporté que les échantillons de ZnFe_2O_4 non dopés ayant une taille de cristallite comprise entre 4 et 12 nm présentent des valeurs de M_s comprises entre 1,5 et 2,8 emu /g sous le champ magnétique appliqué maximal (1T) [62].

	size	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	ref
Co-precipitation	11	18.99	--	Présent travail
		10.35	--	[63]
	37	2.60	--	[36]
	11	20.34	9.314	[64]
Sol gel		1.47	317	[65]
		0.48	186	[66]
hydrothermale	32	34.37	--	[67]
		54.64	52	[68]
hydrolyse en milieu polyol	6	37.0	--	[69]
Émulsion assistée par ultrasons	12	25	--	[70]

Tableau 5 Propriétés magnétiques de ZnFe_2O_4 préparées par différentes méthodes de synthèse à 300K.

Dans chaque cas, le spinelle de ferrite de zinc obtenu à partir de la même technique de préparation et de la même taille présente en moyenne des valeurs M_s comparables. D'après ces travaux, la méthode de synthèse peut influencer les propriétés chimiques et physiques de la ferrite de zinc. Par exemple, les ferrites de zinc pures obtenues par la méthode sol-gel ont des tailles de cristallites comprises entre 13 et 38 nm, avec des valeurs de M_s comprises entre 0,72 et 3,4 emu/g, à une valeur de champ magnétique appliqué de 0,8 T [65], et celles obtenues par la méthode de broyage à billes ont des tailles de cristallites comprises entre 11 et 14 nm, avec des valeurs de M_s comprises entre 10 et 7,5 emu/g à une valeur de champ magnétique appliqué de 0,7 T [71]. En outre, les ferrites de zinc obtenues par la méthode de coprécipitation présentent des tailles de cristallites comprises entre 11 et 37 nm avec des valeurs de M_s comprises entre 2,60 et 20,34 emu/g. L'aimantation à saturation varie étroitement avec la taille des particules, dont l'augmentation se manifeste par un déplacement réduit des parois des domaines dans le gamme multi-domaines. Cela suggère que l'augmentation de la valeur de M_s avec l'augmentation de la taille des particules est significativement corrélée aux effets de surface [72]. Lorsque la température augmente, la structure locale des particules change en termes de distribution cationique où la migration se produit entre le site tétraédrique et octaédrique du réseau spinelle. En effet, la migration partielle de Fe^{3+} des sites B vers A et inversement celle de Zn^{2+} des sites A vers B peut conduire à une diminution de l'aimantation conformément à la théorie du ferrimagnétisme de Neel. On note également que l'aimantation diminue malgré la présence des ions paramagnétiques Gd et Sm. Ceci peut être interprété comme suit :

Il est connu que les propriétés magnétiques des matériaux spinelles antiferromagnétiques sont dues à l'interaction antiferromagnétique entre les ions Fe^{3+} . Il est également connu que les ions Gd^{3+} et Sm^{3+} sont hautement paramagnétiques, ces ions diminuent les interactions d'échange entre Fe^{3+} - Fe^{3+} dans les deux sous-réseaux, à haute température. Ceci est dû à la substitution des ions Fe^{3+} par des ions paramagnétiques, provoquant la diminution de l'intensité des interactions de super-échange. L'interaction RE^{3+} - Fe^{3+} (couplage 4f-3d) et celle de RE^{3+} - RE^{3+} (couplage indirect de spin électronique 4f-5d-4f) sont présentes, mais elles sont faibles [73]. Dans la littérature, il a été rapporté que les électrons 4f des éléments RE restent en général très localisés [74-76], ce qui influence les angles et les distances de liaison.

Pour étudier l'effet des interactions d'échange dans notre échantillon, une analyse théorique a été réalisée. Il est connu que les interactions magnétiques varient en fonction des angles de liaison et inversement proportionnelles aux longueurs de liaison, pour ces raisons, les distances et les

angles, cation-cation et cation-anion, ont été déterminés en utilisant les formules présentées dans le tableau 6.

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

Tableau 6 Équations pour le calcul des distances cation-cation, des distances cation-anion et des angles de liaison [55].

Parameters	b(Å)	c(Å)	d(Å)	e(Å)	f(Å)	p(Å)	q(Å)	r(Å)	s(Å)	Ref.
ZnFe _{1.98} Sm _{0.01} Gd _{0.01} O ₄	2.9819	3.4965	3.6420	5.4781	5.1648	2.0258	1.6991	3.7707	3.6997	Present work
ZnFe ₂ O ₄	2.9663	3.4783	3.6329	5.4494	5.1378	2.0096	1.9687	3.7697	6.6837	[77]

Tableau 7 Les distances cation-anion (Me-O) et les distances cation-cation (Me-Me) calculées de l'échantillon de ZnFe_{1.98}Gd_{0.01}Sm_{0.01}O₄

D'après le tableau 7, on observe que les longueurs de liaison entre Me-O (r, q et s) et Me-Me (b à f) augmentent, tandis que q diminue lors du dopage avec Sm³⁺ et Gd³⁺. Une augmentation du rayon du site peut être prédite en raison de la substitution des petits ions Fe 3+ (0,067 nm) par les grands ions Sm³⁺ (0,096 nm) et Gd³⁺ (0,094 nm) dans les sites octaédriques. Les rayons ioniques de Gd³⁺ et Sm³⁺, qui sont grands pour le site tétraédrique, sont contraints

d'occuper les sites octaédriques.

Parameters	$\theta_1(^{\circ})$	$\theta_2(^{\circ})$	$\theta_3(^{\circ})$	$\theta_4(^{\circ})$	$\theta_5(^{\circ})$	Ref.
ZnFe _{1.98} Sm _{0.01} Gd _{0.01} O ₄	122.1374	139.9039	94.7761	126.3380	71.3114	Présent travail
ZnFe ₂ O ₄	122.25	140.38	94.57	126.29	71.62	[77]

Table 8 Tableau 8 Angle de liaison calculé de l'échantillon ZnFe_{1.98}Gd_{0.01}Sm_{0.01}O₄

Les valeurs calculées des angles de liaison sont listées dans le tableau 8. Il a été constaté que θ_1 , θ_2 et θ_5 diminuent tandis que θ_3 et θ_4 augmentent par rapport aux résultats trouvés dans la

littérature [77]. La diminution des angles de liaison (θ_1 , θ_2 et θ_5) et l'augmentation des angles de liaison (θ_3 , θ_4) indiquent respectivement un affaiblissement des interactions d'échange A-B et A-A et un renforcement des interactions d'échange B-B. L'étude des angles de liaison indique la dominance des interactions de super-échange A-B et d'échange B-B dans l'échantillon. Ceci est dû à l'insertion d'ions Gd^{3+} et Sm^{3+} sur les sites octaédriques, ce qui augmente la force de l'interaction d'échange B-B. On peut en déduire que les ions Fe^{3+} , Sm^{3+} et Gd^{3+} sur les sites B renforcent les interactions de super-échange B-B, ce qui conduit à l'amélioration des propriétés magnétiques. Cela peut également être attribué au fait que Gd^{3+} ($7 \mu_B$) et Sm^{3+} ($0,71 \mu_B$) ont un moment magnétique collectif plus important comparé à celui de Fe^{3+} ($5 \mu_B$) [78,79].

Pour mieux comprendre la corrélation des propriétés magnétiques avec les caractéristiques des nanoparticules, nous analysons la variation mesurée de l'aimantation en fonction de la température. La température de blocage T_B , qui reflète la transition de l'état superparamagnétique à l'état bloqué, est calculée à partir de la position du pic d'aimantation à champ nul refroidi (MZFC), dont la largeur donne des informations sur le degré de distribution de la taille des particules, puisque les températures de blocage sont étroitement associées à la variation de la taille des nanoparticules [80]. Il convient de noter que des informations sur le désordre de la structure des nanoparticules peuvent également être obtenues à partir de la température de convergence des courbes MZFC et MFC, c'est-à-dire la température d'irréversibilité (T_{irr}), et sa distance par rapport à T_B [81].

La figure 7 montre les courbes de magnétisation refroidie sous champ et refroidie à champ nul (MFC et MZFC) de $ZnFe_{1.98}Gd_{0.01}Sm_{0.01}O_4$, mesurées dans une plage de température de 4-300 K sous un champ appliqué de 100 Oe. Lorsque la température augmente dans la mesure MZFC, une augmentation de l'aimantation est observée jusqu'à une valeur maximale à une température critique spécifique $T_B = 55$ K, appelée température de blocage (T_B). Dans la région non bloquée (en-dessus de T_B), la MZFC diminue lorsque la température augmente, ce qui est caractéristique des matériaux superparamagnétiques [82]. De plus, les cycles d'hystérésis mesurés à 80 et 300 K, qui sont des températures supérieures à la température de blocage de 55 K, ne présentent pas d'hystérésis, ce qui prouve que nous sommes en présence d'un comportement superparamagnétique, alors qu'à 5 K le comportement est ferrimagnétique. Ces résultats sont en accord les uns avec les précédents.

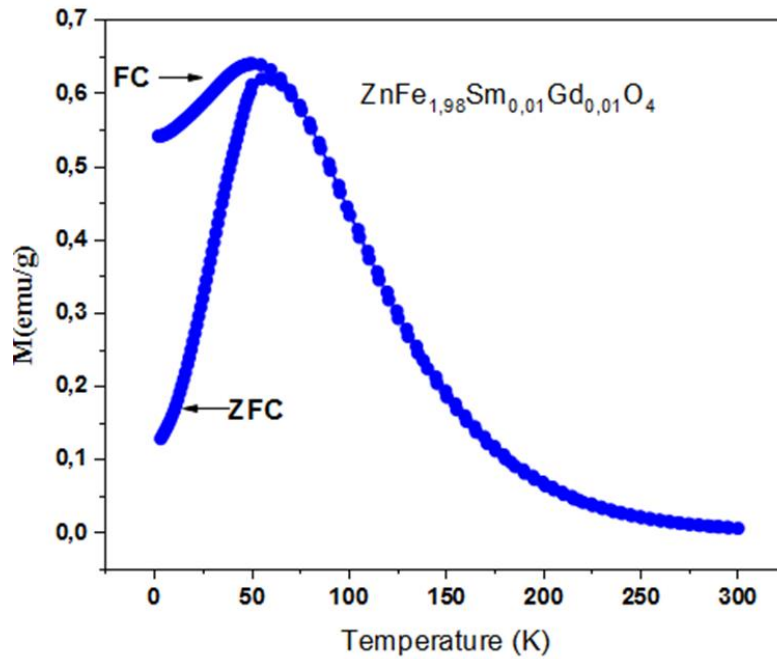


Fig. 7 Courbes de magnétisation refroidie par champ (FC) et refroidie à champ nul (ZFC) mesurées en fonction de la température avec un champ externe de 100 Oe

T_{irr} est par définition la température de divergence entre les courbes MZFC et MFC et est égale à la valeur de la température de blocage des plus grandes nanoparticules dans les matériaux superparamagnétiques [83,84]. Il ressort des courbes MZFC et MFC que l'échantillon étudié présente un comportement magnétique irréversible en dessous de T_{irr} . Les travaux de Klemens Rumpf et al. [84] ont été très significatifs, montrant que la réduction de la force du couplage magnétique entre les particules est causée par la diminution de la concentration de la solution de particules, provoquant un déplacement de T_B vers des valeurs plus faibles.

Le résultat le plus intéressant de ce travail est l'obtention de nanoferrites de zinc codopées Gd^{3+} et Sm^{3+} , ayant une température de blocage beaucoup plus élevée que celle de la ferrite de zinc pure, un résultat rarement obtenu dans d'autres travaux. Il faut noter que la température de blocage de la ferrite de zinc non dopée par une nouvelle méthode de synthèse utilisant une solution homogène non aqueuse en plusieurs étapes est $T_B = 6$ K [85]. En effet, peu de travaux ont été consacrés à l'effet du dopage par les terres rares sur la température de blocage, comme celui de M. Bini et al. pour $\text{ZnFe}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_4$ synthétisé par la méthode de combustion micro-ondes [81] qui a rapporté que $T_B = 32$ K. L'amélioration de T_B peut être liée à l'obtention d'un échantillon avec un haut degré d'inversion, conduisant à une plus grande anisotropie magnétique [86]. D'autre part, les moments magnétiques élevés et la forte anisotropie magnétocristalline à basse température sont

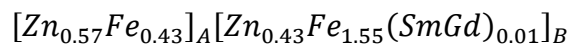
caractéristiques des éléments de terres rares (RE) en raison de la nature localisée des électrons 4f. En effet, le dopage avec de petites quantités d'éléments de terres rares (RE) peut améliorer les propriétés magnétiques, en particulier la valeur TB des nano-ferrites. Bien que les ions Gd³⁺ aient un moment angulaire orbital nul, il a été démontré qu'il contribue à l'anisotropie et la renforce [87]. Il convient de noter que la température de blocage augmente avec la taille des particules, elles expliquent que les grandes particules semblent être bloquées à des températures élevées par rapport aux petites particules. Pour les grandes particules, le grand volume provoque une augmentation de l'énergie d'anisotropie qui diminue d'un saut à travers la barrière d'énergie et donc le blocage est déplacé vers les hautes températures [88].

Le moment magnétique par unité de formule n_B de $\text{ZnFe}_{1.98}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{O}_4$ a été déterminé à partir des données expérimentales en utilisant l'équation suivante [83] :

$$n_B = \frac{M \times M_s}{5585} \quad (11)$$

Où M est la masse molaire de l'échantillon, M_s est la magnétisation de saturation. Les valeurs des moments magnétiques sont de 0,8263 μ_B à 300 K, 2,318 à 80 K et 2,510 μ_B à 5 K. Le moment magnétique n_B est proportionnel à l'aimantation de saturation (M_s), donc avec la diminution de M_s , la valeur du moment magnétique n_B diminue également.

La variation du moment magnétique n_B peut être expliquée selon la théorie de Néel. Le moment magnétique des ions Fe^{3+} , Zn^{2+} , Sm^{3+} et Gd^{3+} est respectivement de 5 μ_B , 0 μ_B , 0,71 μ_B et 7 μ_B . Selon le modèle de deux sous-réseau de la théorie de Néel [89], et en utilisant la distribution des cations :



Le moment magnétique théorique par unité de formule en μ_B , $n_B(\text{cal})$, est décrit comme suit :

$$n_B(\text{cal}) = M_B - M_A = 5.6 + \sum X_i \mu_{REi} = 5.6 + 0.01 \mu_{\text{Sm}^{3+}} + 0.01 \mu_{\text{Gd}^{3+}} \quad (12)$$

Le moment magnétique net, $n_B(\text{cal})$ a été calculé à l'aide de l'équation $n_B(\text{cal}) = M_B - M_A$ où M_A et M_B sont les magnétisations des sous-réseaux A et B, X_i est la concentration stœchiométrique de l'élément de terre rare RE_i ($\text{RE}_1 = \text{Gd}^{3+}$, $\text{RE}_2 = \text{Sm}^{3+}$), μ_{RE_i} est le moment magnétique de l'élément de terre rare. Comme le montre la formule, l'aimantation varie avec la concentration de dopage et les moments relatifs des éléments de terre rare, l'augmentation de leur concentration entraîne une augmentation de l'aimantation. Les valeurs calculées $n_B(\text{cal})$ est de

5,6771 μ_B à $T = 0$ K, on constate que cette valeur, calculée à $T = 0$ K, est comparable à celle déterminée expérimentalement $n_B(Ob) = 2,510 \mu_B$ à 5K (Tableau 5), donc la valeur théorique corrobore bien la valeur expérimentale qui justifie la distribution cationique déterminée.

Le rapport de quadrature $R = M_r/M_s$ déterminé pour les nanoparticules $ZnFe_{1.98}Gd_{0.01}Sm_{0.01}O_4$ à 5 K est de 0,1618, ce qui suggère que les particules ne sont principalement pas à l'état de monodomaine, même dans le cas de nanoparticules. Stoner et Wohlfarth [84] ont rapporté une valeur du rapport de $R = M_r/M_s = 0,5$ pour des particules orientées aléatoirement sans interaction qui subissent une rotation cohérente, tandis que pour $R < 0,5$ les particules interagissent via des interactions magnétostatiques. En outre, si R est inférieur à 0,50, le phénomène peut être attribué à des effets de désordre de spin de surface. Les particules sont plus petites et présentent alors une plus grande contribution de surface.

III. 4. 6 Étude DFT

Le matériau ferrite de zinc a fait l'objet de multiples travaux expérimentaux complétés par une étude *ab initio* [90,91,p.4]. À cet égard, nous effectuons des calculs de premiers principes sur le spinelle normal, le spinelle mixte et le spinelle codopé Sm-Gd $ZnFe_2O_4$, afin de déterminer la configuration de spin de l'état fondamental du spinelle $ZnFe_2O_4$ non dopé et dopé et de mieux comprendre, d'un point de vue théorique, l'effet du codopage Sm et Gd dans le spinelle $ZnFe_2O_4$ sur ses propriétés structurales, magnétiques et électroniques.

Dans les paragraphes suivants, nous étudions les propriétés structurales, magnétiques et électroniques de : (1) spinelle normal $ZnFe_2O_4$ (comme dans le matériau massif) ; (2) spinelle mixte (comme dans le nanomatériau) et (3) spinelle mixte codopé Sm^{3+} - Gd^{3+} (comme dans le matériau préparé). Les structures correspondantes peuvent être visualisées sur la figure 8.

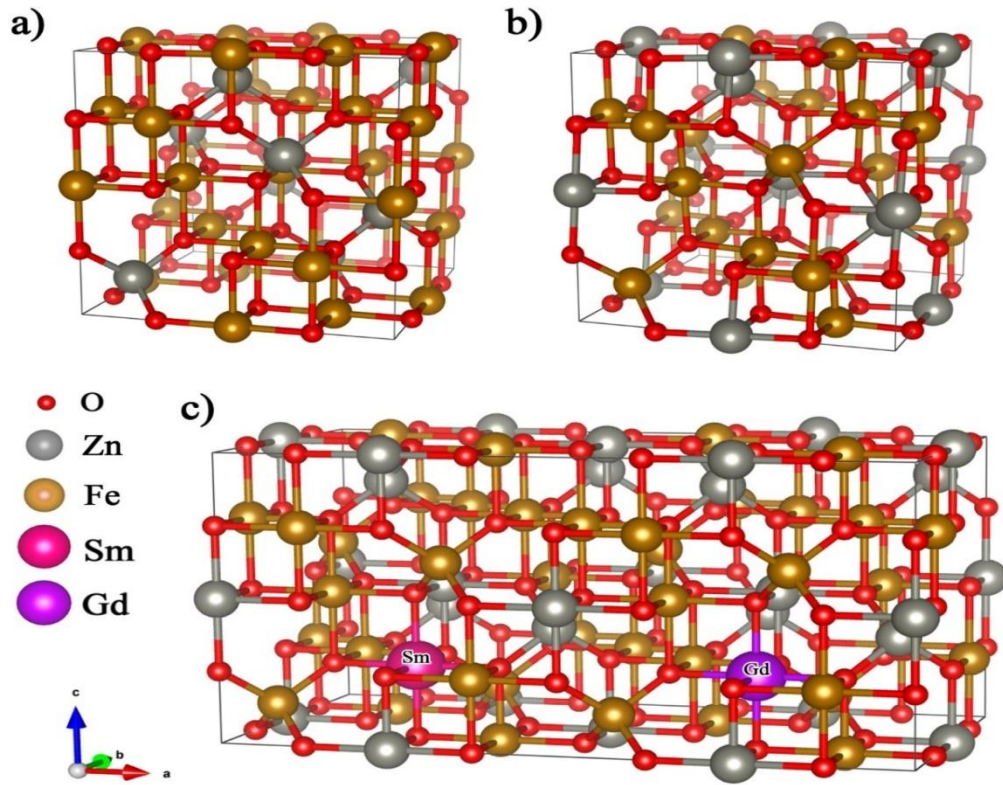


Fig. 8 Structures cristallines obtenues : a) cellule unitaire du spinelle normal pur ZnFe₂O₄ ; b) cellule unitaire du spinelle mixte pur ZnFe₂O₄ avec $\delta=0.5$; c) supercellule 2x1x1 du spinelle mixte codopé Sm-Gd ZnFe₂O₄. Cette figure a été obtenue en considérant la symétrie ponctuelle $\bar{3}m$ à l'origine.

III. 4. 6. 1 Structural and magnetic properties

a. Normal Spinel ZnFe₂O₄

Au meilleur de nos connaissances, la configuration de spin antiferromagnétique de ZnFe₂O₄ reste à déterminer expérimentalement. Néanmoins, une structure de spin complexe a été trouvée dans des échantillons propres, à savoir un ordre à courte portée observable à 10 TN [92]. De plus, de nombreuses études ab initio ont été réalisées pour évaluer l'arrangement de spin de l'état fondamental du ZnFe₂O₄ [91,p.4,93,94]. À cet égard, nous étudions diverses configurations de spin en comparant leurs énergies relatives. Ces cas incluent une configuration ferromagnétique et deux configurations antiferromagnétiques (AF Config. 1 et AF Config. 2), qui sont représentées dans la Fig. 9. Des couleurs différentes impliquent des spins opposés pour les ions Fe. Pour des raisons de commodité, nous considérons que les sphères rouges et dorées correspondent respectivement au spin up et au spin down de Fe.

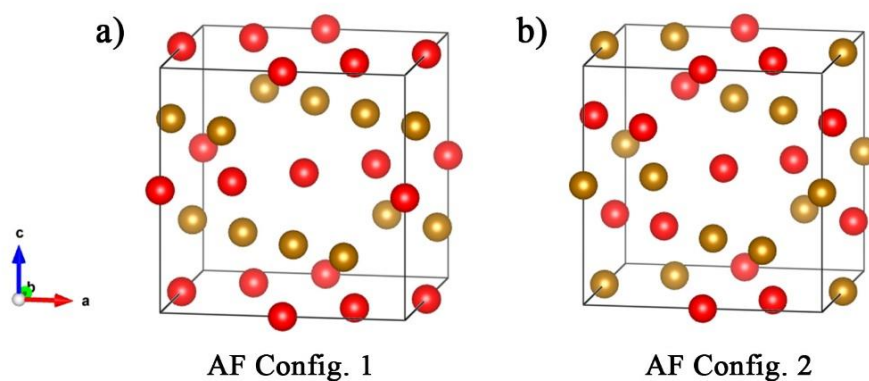


Fig. 9. Diagrammes schématiques des configurations de spin des ions Fe dans la cellule, deux ions Fe de couleur différente reflètent des spins opposés ; a) AF Config. 1 : couches xy ; b) AF Config. 2 : couples de spins parallèles. Les images ont été obtenues à l'aide du logiciel VESTA avec une symétrie ponctuelle de $\bar{3}m$ à l'origine.

Les calculs d'énergie sont effectués sur plusieurs cas avec différentes configurations de spin pour déterminer la configuration magnétique la plus stable. Parmi les trois cas figurant dans le tableau 9, la configuration la plus stable est AF Config. 2 qui se présente sous la forme de couples alternés de spins parallèles dans la même couche de Fe dans le plan xy. Le même résultat a été trouvé par Quintero et al. [94] à partir de calculs ab initio.

Configuration de spin	Énergie totale (Ry/f.u)	Énergie relative (Ry/f.u)	Énergie relative (meV/f.u)
Ferromagnétique	-9285.508401	0	0
AF Config. 1	-9285.525319	-0.0169	-230.19
AF Config. 2	-9285.527536	-0.01913	-260.35

Tableau 9 Energies calculées des cas avec différentes configurations de spin : Ferromagnétique, AF Config. 1 et AF Config. 2 (AF : Antiferromagnétique ; f.u : unité de formule).

La structure relaxée utilisant la configuration de spin AF Config. 2 donne une valeur de paramètre de réseau de $a = 8,4862 \text{ \AA}$ et une valeur de paramètre de position de l'oxygène de $u = 0,3857$, ce qui correspond aux valeurs expérimentales du spinelle massif de $a = 8,4599 \text{ \AA}$ et $u = 0,3845$. Les deux paramètres calculés ont une petite déviation de 0,3% (Tableau 10). En revanche, Singh et al. [90] ont calculé une valeur de $a = 8,535 \text{ \AA}$ avec $u = 0,3845$, en utilisant la méthode GGA. La déviation correspondante est de 0,9 %.

b. Mixed Spinel ZnFe₂O₄

Comme nous l'avons déjà mentionné, le spinelle massif est dans la plupart des cas associé à un arrangement normal du spinelle dans la littérature. Cependant, lorsque la taille du cristal de ferrite est réduite à l'échelle nanométrique, l'arrangement de Zn et Fe dans les sites tétraédriques et octaédriques change, donnant lieu à un spinelle mixte ou inversé [49,91,95]. La distribution cationique dans ZnFe₂O₄ peut être décrite à l'aide de la formule chimique $[Zn_{(1-\delta)}Fe_{\delta}]_A[Zn_{\delta}Fe_{(2-\delta)}]_BO_4$, où " δ " est le degré d'inversion. Il a été montré que " δ " dépend des conditions de synthèse [94], et puisque la configuration de spin du spinelle ZnFe₂O₄ dépend significativement de la distribution cationique (c'est-à-dire " δ "), ses propriétés électroniques et magnétiques peuvent être ajustées en sélectionnant la méthode de fabrication [96-98]. La valeur optimisée du degré d'inversion pour l'échantillon codopé s'est avérée être $\delta=0,43$ à partir du présent travail. Par conséquent, nous avons utilisé une valeur proche de $\delta=0,5$ dans les calculs du ZnFe₂O₄ mixte, donnant lieu à l'unité de formule suivante : $[Zn_{0.5}Fe_{0.5}]_A[Zn_{0.5}Fe_{1.5}]_BO_4$, et sa formule correspondante par cellule : $[Zn_4Fe_4]_A[Zn_4Fe_{12}]_BO_4$.

Pour évaluer l'arrangement de spin local des atomes de Fe dans la structure étudiée, nous avons effectué des calculs en considérant plusieurs configurations de spin, y compris une configuration ferromagnétique et cinq autres arrangements de spin antiferromagnétiques et ferrimagnétiques. Pour ce faire nous cherchons à déterminer quelle configuration minimise l'énergie du système et en même temps donne lieu à des propriétés qui corroborent le mieux les données expérimentales.

Les diagrammes schématiques des configurations de spin étudiées (M1-M5) sont présentés sur la figure 10, qui sont établis à partir d'une cellule primitive de 56 atomes. Pour mieux décrire ces configurations de spin, considérons que la cellule unitaire est constituée de quatre couches de Fe dans le plan xy, numérotées de bas en haut. Les configurations M1 et M2 (Fig. 10 (a,b)) sont dérivées de la configuration de spin la plus stable (AF Config. 2) du spinelle normal, où chacun des quatre ions Zn du site A remplace un ion Fe de spin up et un ion Fe de spin down dans chacune des première et troisième couches de Fe, c'est-à-dire dans chaque couche non consécutive. La différence entre M1 et M2 est que dans la configuration M1, les quatre ions Fe déplacés vers le site A ont un spin up alors que dans la configuration M2, les deux ions Fe de chaque couche ont des spins opposés. La configuration M3 (Fig. 10 (c)) consiste en un arrangement ferrimagnétique où les ions Fe du site A et du site B ont des spins opposés. Dans les configurations M4 et M5 (Fig. 10 (d,e)), la configuration AF Config. 2 est également adoptée, cependant, les quatre ions Zn remplacent maintenant un ion Fe à spin up de chacune des quatre couches successives. Les quatre

ions Fe du site A ont un spin up dans la configuration M4 et un spin down dans la configuration M5.

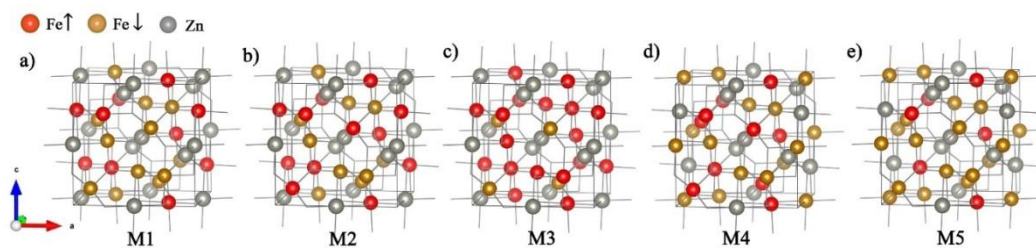


Fig. 10 Diagrammes schématiques des configurations de spin étudiées (M1-M5) du spinelle mixte ZnFe_2O_4 où les sphères rouges et dorées représentent les ions Fe à spin up et à spin down respectivement, tandis que les sphères grises et rouges représentent les ions Zn et O. Les images ont été rendues en utilisant le logiciel VESTA avec une symétrie ponctuelle de $\bar{3}m$ à l'origine.

La structure du spinelle mixte $[\text{Zn}_4\text{Fe}_4]_A[\text{Zn}_4\text{Fe}_{12}]_B\text{O}_4$ a été relaxée en considérant ces cinq arrangements de spin (M1-M5) et les paramètres de réseau et de position de l'oxygène résultants sont résumés dans le tableau 11. Les configurations M3 donnent lieu à des valeurs du paramètre de réseau les plus proches de la valeur expérimentale, avec un très faible écart de 0,09% indiquant que l'arrangement ferrimagnétique est plus susceptible d'être l'arrangement de spin réel pour le spinelle mixte avec une valeur de " δ " proche de 0,5.

Structure	Spin config.	a (Å)	Error (%)	u($\bar{4}3m$)	V (Å ³)
spinelles Normale $ZnFe_2O_4$	<i>ab initio</i> [90]	8.5350	0.89	0.3845	621.74
	AF Config. 2	8.4862	0.31	0.3857	611.14
	Exp. [92]	8.4599	---	0.3845	605.47
Spinelle mixte $[Zn_{0.5}Fe_{0.5}]_A[Zn_{0.5}Fe_{1.5}]_BO_4$	M1	8.4825	0.38	0.3783	610.34
	M2	8.4818	0.38	0.3753	610.2
	M3	8.4579	0.09	0.3762	605.04
	M4	8.4759	0.31	0.3802	608.9
	M5	8.4927	0.51	0.3820	612.54
	Exp. ($\delta=0.55$) [99]	8.450	---	---	603.35
Sm-Gd co-dopé	M3	8.4149	0.23	0.3806	595.86
	Exp. (présent travail)	8.4341	---	0.3780	599.95

Tableau 10 Le paramètre de réseau "a" calculé, le paramètre de position de l'oxygène "u($\bar{4}3m$)" et le volume du réseau "V" de $ZnFe_2O_4$ en considérant les configurations étudiées, comparés aux valeurs *ab initio* et expérimentales du présent travail et de la littérature.

Après avoir relaxé les structures avec les configurations de spin étudiées, nous avons calculé leurs énergies totales correspondantes en utilisant les méthodes GGA et GGA+U, et les résultats se trouvent sur le tableau 11. On peut voir que la configuration M4 a la valeur la plus basse de l'énergie totale, suivie par la configuration M3 dans les deux méthodes. La différence d'énergie entre les configurations M3 et M4 est de 6,79 et 33,76 meV, comme obtenu par les méthodes GGA et GGA+U, respectivement. Ces valeurs sont très faibles car elles sont comparables à l'énergie thermique à température ambiante. Pourtant, comme on peut le voir dans le tableau 10, la structure relaxée avec la configuration M3 est la structure la plus proche de celle de l'échantillon de spinelle mixte de l'expérience avec une valeur de degré d'inversion de $\delta=0,55$. Dans une étude [100], il a été montré que lorsque le degré d'inversion de $ZnFe_2O_4$ est de 0,2 et plus élevé, l'occurrence de l'ordre antiferromagnétique à longue portée diminue en faveur d'un ordre ferrimagnétique, ce qui est cohérent avec la configuration M3. Nous concluons que la configuration M3 est l'arrangement de spin d'état fondamental le plus probable pour le spinelle mixte $[Zn_{0.5}Fe_{0.5}]_A[Zn_{0.5}Fe_{1.5}]_BO_4$. Par conséquent, nous adoptons la configuration M3 comme arrangement de spin pour les calculs du spinelle $ZnFe_2O_4$ codopé par Sm-Gd dans le sous paragraphe suivant, ainsi qu'une valeur de degré d'inversion de $\delta=0,5$.

Le moment magnétique total ainsi que les moments magnétiques de spin de Fe_A , Fe_B (Fe dans les sites A et B respectivement) Sm et Gd calculés à l'aide de la méthode GGA+U pour les configurations de spin étudiées figurent sur le tableau 12. Le moment magnétique total pour la

configuration M3 est calculé pour être de $5 \mu_B/\text{f.u.}$, ce qui est égal à la valeur théorique du modèle à deux sous-réseaux de la théorie de Neel. Les moments magnétiques de spin des ions Fe dans les sites A et B sont respectivement de -4 et $4,11 \mu_B$, ce qui est caractéristique des ions Fe^{3+} . De plus, ces valeurs sont proches de la valeur expérimentale de $4,2 \mu_B$ [92]. Le moment magnétique de spin calculé d'un atome dépend de sa valeur RMT (Radius Muffin Tin), et puisque le RMT de Fe_A est plus petit que celui de Fe_B , la valeur du moment de Fe_A est inférieure à celle de Fe_B .

Methode	Spin config.	Énergie totale (Ry/cell)	Énergie totale (Ry/f.u.)	Énergie relative (Ry/f.u.)	Énergie relative (meV/f.u.)
GGA	Ferro	-74283.77336	-9285.47167	0.0000	0.000
	M1	-74284.12491	-9285.515613	-0.0439	-597.90
	M2	-74284.17558	-9285.521947	-0.0503	-684.08
	M3	-74284.20218	-9285.525272	-0.0536	-729.32
	M4	-74284.20617	-9285.525772	-0.0541	-736.11
	M5	-74284.05959	-9285.507449	-0.0358	-486.81
GGA+U	Ferro	-74281.04835	-9285.131044	0.0000	0.000
	M1	-74281.01522	-9285.126902	0.0041	56.36
	M2	-74281.18812	-9285.148515	-0.0175	-237.71
	M3	-74281.19608	-9285.14951	-0.0185	-251.25
	M4	-74281.21593	-9285.151991	-0.0209	-285.01
	M5	-74281.15629	-9285.144536	-0.0135	-183.57

Tableau 11 Les énergies totales calculées en Ry/cellule et en Ry/f.u. et les énergies relatives au cas ferromagnétique en Ry/f.u. et en meV/f.u. à partir des calculs GGA et GGA+U considérant les configurations étudiées.

Spin config.	$M_{\text{tot}} (\mu_B/\text{cell})$	$M_{\text{tot}} (\mu_B/\text{f.u.})$	$M_{\text{tot}} (\text{emu/g})$	Moments magnétiques de spin (μ_B)			
				Fe_A	Fe_B	Sm	Gd
M1	12	1.50	34.75	-4.05	4.13	---	---
M2	0	0.00	0.00	-4.05	4.12	---	---
M3	40	5.00	115.83	-3.99	4.11	---	---
M4	0	0.00	0.00	4.04	4.13	---	---
M5	40.01	5.00	115.86	-4.08	4.12	---	---
Sm-Gd co-doped	82	5.125	112.99	-4.08	4.21	4.97	6.86

Tableau 12 Les moments magnétiques totaux calculés (en valeur absolue) M_{tot} en $\mu_B/\text{cellule}$, en $\mu_B/\text{f.u.}$ et en emu/g, les moments magnétiques de spin pour les ions Fe dans le site A et le site B et pour Sm et Gd dans la structure co-dopée, pour les configurations de spin étudiées en utilisant la méthode GGA+U.

c. ZnFe_2O_4 spinelle codopé par Sm-Gd.

Pour étudier les effets du codopage Sm et Gd sur les propriétés de ZnFe_2O_4 , nous avons établi une supercellule $2 \times 1 \times 1$ contenant 112 atomes en remplaçant deux atomes Fe du site B par des atomes Sm et Gd. En effet, il a été montré précédemment dans le texte que les ions Sm et Gd sont plus susceptibles d'occuper les sites octaédriques en raison de leurs grands rayons ioniques. Par conséquent, la substitution des atomes de Fe coordonnés de manière octaédrique a été choisie. De plus, nous avons considéré la configuration M3 et $\delta=0.5$, comme justifié précédemment.

Après la relaxation complète de la structure, nous avons obtenu une valeur de paramètre de réseau de 8,4149 Å, qui est inférieure au paramètre de réseau calculé du spinelle mixte non dopé ($a=8,4579\text{Å}$). Cela correspond très bien à l'expérience car cette tendance est également observée expérimentalement. En effet, à partir du présent travail expérimental, on constate que le paramètre de maille "a" de la structure diminue lors du dopage avec les éléments Sm et Gd. La compression du réseau est liée aux forces d'interaction d'échange en raison des moments magnétiques de spin importants des ions Sm^{3+} et Gd^{3+} et par le fait que la ferrite de zinc dopée présente une plus grande stabilité thermique que le ferrite primitif. Il est à noter que cette diminution de la valeur du paramètre de réseau lors du dopage est plus prononcée que celle observée dans les présents résultats expérimentaux. Ceci est dû à l'utilisation d'une plus grande fraction molaire de dopage Sm-Gd pour les calculs par rapport à celle utilisée dans l'échantillon expérimental de ferrite de zinc dopé. D'après le tableau 12, les valeurs des moments magnétiques calculés de Sm et Gd sont respectivement de 4,97 et 6,86 μ_B , qui sont caractéristiques des ions Sm^{3+} et Gd^{3+} , confirmant les états de charge des atomes de dopage. En outre, le moment magnétique total calculé de la structure codopée est de 5,125 $\mu_B/\text{f.u.}$ (Tableau 12), qui est presque similaire à la valeur théorique de 5,677 $\mu_B/\text{f.u.}$ calculée selon le modèle de la théorie de Neel, qui correspond à l'arrangement de spin ferrimagnétique de la configuration M3. Elle est également comparable à la valeur expérimentale de l'aimantation à saturation de 2,51 $\mu_B/\text{f.u.}$ à 5K. Puisque les propriétés structurales et magnétiques calculées corroborent les propriétés observées de l'échantillon considéré, il est conclu que l'échantillon codopé est plus susceptible d'adopter un arrangement de spin ferrimagnétique avec un degré d'inversion proche de 0,5.

Pour évaluer l'énergétique du codopage Sm et Gd en première approximation, nous calculons E_{sub} qui est l'énergie de substitution correspondant à la substitution de deux atomes de Fe par des atomes de Sm et Gd. E_{sub} est calculé à partir de l'équation (13) :

$$E_{sub} = E_{Sm-Gd:ZFO} + 2E_{Fe} - E_{ZFO} - E_{Sm} - E_{Gd} \quad (13)$$

Où $E_{Sm-Gd:ZFO}$ est l'énergie totale calculée par supercellule (112 atomes, soit 16 unités de formule) de la structure $[Zn_8Fe_8]_A[Zn_8Fe_{22}SmGd]_BO_{64}$, tandis que E_{ZFO} est l'énergie totale par 16 unités de formule du spinelle mixte pur $[Zn_8Fe_8]_A[Zn_8Fe_{24}]_BO_{64}$. E_{Gd} , E_{Sm} et E_{Fe} sont respectivement l'énergie totale par atome pour Gd, Sm et Fe dans leur structure cristalline la plus stable. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 13. L'énergie de substitution a une valeur négative, ce qui indique que le dopage Sm-Gd de la ferrite de zinc est favorable d'un point de vue énergétique.

Structure	E(Ry/16 f.u.)	E(Ry/atom)	E _{sub} (eV/16 f.u.)	E _{sub} (meV/f.u.)
Sm	---	-20869.53218	---	---
Gd	---	-22561.09076	---	---
Fe	---	-2545.607768	---	---
$[Zn_8Fe_8]_A[Zn_8Fe_{24}]_BO_{64}$	-148562.39216	---	---	---
$[Zn_8Fe_8]_A[Zn_8Fe_{22}SmGd]_BO_{64}$	-186902.29450	---	-6.734	-420.9

Tableau 13 L'énergie totale calculée E en unités de Rydberg par atome et par 16 unités de formule de Fe, Sm, Gd, Fe, Sm, Gd, $[Zn_8Fe_8]_A[Zn_8Fe_{24}]_BO_{64}$ et $[Zn_8Fe_8]_A[Zn_8Fe_{22}SmGd]_BO_{64}$, ainsi que l'énergie de substitution E_{sub} en eV par 16 f. u. et en meV par f.u.

III. 4. 6. 2 Structure électronique

La structure électronique du spinelle normal $ZnFe_2O_4$ est calculée avec la méthode GGA+U (U = 4,5 eV) en considérant la configuration AF. 2 de la section précédente (voir Fig. 9 (b)) et les résultats sont représentés sur la Fig. 11. L'énergie de Fermi est fixée à 0 eV. La structure électronique a un comportement isolant, avec une valeur de 1,96 eV pour la bande interdite. Cette valeur correspond à la valeur expérimentale de 1,9 eV pour le $ZnFe_2O_4$ massif [31]. La densité partielle d'états du Fe révèle la présence d'un fractionnement du champ cristallin de la bande Fe-3d. En effet, en raison de la coordination octaédrique avec les atomes de O, les états Fe-d sont divisés en états t_{2g} et e_g. De plus, les bandes de spin majoritaires occupées du Fe sont situées en dessous de l'énergie de Fermi, tandis que les bandes de spin minoritaires se trouvent au-dessus de l'énergie de Fermi. Les états O-p s'étendent au-delà de l'énergie de Fermi alors qu'ils sont les plus présents entre -6 eV et -1 eV (par rapport à l'énergie de Fermi), ce qui reflète une forte hybridation Fe-d/O-p. Les bandes Zn sont symétriques et sont caractéristiques de l'ion Zn^{2+} diamagnétique de configuration 3d¹⁰, tandis que les bandes Fe correspondent à la configuration électronique t_{2g}³ e_g² des ions Fe³⁺ à coordination octaédrique.

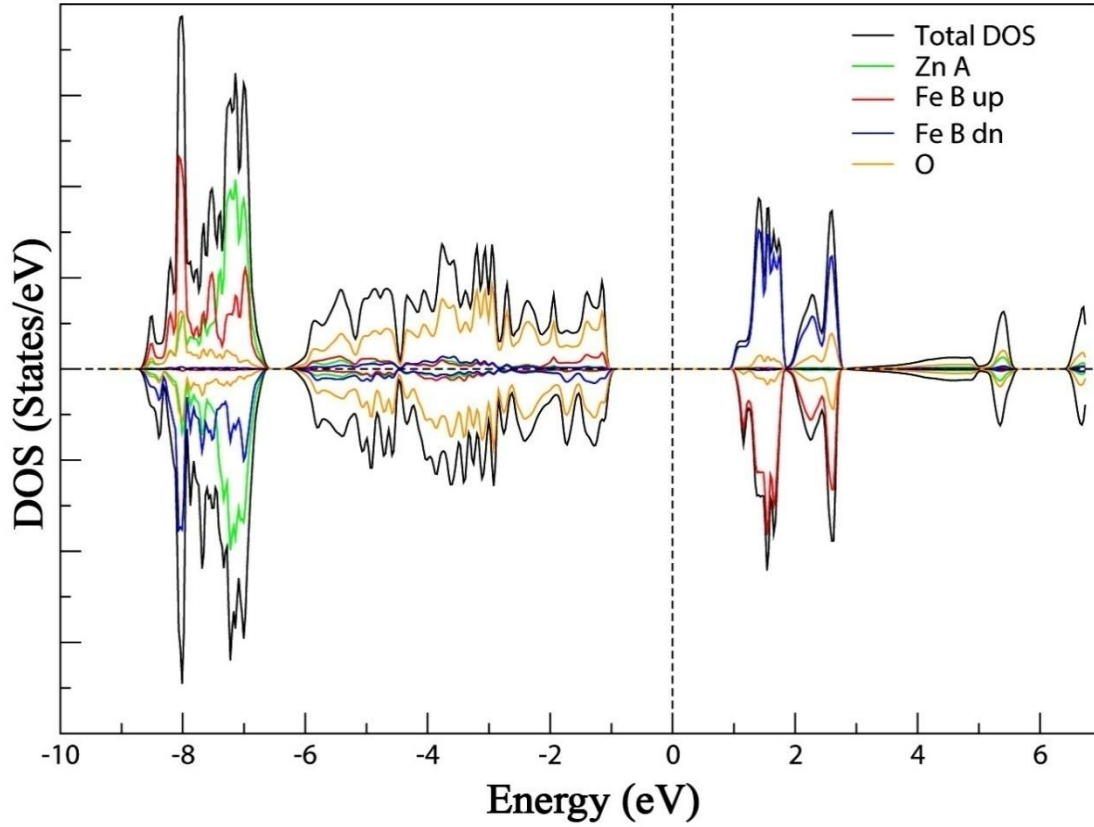


Fig. 11 Densité totale d'états du spinelle normal ZnFe_2O_4 et densité partielle d'états des sphères LAPW de Zn, Fe et O calculée à l'aide de la méthode GGA+U ; la PDOS de Fe B (Fe dans le site B) est séparée en celle du Fe à spin up et à spin down ; l'énergie de Fermi est fixée à 0 eV.

La structure électronique du spinelle mixte ZnFe_2O_4 est calculée avec la méthode GGA+U en considérant l'arrangement de spin ferrimagnétique (configuration M3) et les résultats sont représentés sur la Fig. 12. La structure électronique a un comportement isolant, avec une valeur du gap énergétique de 1,9 eV. Cette valeur est en accord avec la valeur expérimentale de 1,87 eV pour les nanoparticules de spinelle ZnFe_2O_4 [101].

Les bandes de Zn-3d dans les sites A et B sont assez symétriques, néanmoins, le moment magnétique de spin des ions Zn dans les sites A et B est calculé pour être de 0,03 et 0 μ_B , respectivement. Les bandes de Zn dans les sites A et B sont identiques, reflétant les ions Zn^{2+} dans les deux sites, malgré la différence de coordination. Cependant, cette différence est clairement perceptible pour les bandes de Fe 3d. En effet, les bandes FeA et FeB 3d dans les sites A et B se situent respectivement aux mêmes niveaux d'énergie mais l'extension des bandes FeB ($t_2g^3 e_g^2$) est plus grande que celle des bandes FeA ($e^2 t_2^3$). Les deux états sont caractéristiques des ions Fe^{3+} .

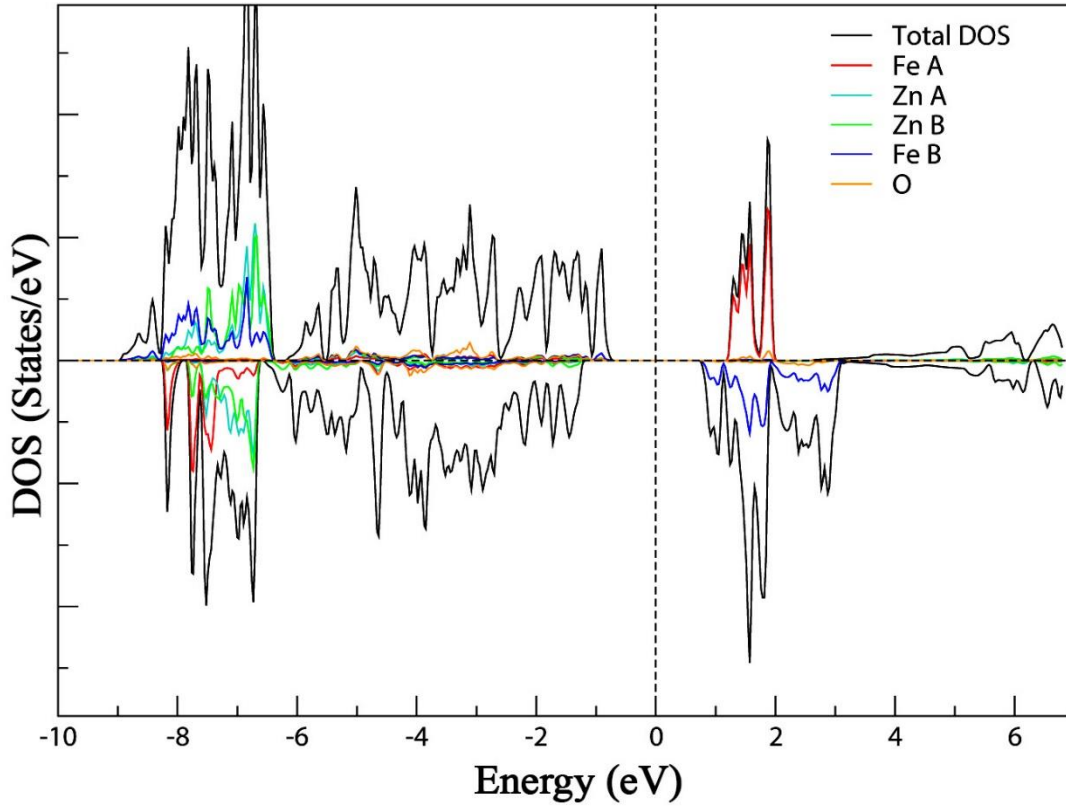


Fig. 12 Densité totale d'états du spinelle mixte ZnFe_2O_4 et densité partielle d'états des sphères LAPW de Zn, Fe et O calculée par la méthode GGA+U ; Fe A désigne le Fe dans le site A, ...etc. (La PDOS de O devrait afficher 4 fois plus d'états mais elle est moins prononcée à cause des limitations du logiciel de graphisme)

La structure électronique du spinelle ZnFe_2O_4 codopé Sm-Gd est calculée avec la méthode GGA+U en considérant l'arrangement de spin ferrimagnétique (config. M3) et les résultats sont représentés dans la Fig. 13. Les PDOS de Sm et Gd qui s'étendent de -6 à 5 eV sont des états 4f pour la plupart. On peut voir que le maximum de la bande de valence (VBM) est principalement constitué d'états Sm-4f, qui sont également hybridés avec des états O-2p dans la bande de valence. De plus, le dopage au Sm crée une bande d'impureté au milieu de la bande interdite, située à environ 0,75 eV au-dessus du niveau de Fermi. Les bandes Sm-4f caractérisent principalement cette bande d'impureté. Des bandes vacantes supplémentaires sont créées dans les énergies plus élevées. Parallèlement, les bandes Gd-4f se trouvent entre -4 et -3 eV et présentent une hybridation avec les bandes de O-2p dans la bande de valence. On peut voir que la bande de conduction est caractérisée par les bandes Fe-3d. De plus, l'énergie de la bande interdite est légèrement réduite à 1,74 eV, et la différence d'énergie entre la bande d'impureté et la VBM est de 1,21 eV.

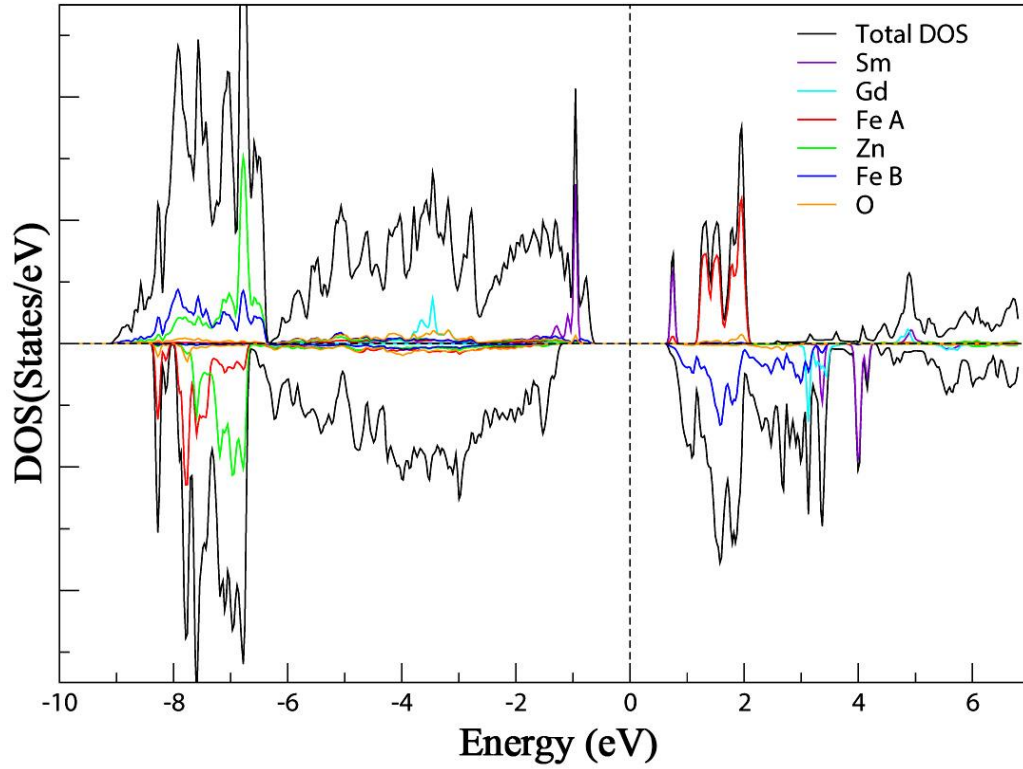


Fig. 13 Densité totale d'états du spinelle mixte codopé Sm-Gd ZnFe_2O_4 et densité partielle d'états des sphères LAPW Zn, Fe, Sm Gd et O calculée par la méthode GGA+U. (La PDOS de O devrait afficher 4 fois plus d'états mais elle est moins prononcée en raison des limitations du logiciel de traçage).

III. 5. Conclusion

Des nanoparticules de ferrite de zinc spinelle codopées Gd^{3+} - Sm^{3+} à phase simple ($\text{ZnFe}_{1.98}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{O}_4$) ont été synthétisées avec succès par la méthode de coprécipitation. A partir de l'affinement de Rietveld des diagrammes XRD, il a été constaté que les paramètres de réseau obtenus de l'échantillon corroborent, ceux d'autres travaux et que les Sm^{3+} et Gd^{3+} ont été incorporés dans la structure. La taille des cristallites calculée à partir des résultats de XRD diminue avec le dopage. La distribution cationique de l'échantillon obtenu a été évaluée à l'aide d'un modèle mathématique combiné aux données XRD, et elle a montré que les ions Sm^{3+} et Gd^{3+} préfèrent occuper les sites octaédriques de la structure, tandis que les ions Zn^{2+} et Fe^{3+} sont répartis entre les sites disponibles, avec une valeur de degré d'inversion de 0,43. Les spectres FTIR ont confirmé la formation de la structure spinelle. Les nanoparticules préparées ont une morphologie sphérique et sont légèrement agglomérées comme le confirme l'analyse TEM. Les résultats de MPMS montrent la nature superparamagnétique à 80 et 300K, et un faible comportement ferrimagnétique à 5K.

L'aimantation à saturation étudiée à 5K, 80K et à 300K montre une diminution de 57.69 à 18.99 (emu. g⁻¹) avec le codopage Gd³⁺-Sm³⁺ dans la ferrite de zinc. Les courbes MZFC et MFC montrent un pic correspondant à la température de blocage à T_B = 55 K. Par conséquent, ce travail a révélé un très bon accord entre la structure locale de ZnFe_{1.98}Gd_{0.01}Sm_{0.01}O₄ et ses propriétés magnétiques mesurées. Des calculs de premiers principes ont été effectués sur la ferrite de zinc spinelle normale, mixte et codopée Sm-Gd en utilisant la méthode GGA+U et il a été conclu que l'échantillon codopé est plus susceptible d'adopter un arrangement de spin ferrimagnétique avec un degré d'inversion proche de 0,5, le tout étant en accord avec les résultats expérimentaux obtenus.

III. 6. References

- [1] Bae S, Hong Y-K, Lee J-J, et al. Miniaturized broadband ferrite T-DMB antenna for mobile-phone applications. *IEEE Trans Magn.* 2010;46:2361–2364.
- [2] Farzami F, Forooraghi K, Noroozian M. Miniaturization of a microstrip antenna using a compact and thin magneto-dielectric substrate. *IEEE Antennas Wirel Propag Lett.* 2011;10:1540–1542.
- [3] Lee J, Hong Y-K, Bae S, et al. Broadband bluetooth antenna based on Co₂Z hexaferrite-glass composite. *Microw Opt Technol Lett.* 2011;53:1222–1225.
- [4] Ikonen PM, Rozanov KN, Osipov AV, et al. Magnetodielectric substrates in antenna miniaturization: Potential and limitations. *IEEE Trans Antennas Propag.* 2006;54:3391–3399.
- [5] Wang J, Yang A, Chen Y, et al. Self Biased Y-Junction Circulator at Ku Band. *IEEE Microw Wirel Compon Lett.* 2011;21:292–294.
- [6] O’Neil BK, Young JL. Experimental investigation of a self-biased microstrip circulator. *IEEE Trans Microw Theory Tech.* 2009;57:1669–1674.
- [7] Yoon SD, Wang J, Sun N, et al. Ferrite-coupled line circulator simulations for application at X-band frequency. *IEEE Trans Magn.* 2007;43:2639–2641.
- [8] Seewald CK, Bray JR. Ferrite-filled antisymmetrically biased rectangular waveguide isolator using magnetostatic surface wave modes. *IEEE Trans Microw Theory Tech.* 2010;58:1493–1501.
- [9] Wu J, Li M, Yang X, et al. A Novel Tunable Planar Isolator with Serrated Microstrip Structure. *IEEE Trans Magn.* 2012;48:4371–4374.
- [10] Capraro S, Rouiller T, Le Berre M, et al. Feasibility of an integrated self biased coplanar isolator with barium ferrite films. *IEEE Trans Compon Packag Technol.* 2007;30:411–415.
- [11] Lee J-J, Hong Y-K, Bae S, et al. High-Quality Factor Ni-Zn Ferrite Planar Inductor. *IEEE Trans Magn.* 2010;46:2417–2420.
- [12] Yang C, Liu F, Wang X, et al. Investigation of on-chip soft-ferrite-integrated inductors for RF ICs—Part I: Design and simulation. *IEEE Trans Electron Devices.* 2009;56:3133–3140.

- [13] Naishadham K. Closed-form design formulas for the equivalent circuit characterization of ferrite inductors. *IEEE Trans Electromagn Compat.* 2011;53:923–932.
- [14] Kowase I, Sato T, Yamasawa K, et al. A planar inductor using Mn-Zn ferrite/polyimide composite thick film f
- [1] Bae S, Hong Y-K, Lee J-J, et al. Miniaturized broadband ferrite T-DMB antenna for mobile-phone applications. *IEEE Trans Magn.* 2010;46:2361–2364.
- [2] Farzami F, Forooraghi K, Noroozian M. Miniaturization of a microstrip antenna using a compact and thin magneto-dielectric substrate. *IEEE Antennas Wirel Propag Lett.* 2011;10:1540–1542.
- [3] Lee J, Hong Y-K, Bae S, et al. Broadband bluetooth antenna based on Co₂Z hexaferrite-glass composite. *Microw Opt Technol Lett.* 2011;53:1222–1225.
- [4] Ikonen PM, Rozanov KN, Osipov AV, et al. Magnetodielectric substrates in antenna miniaturization: Potential and limitations. *IEEE Trans Antennas Propag.* 2006;54:3391–3399.
- [5] Wang J, Yang A, Chen Y, et al. Self Biased Y-Junction Circulator at Ku Band. *IEEE Microw Wirel Compon Lett.* 2011;21:292–294.
- [6] O’Neil BK, Young JL. Experimental investigation of a self-biased microstrip circulator. *IEEE Trans Microw Theory Tech.* 2009;57:1669–1674.
- [7] Yoon SD, Wang J, Sun N, et al. Ferrite-coupled line circulator simulations for application at X-band frequency. *IEEE Trans Magn.* 2007;43:2639–2641.
- [8] Seewald CK, Bray JR. Ferrite-filled antisymmetrically biased rectangular waveguide isolator using magnetostatic surface wave modes. *IEEE Trans Microw Theory Tech.* 2010;58:1493–1501.
- [9] Wu J, Li M, Yang X, et al. A Novel Tunable Planar Isolator with Serrated Microstrip Structure. *IEEE Trans Magn.* 2012;48:4371–4374.
- [10] Capraro S, Rouiller T, Le Berre M, et al. Feasibility of an integrated self biased coplanar isolator with barium ferrite films. *IEEE Trans Compon Packag Technol.* 2007;30:411–415.

- [11] Lee J-J, Hong Y-K, Bae S, et al. High-Quality Factor Ni-Zn Ferrite Planar Inductor. *IEEE Trans Magn.* 2010;46:2417–2420.
- [12] Yang C, Liu F, Wang X, et al. Investigation of on-chip soft-ferrite-integrated inductors for RF ICs—Part I: Design and simulation. *IEEE Trans Electron Devices.* 2009;56:3133–3140.
- [13] Naishadham K. Closed-form design formulas for the equivalent circuit characterization of ferrite inductors. *IEEE Trans Electromagn Compat.* 2011;53:923–932.
- [14] Kowase I, Sato T, Yamasawa K, et al. A planar inductor using Mn-Zn ferrite/polyimide composite thick film for low-Voltage and large-current DC-DC converter. *IEEE Trans Magn.* 2005;41:3991–3993.
- [15] Patil RP, Delekar SD, Mane DR, et al. Synthesis, structural and magnetic properties of different metal ion substituted nanocrystalline zinc ferrite. *Results Phys.* 2013;3:129–133.
- [16] Loyau V, Wang G-Y, Bue ML, et al. An analysis of Mn-Zn ferrite microstructure by impedance spectroscopy, scanning transmission electron microscopy and energy dispersion spectrometry characterizations. *J Appl Phys.* 2012;111:053928.
- [17] Glass HJ, de With G. Fractal characterization of the compaction and sintering of ferrites. *Mater Charact.* 2001;47:27–37.
- [18] Kogias G, Tsakaloudi V, Van der Valk P, et al. Improvement of the properties of MnZn ferrite power cores through improvements on the microstructure of the compacts. *J Magn Magn Mater.* 2012;324:235–241.
- [19] Maurya JC, Janrao PS, Datar AA, et al. Evidence of domain wall pinning in aluminum substituted cobalt ferrites. *J Magn Magn Mater.* 2016;412:164–171.
- [20] Hashim M, Kumar S, Shirsath SE, et al. Synthesis and characterizations of Ni²⁺ substituted cobalt ferrite nanoparticles. *Mater Chem Phys.* 2013;139:364–374.
- [21] Rahman A, Ng M Y, Ahmed AU, et al. A compact 5G antenna printed on manganese zinc ferrite substrate material. *IEICE Electron Express.* 2016;13:20160377–20160377.
- [22] Naidu V, Rahim RA, Dhinakaran J, et al. Sm-Gd doped Magnesium Ferrite for E-shaped Microstrip Patch Antenna. *Int J Comput Appl.* 2011;35.

- [23] Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J Phys Condens Matter*. 2009;21:395502.
- [24] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys Rev Lett*. 1996;77:3865–3868.
- [25] Monkhorst HJ, Pack JD. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys Rev B*. 1976;13:5188–5192.
- [26] Momma K, Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J Appl Crystallogr*. 2011;44:1272–1276.
- [27] Head JD, Zerner MC. A Broyden—Fletcher—Goldfarb—Shanno optimization procedure for molecular geometries. *Chem Phys Lett*. 1985;122:264–270.
- [28] Schwarz DK. An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. :287.
- [29] Anisimov VI, Zaanen J, Andersen OK. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I . *Phys Rev B*. 1991;44:943–954.
- [30] Anisimov VI, Gunnarsson O. Density-functional calculation of effective Coulomb interactions in metals. *Phys Rev B*. 1991;43:7570–7574.
- [31] Kombaiah K, Vijaya JJ, Kennedy LJ, et al. Optical, magnetic and structural properties of ZnFe_2O_4 nanoparticles synthesized by conventional and microwave assisted combustion method: A comparative investigation. *Optik*. 2017;129:57–68.
- [32] Ney V, Ye S, Kammermeier T, et al. Structural and magnetic analysis of epitaxial films of Gd-doped ZnO. *Phys Rev B*. 2012;85:235203.
- [33] Guetni I, Belaiche M, Ahmani Ferdi C, et al. New investigation of nanosized co-doped Gd-Sm anatase TiO_2 structural, magnetic, optical, and first-principles study. *Appl Phys A*. 2020;126:721.
- [34] Koleva KV, Velinov NI, Tsoncheva TS, et al. Preparation, structure and catalytic properties of ZnFe_2O_4 . :6.

- [35] Sonia MML, Anand S, Vinosel VM, et al. Effect of lattice strain on structure, morphology and magneto-dielectric properties of spinel $\text{NiGd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ferrite nano-crystallites synthesized by sol-gel route. *J Magn Magn Mater*. 2018;466:238–251.
- [36] Tatarchuk TR, Paliychuk ND, Bououdina M, et al. Effect of cobalt substitution on structural, elastic, magnetic and optical properties of zinc ferrite nanoparticles. *J Alloys Compd*. 2018;731:1256–1266.
- [37] Ghone DM, Mathe VL, Patankar KK, et al. Microstructure, lattice strain, magnetic and magnetostriction properties of holmium substituted cobalt ferrites obtained by co-precipitation method. *J Alloys Compd*. 2018;739:52–61.
- [38] Zhao X, Wang W, Zhang Y, et al. Synthesis and characterization of gadolinium doped cobalt ferrite nanoparticles with enhanced adsorption capability for Congo Red. *Chem Eng J*. 2014;250:164–174.
- [39] Singh J, Sharma S, Sharma S, et al. Effect of tungsten doping on structural and optical properties of rutile TiO_2 and band gap narrowing. *Optik*. 2019;182:538–547.
- [40] Masoudpanah SM, Seyyed Ebrahimi SA, Derakhshani M, et al. Structure and magnetic properties of La substituted ZnFe_2O_4 nanoparticles synthesized by sol-gel autocombustion method. *J Magn Magn Mater*. 2014;370:122–126.
- [41] Yadav RS, Kuřitka I, Vilcakova J, et al. Influence of Gd^{3+} -substitution on structural, magnetic, dielectric and modulus spectroscopic characteristics of ZnFe_2O_4 spinel ferrite nanoparticles. *J Mater Sci Mater Electron*. 2018;29:15878–15893.
- [42] Birgani AN, Niyafar M, Hasanpour A. Study of cation distribution of spinel zinc nano-ferrite by X-ray. *J Magn Magn Mater*. 2015;374:179–181.
- [43] Bini M, Tondo C, Capsoni D, et al. Superparamagnetic ZnFe_2O_4 nanoparticles: The effect of Ca and Gd doping. *Mater Chem Phys*. 2018;204:72–82.
- [44] Islam R, Hakim MA, Rahman MO, et al. Study of the structural, magnetic and electrical properties of Gd-substituted Mn–Zn mixed ferrites. *J Alloys Compd*. 2013;559:174–180.

- [45] Jagadeesha Angadi V, Rudraswamy B, Sadhana K, et al. Effect of Sm^{3+} - Gd^{3+} co-doping on dielectric properties of Mn-Zn ferrites synthesized via combustion route. *Mater Today Proc.* 2016;3:2178–2186.
- [46] Kumar A, Rana PS, Yadav MS, et al. Effect of Gd^{3+} ion distribution on structural and magnetic properties in nano-sized Mn–Zn ferrite particles. *Ceram Int.* 2015;41:1297–1302.
- [47] Meng YY, Liu ZW, Dai HC, et al. Structure and magnetic properties of $\text{Mn}(\text{Zn})\text{Fe}_{2-x}\text{RE}_x\text{O}_4$ ferrite nano-powders synthesized by co-precipitation and refluxing method. *Powder Technol.* 2012;229:270–275.
- [48] Kamazawa K, Tsunoda Y, Odaka K, et al. Spin liquid state in ZnFe_2O_4 . *J Phys Chem Solids.* 1999;60:1261–1264.
- [49] Atif M, Hasanain SK, Nadeem M. Magnetization of sol–gel prepared zinc ferrite nanoparticles: Effects of inversion and particle size. *Solid State Commun.* 2006;138:416–421.
- [50] Kolekar CB, Kamble PN, Vaingankar AS. Structural and dc electrical resistivity study of Gd^{3+} -substituted Cu-Cd mixed ferrites. *J Magn Magn Mater.* 1994;138:211–215.
- [51] Gastaldi L, Lapicciarella A. Three different methods of determining the cation distribution in spinels: A comparison. *J Solid State Chem.* 1979;30:223–229.
- [52] Prabhakaran T, Mangalaraja RV, Denardin JC, et al. The effect of calcination temperature on the structural and magnetic properties of co-precipitated CoFe_2O_4 nanoparticles. *J Alloys Compd.* 2017;716:171–183.
- [53] Patange SM, Shirsath SE, Jangam GS, et al. Rietveld structure refinement, cation distribution and magnetic properties of Al^{3+} substituted NiFe_2O_4 nanoparticles. *J Appl Phys.* 2011;109:053909.
- [54] Palacio Gómez CA, Barrero Meneses CA, Matute A. Structural parameters and cation distributions in solid state synthesized Ni-Zn ferrites. *Mater Sci Eng B.* 2018;236–237:48–55.
- [55] Abouzir E, Elansary M, Belaiche M, et al. Magnetic and structural properties of single-phase Gd^{3+} -substituted Co–Mg ferrite nanoparticles. *RSC Adv.* 2020;10:11244–11256.

- [56] Kumar L, Kar M. Effect of Ho^{3+} substitution on the cation distribution, crystal structure and magnetocrystalline anisotropy of nanocrystalline cobalt ferrite. *J Exp Nanosci*. 2014;9:362–374.
- [57] Mohammed KA, Al-Rawas AD, Gismelseed AM, et al. Infrared and structural studies of $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites. *Phys B Condens Matter*. 2012;407:795–804.
- [58] Torkian S, Ghasemi A, Razavi RS. Structural and Magnetic Consequences of $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_4$ Ferrite. *J Supercond Nov Magn*. 2016;29:1617–1625.
- [59] Yang K, Peng H, Wen Y, et al. Re-examination of characteristic FTIR spectrum of secondary layer in bilayer oleic acid-coated Fe_3O_4 nanoparticles. *Appl Surf Sci*. 2010;256:3093–3097.
- [60] Mouhib Y, Belaiche M, Briche S. Elaboration, Characterization, and Magnetic Properties of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Nanoparticles of High Purity Using Molten Salts Technique. *Phys Status Solidi A*. 2018;215:1800469.
- [61] Yadav RS, Kuřitka I, Vilcakova J, et al. Sonochemical synthesis of Gd^{3+} doped CoFe_2O_4 spinel ferrite nanoparticles and its physical properties. *Ultrason Sonochem*. 2018;40:773–783.
- [62] Lima-Tenório MK, Tenório-Neto ET, Hechenleitner AAW, et al. CoFe_2O_4 and ZnFe_2O_4 nanoparticles: an overview about structure, properties, synthesis and biomedical applications. *J Colloid Sci Biotechnol*. 2016;5:45–54.
- [63] Raja P, Yadavalli T, Ravi D, et al. Synthesis and magnetic properties of gadolinium substituted zinc ferrites. *Mater Lett*. 2017;188:406–408.
- [64] Sivagurunathan P, Sathiyamurthy K. Effect of Temperatures on Structural, Morphological and Magnetic Properties of Zinc Ferrite Nanoparticles. *Can Chem Trans*. 2016;4:11.
- [65] Gharagozlou M, Bayati R. Low temperature processing and magnetic properties of zinc ferrite nanoparticles. *Superlattices Microstruct*. 2015;78:190–200.
- [66] Rameshbabu R, Ramesh R, Kanagesan S, et al. Structural, morphological and magnetic properties of hydrothermally synthesized ZnFe_2O_4 nanoparticles. *J Mater Sci Mater Electron*. 2014;25:2583–2588.
- [67] Lestari KR, Yoo P, Kim DH, et al. ZnFe_2O_4 nanoparticles prepared using the hydrothermal and the sol-gel methods. *J Korean Phys Soc*. 2015;66:651–655.

- [68] Yu S-H, Fujino T, Yoshimura M. Hydrothermal synthesis of ZnFe_2O_4 ultrafine particles with high magnetization. *J Magn Magn Mater*. 2003;256:420–424.
- [69] Ammar S, Jouini N, Fiévet F, et al. Magnetic properties of zinc ferrite nanoparticles synthesized by hydrolysis in a polyol medium. *J Phys Condens Matter*. 2006;18:9055–9069.
- [70] Hocheplied JF, Bonville P, Pileni MP. Nonstoichiometric Zinc Ferrite Nanocrystals: Syntheses and Unusual Magnetic Properties. *J Phys Chem B*. 2000;104:905–912.
- [71] Chinnasamy CN, Narayanasamy A, Ponpandian N, et al. Magnetic properties of nanostructured ferrimagnetic zinc ferrite. *J Phys Condens Matter*. 2000;12:7795–7805.
- [72] Sharifi I, Shokrollahi H, Doroodmand MM, et al. Magnetic and structural studies on CoFe_2O_4 nanoparticles synthesized by co-precipitation, normal micelles and reverse micelles methods. *J Magn Magn Mater*. 2012;324:1854–1861.
- [73] Rezlescu N, Rezlescu E, Pasnicu C, et al. Effects of the rare-earth ions on some properties of a nickel-zinc ferrite. *J Phys Condens Matter*. 1994;6:5707–5716.
- [74] Boys DW, Legvold S. Thermal Conductivities and Lorenz Functions of Dy, Er, and Lu Single Crystals. *Phys Rev*. 1968;174:377–384.
- [75] Nellis WJ, Legvold S. Thermal Conductivities and Lorenz Functions of Gadolinium, Terbium, and Holmium Single Crystals. *Phys Rev*. 1969;180:581–590.
- [76] Zhou B, Zhang Y-W, Liao C-S, et al. Rare-earth-mediated magnetism and magneto-optical Kerr effects in nanocrystalline $\text{CoFeMn}_{0.9}\text{RE}_{0.1}\text{O}_4$ thin films. *J Magn Magn Mater*. 2004;280:327–333.
- [77] Borhan AI, Iordan AR, Palamaru MN. Correlation between structural, magnetic and electrical properties of nanocrystalline Al^{3+} substituted zinc ferrite. *Mater Res Bull*. 2013;48:2549–2556.
- [78] Wu X, Ding Z, Song N, et al. Effect of the rare-earth substitution on the structural, magnetic and adsorption properties in cobalt ferrite nanoparticles. *Ceram Int*. 2016;42:4246–4255.
- [79] Sodaee T, Ghasemi A, Shoja Razavi R. Cation distribution and microwave absorptive behavior of gadolinium substituted cobalt ferrite ceramics. *J Alloys Compd*. 2017;706:133–146.

- [80] Mendonça EC, Jesus CBR, Folly WSD, et al. Size Effects on the Magnetic Properties of ZnFe_2O_4 Nanoparticles. *J Supercond Nov Magn*. 2013;26:2329–2331.
- [81] Bini M, Tondo C, Capsoni D, et al. Superparamagnetic ZnFe_2O_4 nanoparticles: The effect of Ca and Gd doping. *Mater Chem Phys*. 2018;204:72–82.
- [82] Zheng RK, Gu H, Xu B, et al. The origin of the non-monotonic field dependence of the blocking temperature in magnetic nanoparticles. *J Phys Condens Matter*. 2006;18:5905–5910.
- [83] Franco A, e Silva FC. High temperature magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. *Appl Phys Lett*. 2010;96:172505.
- [84] Rumpf K, Granitzer P, Morales PM, et al. Variable blocking temperature of a porous silicon/ Fe_3O_4 composite due to different interactions of the magnetic nanoparticles. *Nanoscale Res Lett*. 2012;7:445.
- [85] Tung LD, Kolesnichenko V, Caruntu G, et al. Annealing effects on the magnetic properties of nanocrystalline zinc ferrite. *Phys B Condens Matter*. 2002;319:116–121.
- [86] Guo X, Zhu H, Si M, et al. ZnFe_2O_4 Nanotubes: Microstructure and Magnetic Properties. *J Phys Chem C*. 2014;118:30145–30152.
- [87] Calhoun BA, Freiser MJ. Anisotropy of gadolinium iron garnet. *J Appl Phys*. 1963;34:1140–1145.
- [88] Maaz K, Mumtaz A, Hasanain SK, et al. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles prepared by wet chemical route. *J Magn Magn Mater*. 2007;308:289–295.
- [89] Tang GD, Li ZZ, Ma L, et al. Three models of magnetic ordering in typical magnetic materials. *Phys Rep*. 2018;758:1–56.
- [90] Singh DJ, Gupta M, Gupta R. Density-functional description of spinel ZnFe_2O_4 . *Phys Rev B*. 2001;63:205102.
- [91] Melo Quintero JJ, Salcedo Rodríguez KL, Rodríguez Torres CE, et al. Ab initio study of the role of defects on the magnetic response and the structural, electronic and hyperfine properties of ZnFe_2O_4 . *J Alloys Compd*. 2019;775:1117–1128.

- [92] Schiessl W, Potzel W, Karzel H, et al. Magnetic properties of the ZnFe_2O_4 spinel. *Phys Rev B*. 1996;53:9143–9152.
- [93] Soliman S, Elfalaky A, Fecher GH, et al. Electronic structure calculations for ZnFe_2O_4 . *Phys Rev B*. 2011;83:085205.
- [94] Quintero JM, Salcedo Rodríguez KL, Pasquevich GA, et al. Experimental and ab initio study of the hyperfine parameters of ZnFe_2O_4 with defects. *Hyperfine Interact*. 2016;237:63.
- [95] Pandey B, Litterst FJ, Baggio-Saitovitch EM. Preferential spin canting in nanosize zinc ferrite. *J Magn Magn Mater*. 2015;385:412–417.
- [96] Chen YF, Spoddig D, Ziese M. Epitaxial thin film ZnFe_2O_4 : a semi-transparent magnetic semiconductor with high Curie temperature. *J Phys Appl Phys*. 2008;41:205004.
- [97] Salcedo Rodriguez KL, Golmar F, Rodriguez Torres CE. Magnetic Properties of Zn-Ferrites Obtained From Multilayer Film Deposited by Sputtering. *IEEE Trans Magn*. 2013;49:4559–4561.
- [98] Nakashima S, Fujita K, Tanaka K, et al. High magnetization and the high-temperature superparamagnetic transition with intercluster interaction in disordered zinc ferrite thin film. *J Phys Condens Matter*. 2005;17:137–149.
- [99] Hamdeh HH, Ho JC, Oliver SA, et al. Magnetic properties of partially-inverted zinc ferrite aerogel powders. *J Appl Phys*. 1997;81:1851–1857.
- [100] Hofmann M, Campbell SJ, Ehrhardt H, et al. The magnetic behaviour of nanostructured zinc ferrite. *J Mater Sci*. 2004;39:5057–5065.
- [101] Tholkappiyan R, Vishista K. Influence of lanthanum on the optomagnetic properties of zinc ferrite prepared by combustion method. *Phys B Condens Matter*. 2014;448:177–183.

IV. Préparation et étude des propriétés magnétiques de la Ferrite nanométrique $\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{1.95}\text{Mo}_{0.02}\text{Tb}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_4$ à aimantation négative. Nouveau résultat

IV. 1 Introduction

Ces deux dernières décennies, les nanotechnologies ont été un domaine d'émerveillement et d'inspiration, qui a fait progresser la recherche dans de nombreuses dimensions et disciplines. Par conséquent, l'exploration de ce domaine, et plus particulièrement la préparation et l'utilisation de nanoparticules ou de nanostructures ultra-résistantes et extrêmement utiles dont le potentiel remodelerait grandement le monde qui nous entoure.

La synthèse, le développement, l'optimisation et l'utilisation de nouveaux nanomatériaux modulaires dotés de propriétés souhaitées et sophistiquées ont considérablement influencé et modifié la qualité de la vie quotidienne et, de nos jours, leur développement a atteint un niveau qui a un impact majeur sur la société moderne. L'utilisation de ces nanomatériaux dans de vastes domaines d'application a marqué les caractéristiques des civilisations modernes et parfois même caractérisé des périodes de l'histoire humaine contemporaine.

La nanotechnologie, qui se traduit par des applications ou des dispositifs, est étroitement liée au développement et à la compréhension des propriétés intrinsèques des nanomatériaux. Ainsi, les nanomatériaux céramiques sont un facteur crucial à prendre en compte dans le développement de nouveaux dispositifs technologiques, parfois même miniatures. Parmi la diversité des nanomatériaux disponibles, les nano-ferrites possèdent certaines propriétés qui les rendent plus appliqués et attractifs [1-3]. Les nanomatériaux magnétiques, piézoélectriques, pyroélectriques et ferroélectriques, pour n'en citer que quelques-uns, ont un large impact sur la plupart des domaines de la science et de la technologie modernes. Parmi les nanostructures de ferrite spinelle, la nano-ferrite de nickel-zinc [4-6] ou la nano-ferrite de manganèse-zinc Zn-Mn [7-9] (appelée Ni-Zn ou Mn-Zn ci-dessous) ont attiré une attention remarquable en raison de leurs propriétés physiques (électriques et magnétiques), de leur stabilité chimique et de leur dureté mécanique [10,11].

Récemment, et selon la littérature, la recherche et le développement concernant la nano-ferrite Mn-Zn est un domaine d'intérêt très ambitieux et prometteur pour ses applications en électronique (téléphones, ordinateurs...) ou en microélectronique et plus particulièrement en télécommunications (téléphones portables, inducteurs, capteurs, et antennes...), est couramment

appliquée dans la vie quotidienne. En effet, selon le web des sciences, le nombre de brevets et de publications est en constante augmentation. Ces nano-ferrites possèdent une perméabilité modérée, une anisotropie magnétique très élevée, une permittivité modérée à élevée et de faibles pertes jusqu'à quelques dizaines de GHz, une résistivité élevée, de faibles courants de Foucault et de faibles pertes magnétiques par rapport à d'autres nanomatériaux.

Les industriels du monde entier, spécialisés dans ce domaine, sont de plus en plus optimistes quant à l'avenir des télécommunications. Par conséquent, le développement technologique nécessaire à l'optimisation des principales technologies de base qui serviront d'architecture de base pour les futures technologies de l'information. 5G, la cinquième génération de systèmes de télécommunications. L'intégration de nanomatériaux ferrimagnétiques (nanoferrites) à haute permittivité et anisotropie est devenue essentielle pour les fréquences de 10 à 30 GHz qui sont des bandes de fréquences clés pour les applications 5G.

Pour modifier les propriétés de la nano ferrite et la rendre applicable dans plusieurs domaines de la nanotechnologie, plusieurs techniques ont été suivies par les chercheurs dans la littérature [12]. Ces techniques fournissent de meilleures propriétés en termes d'aimantation à saturation, de coercivité, d'anisotropie magnéto-cristalline et de distribution uniforme des grains [13,14]. Cependant, les chercheurs essaient maintenant d'explorer les propriétés magnétiques en modifiant la stœchiométrie, la pureté chimique et les conditions de traitement du matériau. Les substitutions de cations Fe^{+3} sont le meilleur moyen de trouver des compositions productives pour diverses applications. L'introduction d'ions de terres rares (TR^{3+}) dans le réseau de spinelle entraîne des interactions Re-Fe qui peuvent modifier le comportement magnétique des ferrites de spinelle dopées Re^{3+} . Les interactions entre les ions TR-TR sont indirectes selon le mécanisme $4f-5d-5d-4f$ et sont faibles. Les grands rayons et la configuration de valence stable ($3+$) des ions TR^{3+} sont explorés pour améliorer les propriétés magnétiques et diélectriques des ferrites spinelles douces [15,16]. Des travaux antérieurs ont étudié la substitution des ions Fe^{3+} de la ferrite Mn-Zn par différents cations, tels que Dy[17], Gd[18], Sm[19], Ce[20], Y[21], Ho[22], Nd[23] et La[24]. Les substitutions combinées telles que Sm-Gd [25-28], ont été réalisées pour obtenir les propriétés magnétiques appropriées.

Le phénomène d'aimantation négative a été initialement prédit par Néel dans les matériaux ferrimagnétiques [29]. Au cours des dernières décennies, ce phénomène a été observé dans plusieurs matériaux tels que VCo_2O_4 [30], et plus récemment dans des ferrites naturelles comme la magnétite et la maghémite [31], le CoCr_2O_4 et le MnCr_2O_4 de type spinelle [32], la ferrite Mo_0 .

$\text{Ti}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [33], la pérovskite NdMnO_{3+x} $\text{La}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{CrO}_3$ [34], les pérovskites doubles $\text{Sr}_2\text{YbRuO}_6$ [35], et d'autres matériaux [36] [37] [38]. Plusieurs mécanismes et nouveaux modèles ont été proposés pour expliquer le phénomène d'aimantation négative [39]. Les raisons de la présence de ce phénomène dans les matériaux ont été discutées dans plusieurs études ; par exemple, Gupta et al [40] ont rapporté que la présence d'une aimantation négative dans $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{1.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_4$ est due à la substitution de petits ions Mn^{4+} (par rapport aux ions Fe^{3+}) sur le site octaédrique B en raison du désordre de spin. Les données de diffraction des neutrons réalisées par ces chercheurs ont clairement illustré la réduction significative du moment magnétique ordonné sur le site B et l'aimantation spontanée négative qui en résulte ($M = M_B - M_A$) dans ce système de spinelle mixte. D'autre part, Kumar et al [41] ont démontré que le champ résiduel négatif de l'aimant supraconducteur pendant le refroidissement est une autre raison possible du phénomène d'aimantation négative. Obaidat et al [42] rapportent que la présence de ce phénomène dans $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Gd}_x\text{Fe}_{(2-x)}\text{O}_4$ est attribuée à la différence de la température des moments magnétiques sur les sites tétraédriques et octaédriques, couplée aux structures de spin de surface qui changent avec les concentrations de cations Gd^{3+} . La forte augmentation de l'anisotropie effective avec la diminution de la taille des nanoparticules est suggérée comme étant due au rôle accru des effets de surface lorsque les nanoparticules deviennent plus petites. Wang et al [33] ont également rapporté que la présence du phénomène de magnétisation négative dans la ferrite $\text{Mo}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ est due à des amas ferrimagnétiques.

Dans ce travail, nous confirmons d'abord le comportement négatif de l'aimantation spontanée de l'échantillon précédemment synthétisé par les mesures magnétiques expérimentales. A notre connaissance, il n'y a pas d'études systématiques disponibles dans la littérature sur les ferrites Mn-Zn substituées par du Molybdène (Mo) et des terres rares (Gd, Tb, Sm). L'objectif de ce travail est d'examiner l'impact du Molybdène (Mo) et des ions de terres rares (Gd, Tb, Sm) sur les propriétés structurales et magnétiques à travers différentes techniques de caractérisation afin d'explorer la faisabilité des applications haute fréquence. L'échantillon $\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{1.95}\text{Mo}_{0.02}\text{Tb}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}$

$\text{Gd}_{0.01}\text{O}_4$ a été préparé par la méthode chimique humide (coprécipitation). La pureté de la phase a été confirmée par l'analyse aux rayons X des poudres. Les mesures magnétiques ont été effectuées à l'aide du magnétomètre SQUID (MPMS XL7) de Quantum Design. L'origine de l'aimantation spontanée négative dans ce composé de spinelle mixte substitué n'a pas encore été discutée et nécessite donc une analyse détaillée. La distribution cationique du molybdène et des terres rares entre les deux sous-réseaux a grandement affecté le comportement magnétique. Les mesures de

ZFC et FC ont révélé l'existence d'une aimantation négative spontanée, ce qui est très intéressant d'un point de vue technologique, une caractéristique jamais observée auparavant dans le cas des nanoferrites Zn-Mn. Cette caractéristique est susceptible d'être appliquée dans divers dispositifs électroniques, de commutation et de télécommunications.

IV. 2. Détails expérimentaux

Des nanoparticules de $\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{1.95}\text{Mo}_{0.02}\text{Tb}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_4$ ont été préparées avec succès en utilisant la technique de co-précipitation. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MoCl_3 , $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, et NaOH ont été achetés chez Sigma Aldrich, Loba Chemie, et Alfa Aesar, ces précurseurs ont été utilisés comme matériaux de départ en quantités stoechiométriques sans aucune purification supplémentaire. De l'eau dé-ionisée a été utilisée comme solvant. La solution obtenue a été mélangée de façon homogène à l'aide d'un agitateur magnétique et portée à reflux à 60°C pendant 15min sous atmosphère d'air pour favoriser les interactions moléculaires. Ensuite, quelques gouttes (2-3) d'acide oléique ont été ajoutées à la solution en tant que tensioactif et matériaux de revêtement, pour protéger l'oxydation de ces nanoparticules de l'oxygène atmosphérique et aussi pour arrêter leur agglomération. Une solution 3M d'hydroxyde de sodium (NaOH) a été lentement ajoutée pour ajuster le pH à 10,5. Ensuite, le mélange a été maintenu à 80°C pendant 1h. Le précipité a ensuite été centrifugé à 4000 rpm pour l'isoler du surnageant. Le précipité est lavé plusieurs fois avec de l'eau chaude pour éliminer les nitrates de sodium NaNO_3 , puis il est séché à 100°C pendant une nuit pour obtenir une poudre. Enfin, l'échantillon a été broyé et calciné dans un four à cuisson à 500°C pendant 2h pour obtenir les nanoparticules de ferrite Mn-Zn dopées souhaitées.

IV. 3 Résultats et discussion

IV. 3. 1 Analyse thermique

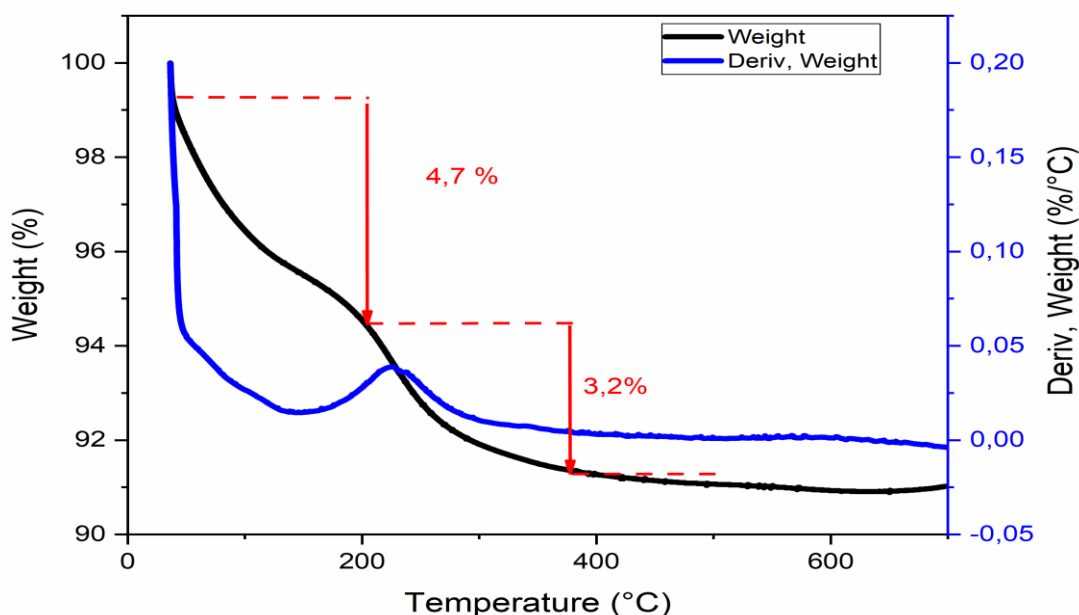


Fig.1 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique donne des informations sur les pertes rencontrées lors de la synthèse. La Fig.1 montre la courbe TGA et sa dérivée DTG. La courbe TGA montre une perte de poids en deux étapes avec une perte initiale de $\sim 4,7\%$ observée entre 100°C et 200°C . Cette perte est due à la décomposition des groupements hydroxyles ($-\text{OH}$) qui ont été formés lors de la réaction de coprécipitation et également associée au départ de l'eau adsorbée. La seconde perte est observée entre 200°C et 370°C et correspond à la décomposition des groupes fonctionnels faiblement liés ($-\text{COOH}$) du tensioactif acide oléique. Au-delà de 450°C , aucune perte de poids n'est observée ce qui traduit la formation de nanoferrite spinelle dopée. Sur la base de ces résultats, l'échantillon est ensuite calciné à l'air à 500°C .

IV. 3. 2 Analyse DRX

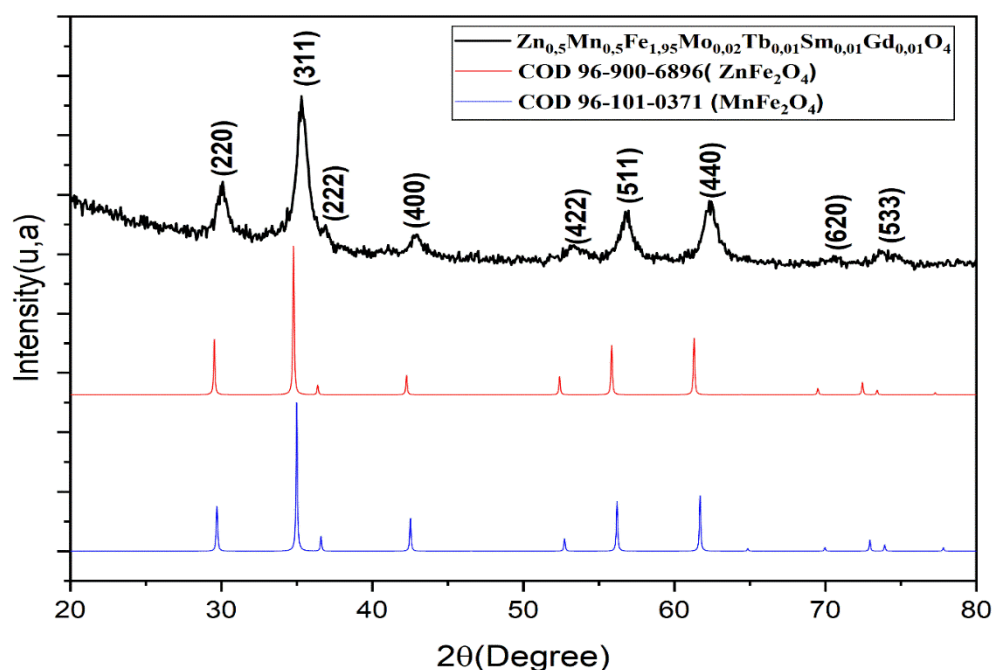


Fig.2. Diagrammes (XRD) de l'échantillon calciné à 500° C

Les diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) sur poudre pour l'échantillon sont illustrés sur la figure 2. Les pics de diffraction situés aux valeurs 2θ de 30.00° , 35.39° , 36.96° , 42.77° , 53.28° , 56.83° , 62.65° , 63.53° et 73.87° correspondent aux plans réticulaires respectifs (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (620) et (533), qui correspondent exactement aux données COD, carte n° 96-900-6896, pour ZnFe_2O_4 et aux données COD, carte n° 96-101-0371, pour MnFe_2O_4 .

Le diagramme de diffraction des rayons X montre des structures spinelles cubiques monophasées (groupe spatial Fd-3m). Aucun pic caractéristique des impuretés n'est détecté, ce qui prouve la parfaite cristallisation et la formation de nanoparticules de la ferrite Mn-Zn dopée au molybdène et aux terres rares, en parfait accord avec les prédictions des mesures TGA. Cela indique que les ions Mo^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} et Tb^{3+} sont complètement insérés et entièrement solubilisés dans la matrice de ferrite Mn-Zn, et n'affectent pas la structure fcc du réseau spinelle de la ferrite Mn-Zn. Il peut être conclu de l'analyse XRD qu'un spinelle pur monophasé a été obtenu dans ces conditions expérimentales.

Le raffinement des paramètres structuraux (paramètre de réseau) et de la densité théorique a été effectué simultanément à l'aide de l'analyse de Rietveld. Les affinements ont été effectués dans

le groupe spatial Fd-3m. Les valeurs affinées correspondantes des paramètres du réseau et de la densité sont énumérées dans le tableau 1. Les graphiques de raffinement (Fig.3) des modèles observés et calculés indiquent un bon accord entre les données expérimentales et simulées avec un très bon facteur de convergence ($\chi^2=1.28$).

Nous remarquons que la valeur du paramètre de maille de la cellule unitaire ($a= 8.4234 \text{ \AA}$) pour l'échantillon dopé est supérieure à celle de la ferrite Mn-Zn ($a= 8.401 \text{ \AA}$) non dopée préparée par la même méthode (co-précipitation) [43,44]. Ce résultat est similaire à celui déjà trouvé par Jagadeesha et al dans le $\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Sm}_x\text{Gd}_y\text{Fe}_{2-x-y}\text{O}_4$ [28] et Ji et al dans le $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Sm}_x\text{Gd}_y\text{Fe}_{2-x-y}\text{O}_4$ [25]. Cela est dû au fait que le rayon ionique de Fe^{3+} ($0,645 \text{ \AA}$) est inférieur à celui de Mo^{3+} ($0,69 \text{ \AA}$), Gd^{3+} ($0,94 \text{ \AA}$), Sm^{3+} ($0,96 \text{ \AA}$) et Tb^{3+} ($0,92 \text{ \AA}$), ce qui prouve qu'ils ont tous été incorporés dans les sites octaédriques plutôt que dans les joints de grains. Ceci explique également la légère expansion de la cellule unitaire.

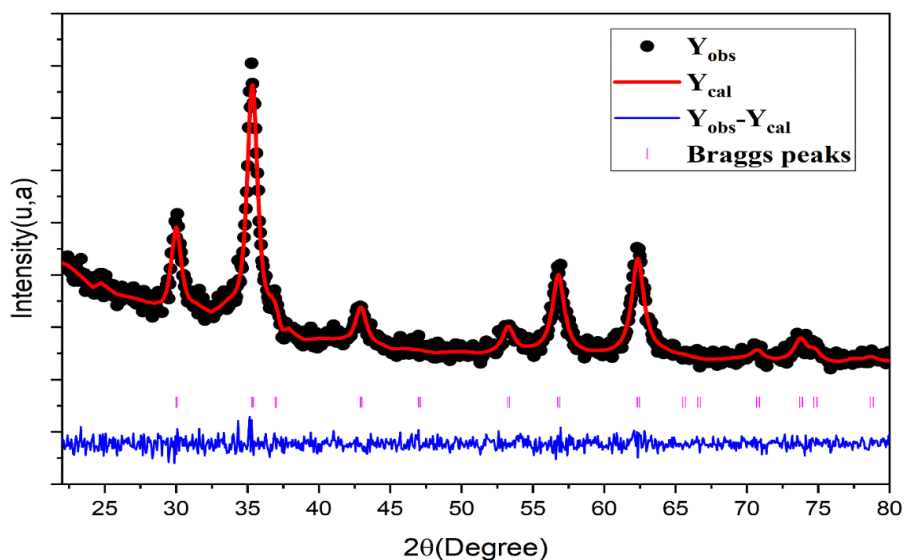


Fig.3 Les diagrammes XRD affinés par Rietveld

Sample	Lattice parameter ($\text{\AA}$)	Crystallites size (nm)	The strain ε	Theoretical density (g/cm^3)	$u(\bar{4}3m)$ ($\text{\AA}$)
$\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{1.95}\text{Mo}_{0.02}\text{Tb}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_4$	8.424	5	0.003	5.237	0.388

Tableau.1 Les paramètres structuraux de l'échantillon

L'incorporation d'éléments de terres rares dans un réseau spinelle peut provoquer une micro-déformation du réseau. Dans ce cas, la méthode de Williamson-Hall [45] a été utilisée pour estimer

la taille moyenne des cristallites et la déformation du réseau. La taille moyenne des cristallites et la déformation $D_W - H$ induite ont été calculées à l'aide de l'équation de Williamson-Hall :

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D_W - H} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (1)$$

Où k est une constante, ε est la déformation induite dans les échantillons, β est la largeur maximale à mi-hauteur (en radians), et λ est la longueur d'onde des rayons X utilisés (1,5406 Å).

La taille moyenne des cristallites (5nm) est significativement inférieure à celle correspondant à la ferrite pure Mn-Zn (15 nm) trouvée dans la littérature [46,47]. Ceci prouve que le molybdène et les terres rares ont été entièrement incorporés dans les sites octaédriques de la matrice et la migration du fer vers le site tétraédrique, d'où une solubilité totale. En outre, les ions de terres rares ont généralement une structure stable, ce qui confère aux ions de terres rares une grande stabilité thermique. Ainsi, une grande quantité d'énergie est nécessaire pour former la liaison $\text{Re}^{3+}-\text{O}^{2-}$, la cristallisation et la croissance des grains nécessitent des températures plus élevées. L'échantillon avec les ions de terres rares présente une stabilité thermique élevée par rapport à celle du ferrite Zn-Mn pur. En effet, les liaisons $\text{Mo}^{3+}-\text{O}^{2-}$ (502 kJ mol⁻¹), $\text{Sm}^{3+}-\text{O}^{2-}$ (573 kJ mol⁻¹), $\text{Tb}^{3+}-\text{O}^{2-}$ (694 kJ mol⁻¹), $\text{Gd}^{3+}-\text{O}^{2-}$ (715 kJ mol⁻¹), sont plus importantes par rapport à la liaison $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ (334 kJ mol⁻¹) du point de vue énergétique [48]. Par conséquent, plus d'énergie est nécessaire pour faire entrer les ions des éléments dopants dans la matrice de spinelle.

La valeur de la micro-déformation (ε) est positive, indiquant la présence d'une légère expansion dans le réseau [45]. Ceci peut être expliqué par la présence de Mo^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} et Gd^{3+} de grandes tailles dans le réseau du ferrite Mn-Zn.

Selon la littérature, il a été montré que la distribution cationique détermine les propriétés physiques (magnétiques et électriques...) des ferrites, cette distribution dépend de la méthode et aussi des conditions d'élaboration. Le ferrite Mn-Zn existe sous forme de ferrite mixte dans laquelle Zn et Mn sont répartis entre les sites octaédriques et tétraédriques. La formule structurale de ces ferrites est $(\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-y}\text{Fe}_{(1-x-y)})[\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_y\text{Fe}_{(1+x+y)}]\text{O}_4$. Dans le présent travail, la formule structurale de la distribution cationique est donnée comme $[\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_{(1-x-y)}][\text{Mn}_{0.5-x}\text{Zn}_{0.5-y}\text{Fe}_{(0.95-x-y)}\text{Tb}_{0.01}\text{Mo}_{0.02}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}]\text{O}_4$. Une estimation de la distribution cationique a été déterminée par la méthode de Bertaut [49]. Dans cette méthode, les rapports d'intensité observés de certains plans avec les rapports d'intensité sont calculés selon l'expression suivante :

$$\frac{I_{hkl}^{Obs}}{I_{h'k'l'}^{Obs}} \propto \frac{I_{hkl}^{Cal}}{I_{h'k'l'}^{Cal}}$$

Où I_{hkl}^{Obs} et I_{hkl}^{Cal} sont les intensités observées et calculées de la réflexion (hkl), respectivement. Dans cette étude, nous avons pris les réflexions (2 2 0), (4 0 0), et (4 4 0) pour calculer le rapport d'intensité car les rapports d'intensité des plans I220 / I400 et I220/I440 sont considérés comme sensibles pour la distribution cationique [50]. L'intensité des rayons X des différents plans (I_{hkl}) pour un échantillon de poudre est calculée en utilisant la formule suivante [51] :

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

où L_p est le facteur de polarisation de Lorentz, P est le facteur de multiplicité et F est le facteur de structure. Le facteur L_p a été calculé en utilisant la relation suivante [50] :

$$L_p = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin^2(\theta) \cos(\theta)} (3)$$

Un programme informatique a été utilisé pour calculer les différentes combinaisons possibles de cations afin de déterminer x et y . Les intensités des différents plans ont été calculées pour toutes les combinaisons et sont comparées aux intensités expérimentales. En outre, la validité de la distribution cationique proposée peut être examinée en calculant la constante de réseau théorique à l'aide de la relation [52] :

$$a_{th} = \frac{8}{3\sqrt{3}} ((r_A + R_o) + \sqrt{3}(r_B + R_o)) (4)$$

où R_o est le rayon de l'ion oxygène ($R_o=1,32$), et r_A et r_B sont les rayons des sites tétraédrique et octaédrique, respectivement. Qui peuvent être calculés à l'aide des relations suivantes :

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

$$r_B = \frac{1}{2} ((0.5 - x) r_{Mn^{2+}} + (0.5 - y) r_{Zn^{2+}} + (0.95 + x + y) r_{Fe^{3+}} + 0.01(r_{Sm^{3+}} + r_{Gd^{3+}} + r_{Tb^{3+}}) + 0.02 r_{Mo^{3+}})$$

où $r_{Fe^{3+}}$, $r_{Zn^{2+}}$, $r_{Mn^{2+}}$, $r_{Gd^{3+}}$, $r_{Sm^{3+}}$, $r_{Tb^{3+}}$, et $r_{Mo^{3+}}$ and sont les rayons ioniques des ions Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} et Ho^{3+} , respectivement.

La distribution cationique estimée est présentée sur le tableau 2. Comme le montre le tableau 2, il est raisonnable de considérer que les ions de terres rares qui occupent les sites octaédriques en raison de leur grand rayon ionique et aussi de leur configurations électroniques qui sont stables

dans le champ cristallin octaédrique. Alors que les ions Zn, Mn et Fe occupent les deux sites tétraédriques et octaédriques.

$a_{exp}(\text{\AA})$	$a_{th}(\text{\AA})$	$r_A(\text{\AA})$	$r_B(\text{\AA})$	$u(\overline{43}m)$ ($\text{\AA}$)	Distribution cationique	
					A-site	B-site
8.424	8.424	0.681	0.685	0.388	Zn_{0.211}Mn_{0.458}Fe_{0.331}	Zn_{0.289}Mn_{0.042}Fe_{1.619} Mo_{0.02}Sm_{0.01}Gd_{0.01}Tb_{0.01}

Tableau.2 La distribution estimée des cations de l'échantillon

Le paramètre de position de l'oxygène u dépend de la composition chimique, des conditions de préparation et de la procédure de chauffage. Ce paramètre est une mesure quantitative du déplacement des ions oxygène entourant un site tétraédrique, ce paramètre est calculé par [52]:

$$u(\overline{43}m) = \frac{(r_A + R_O)}{a_{exp}\sqrt{3}} + \frac{1}{4} \quad (5)$$

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

Pour une structure fcc parfaite massif, $u_{ideal} = 0,375$. Il a été observé que la valeur calculée dans le présent travail de u est plus élevée que la valeur idéale. Mais Thakur et al ont rapporté que la valeur du paramètre de position de l'oxygène u de la nanoferrite Zn-Mn pure est égale à 0.388 pour $Zn_{0.5}Mn_{0.5}Fe_2O_4$ [53]. Cette valeur est en bon accord avec nos résultats.

IV. 3. 3. Propriétés magnétiques

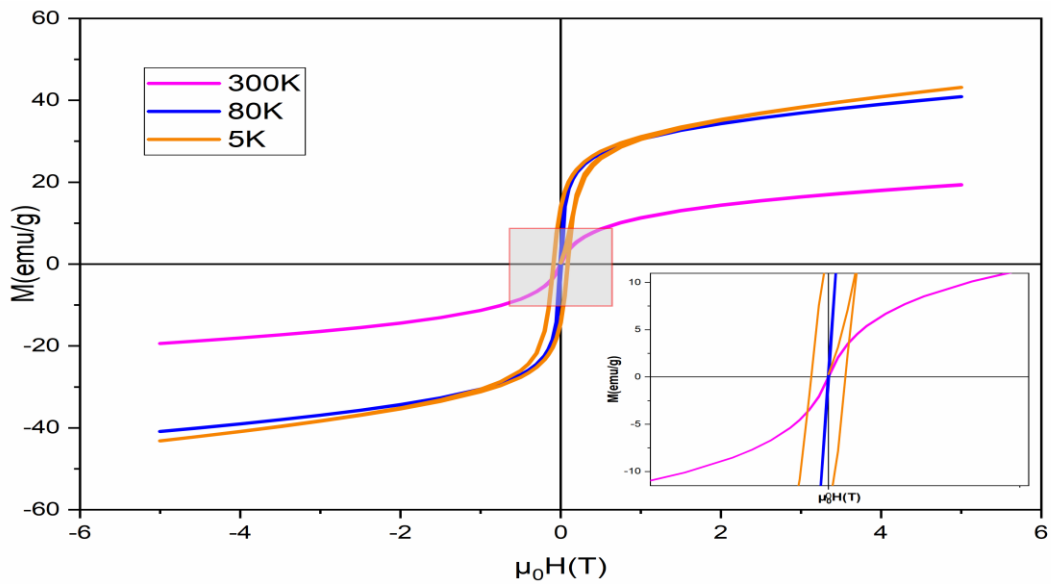


Fig.4 Les cycles d'Hysth r sis M-H de l'échantillon

Les propriétés magnétiques (cycles d'hystérésis) ont été mesurées à température ambiante (300 K) , 80 K et à 5 K à l'aide du magn t m tre SQUID (MPMS XL7, Magnetic Property Measurement System, de Quantum Design), sous un champ externe de ∓ 50 KOe. La dépendance en température des courbes d'aimantation dans des conditions de refroidissement à champ nul et de refroidissement sous champ ont également été mesurées. Les cycles d'hystérésis à des températures de 300 K, 80 K, et 5 K sont présentés sur la figure 4. L'aimantation de saturation M_s , l'aimantation rémanente M_r , la coercivité H_c , et le rapport M_r/M_s sont reportés dans le tableau 3. Notons que les valeurs de l'aimantation de saturation M_s ont été déterminées par l'extrapolation des courbes d'aimantation M en fonction de $1/H$   $1/H \rightarrow 0$ [54].

	$M_s(\text{emu g}^{-1})$	$M_r(\text{emu g})$	$\mu_0 H_c(\text{T})$	M_r/M_s	$n_B(\text{Obs})$ (μ_B)	$n_B(\text{Cal})$ (μ_B) Neel	θ_{Y-K}
300K	22.51	0	0	0	0.98	--	--
80K	43.35	0	0	0	1.845	--	--
5K	46.13	13.87	0.087	0.30	1.96	4.5871	47.13

Tableau.3 Propriétés magnétiques de l'échantillon

Les valeurs de rémanence et de coercivité à 300 K et 80 K prouvent que nous avons affaire à un comportement superparamagnétique, tandis qu'à 5 K, la rémanence et la coercivité sont toutes deux non nulles, ce qui peut s'expliquer par le fait que nous assistons à une transition magnétique vers un comportement ferrimagnétique.

Il est connu que les propriétés magnétiques des ferrites sont fortement influencées par la méthode de synthèse, sa composition, les additifs et les microstructures du matériau. L'augmentation de H_c et M_r à 5 K peut être attribuée en premier lieu à l'absence de l'énergie thermique d'agitation, et en second lieu à la non-compensation des interactions d'échange entre le sous-réseau qui compose la structure, et donc le mécanisme de magnétisation rotationnelle est présent. L'apparition du superparamagnétisme à 80 K et 300 K indique que l'anisotropie magnétocristalline, qui est importante pour maintenir les ions magnétiques dans certaines directions, est faible par rapport à l'énergie thermique car la taille des cristallites est relativement très petite. Pour les nanoparticules magnétiques de petite taille présentant un comportement superparamagnétique, la taille moyenne des particules magnétiques à 300 K peut également être calculée en utilisant la fonction de Langevin [55].

$$M = M_s \left[\coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \left(\frac{k_B T}{\mu H}\right) \right] \quad (6)$$

Où μ est le moment magnétique d'un monodomaine, k_B est la constante de Boltzmann. L'excellent ajustement a été obtenu et il est montré dans la Fig.5. Le moment magnétique (μ) obtenu à partir des ajustements pour les échantillons est $(1,3405 \cdot 10^{-14} \text{ emu})$ $1,445 \cdot 10^3 \mu_B$, ce qui indique que l'échantillon est monodomaine et possède des superspins [56]. La taille moyenne des

particules magnétiques a été calculée en supposant la particule sphérique de diamètre D, avec l'expression [55,57].

$$\mu = \frac{\pi M_s D^3}{6} (7)$$

La taille effective des nanoparticules magnétiques (2,86 nm) est en bon accord avec les résultats obtenus à partir des données XRD.

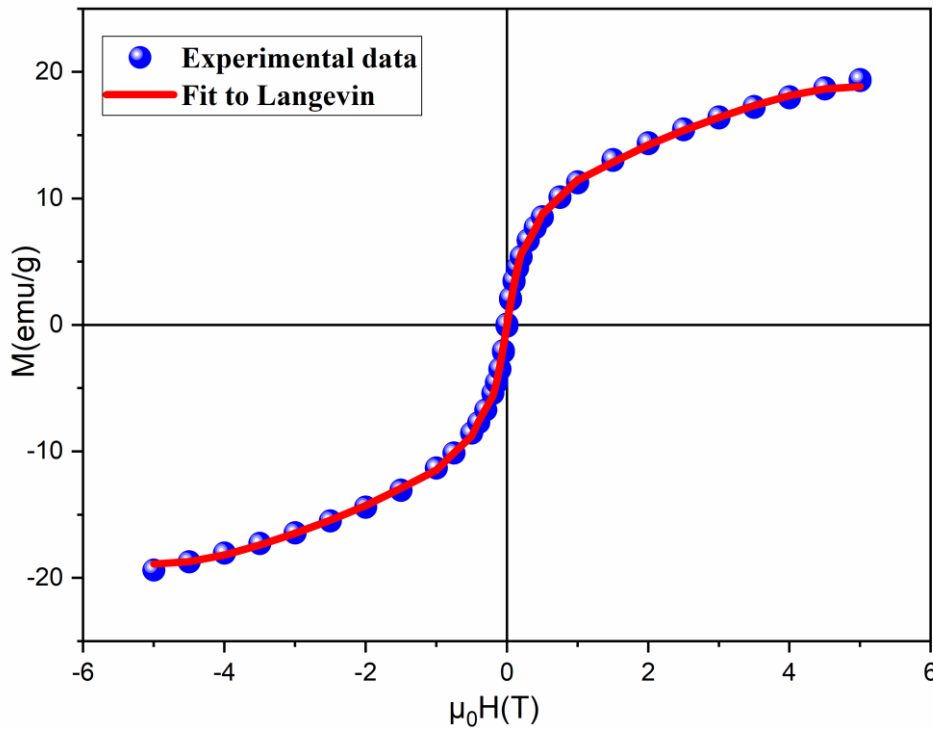


Fig.5 Ajustement de Langevin pour l'échantillon à température ambiante

Selon la littérature, l'aimantation à saturation M_s , des poudres est généralement inférieure à celle de la valeur massive et est même inférieure lorsque la taille moyenne des particules de la poudre est très petite [58-60]. La raison de ce phénomène peut être la suivante : Si la taille des particules dépasse un diamètre critique, il y aura généralement plus d'un domaine magnétique dans la particule. Dans notre cas, nous remarquons qu'à 300 K, 80 K et 5 K, les valeurs de l'aimantation à saturation sont plus faibles. Dans la littérature, des résultats similaires ont été obtenus par plusieurs chercheurs comme le montre le tableau 4, concernant les études du ferrite Zn-Mn. La raison de la diversité de ces résultats est que les propriétés magnétiques des nanoparticules dépendent étroitement de la composition stœchiométrique, de la méthode de préparation, et surtout principalement de la taille des particules [61]. Ce phénomène s'explique par le fait que, lorsque la

température augmente, la rémanence et la coercivité diminuent en valeur en raison des barrières énergétiques franchies par l'énergie d'activation thermique. En poursuivant la même tendance, les nanoparticules atteignent, à une certaine température, l'état superparamagnétique où tous les moments magnétiques fluctuent arbitrairement le long des axes faciles d'aimantation, et les mêmes propriétés magnétiques M_r et H_c ont des valeurs nulles. Les nanoparticules de ferrite monodomaine peuvent exister à l'état ferrimagnétique ou superparamagnétique. A température ambiante, le seuil superparamagnétique, estimé selon la théorie de Néel, existerait à environ 10 nm. Ceci est en très bon accord avec nos résultats, étant donné que la taille des nanoparticules obtenues est de l'ordre de 5 nm .

Tableau.4 Propriétés magnétiques de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ trouvées dans la littérature

Formula	Method of synthesis	D (nm)	Ms (emu/g)	Hc (Oe)	Ref
$Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$	Co-precipitation	12.9	23	0	[62]
		21	10	47.4	[63]
		25.81	39.66	--	[64]
		16	10	47.18	[65]
		10.14	34.5	--	[47]
	Sol-gel	9	16	0	[66]
		20	24	68	[13]
		32.2	37.89	77.85	[25]

Il faut également noter que la répartition cationique entre les deux sites A et B et les interactions d'échange entre les sites A et B, jouent un rôle crucial dans la détermination du comportement magnétique global [64]. Il est important de noter que la force d'interaction ou d'échange entre les moments des deux ions métalliques présents sur différents sites dépend étroitement des distances entre ces ions et l'ion oxygène qui les relie, ainsi que de l'angle entre les trois ions. L'interaction est plus forte lorsque l'angle est de 180° , et également pour des distances inter-ioniques plus courtes.

Dans ce sens, il est nécessaire de calculer les distances inter-atomiques et les angles entre les atomes, afin d'étudier l'effet des interactions d'échange sur l'aimantation à saturation. La distance entre cation-anion (p, q, r, et s), cation-cation (b, c, d, e, et f), et les angles entre eux dans

les ferrites spinelles sont montrés dans le tableau 5 et le tableau 6. Ces valeurs ont été calculées en utilisant la méthode suggérée par plusieurs chercheurs [47,52] .

Tableau 5 : Distances inter-ioniques calculées entre les cations-anions (Me-O) et les cations-cations (Me-Me) de l'échantillon.

Parameters	b(Å)	c(Å)	d(Å)	e(Å)	f(Å)	p(Å)	q(Å)	r(Å)	s(Å)	ref
Present work	2.9781	3.4921	3.6474	5.4711	5.1582	2.0047	1.9988	3.8274	3.705	Present work
Zn _{0.5} Mn _{0.5} Fe ₂ O ₄	2.9747	3.4882	3.6433	5.4650	5.1524	2.0008	1.9994	3.8279	3.700	[64]

Tableau.6 L'angle de liaison calculé de l'échantillon

Parameters	$\theta_1(^{\circ})$	$\theta_2(^{\circ})$	$\theta_3(^{\circ})$	$\theta_4(^{\circ})$	$\theta_5(^{\circ})$	ref
Present work	121.4450	137.230	95.933	126.5834	69.751	Present work
		4	9		6	
Zn _{0.5} Mn _{0.5} Fe ₂ O ₄	121.387	121.387	96.041	126.701	69.435	[64]
			6			

Il est à noter que ces valeurs sont en très bon accord avec les valeurs trouvées par plusieurs chercheurs, dans le cas de nanoparticules Zn_{0.5}Mn_{0.5}Fe₂O₄, préparées par la méthode de coprécipitation (voir Tableau.5). La différence des valeurs des distances interioniques est due au dopage par des ions de grand rayon ionique de Mo³⁺, Tb³⁺, Sm³⁺, et Gd³⁺. De plus, l'augmentation des valeurs des angles suggère l'augmentation des interactions cation-cation ou cation-anion et la diminution indique un affaiblissement des interactions concernées. On peut observer que les angles θ_1 , θ_2 et θ_5 ont augmenté tandis que θ_3 et θ_4 ont diminué suite au dopage avec des ions de terres rares et du molybdène (Mo³⁺, Tb³⁺, Sm³⁺ et Gd³⁺), ce qui indique des interactions A-A et A-B fortes et des interactions B - B faibles. malgré la présence d'ions à fort moment magnétique Gd³⁺ (7 μ_B) et Tb³⁺ (9 μ_B) l'aimantation rémanente reste nulle ou faible, concernant ce cas, plusieurs chercheurs ont rapporté que ce comportement est généralement dû à un désordre structural [67]. En effet, les particules présentant le plus grand désordre semblent être celles dont l'aimantation est la plus faible. Le désordre affectera principalement la couche superficielle des particules et sera accompagné d'un désordre magnétique dû à un désalignement des spins autour de la direction de l'aimantation principale de la particule, ce désalignement est appelé "spin canting" [67]. Ce désordre de spin est induit par la réduction de la taille et le fait qu'un grand nombre d'atomes se

trouvent à la surface. Leur environnement magnétique sera donc frustré par rapport au matériau massif, et il se produit davantage de désordre de spin, ce qui peut s'expliquer par la diminution de la valeur du moment magnétique. Pour démontrer la présence des défauts (spin canting), nous avons déterminé le moment magnétique théorique calculé $n_B(Cal)$.

Le moment magnétique $n_B(obs)$ en termes d'unités de formule de μ_B (magnétron de Bohr) a été calculé à partir de :

$$n_B(obs) = \frac{M \times M_s}{5585} (8)$$

Où M est le poids moléculaire de l'échantillon, M_s est la magnétisation à saturation.

Selon la distribution cationique, le moment magnétique théorique $n_B(cal)$ a été calculé par le modèle de Neel $n_B(obs) = M_B - M_A$ en utilisant les moments magnétiques des cations Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} et Mo^{3+} donnés respectivement par $5\mu_B$, $0\mu_B$, $5\mu_B$, $7\mu_B$, $0.71\mu_B$, $9\mu_B$, and $3\mu_B$. Les valeurs calculées $n_B(cal)$ ainsi que les valeurs observées $n_B(obs)$ sont listées dans le tableau.3. Il est clair qu'il existe une différence entre les deux moments $n_B(obs)$ et $n_B(cal)$ pour l'échantillon. Cette différence significative entre les valeurs des moments magnétiques expérimentaux et théoriques suggère que certaines composantes magnétiques non colinéaires coexistent avec celles qui sont ordonnées. Par conséquent, l'ordre magnétique dans les deux échantillons n'est pas régi par l'ordre magnétique de Neel [21], mais par celui de Yafet - Kittel [68]. Selon le modèle Y - K, dans la matrice spinelle, la présence d'ions non magnétiques dans les sites octaédriques (B), tels que Zn^{2+} , pourrait modifier la disposition non colinéaire ou inclinée du spin. Dans ce cas, le réseau B peut être divisé en deux sous-réseaux, B_1 et B_2 , chacun ayant des moments magnétiques d'égale magnitude et chacun s'inclinant de manière opposée selon le même angle θ_{Y-K} , par rapport à la magnétisation nette à 0 K. En supposant que l'inclinaison se produit uniquement sur les sites B. L'existence d'un spin incliné et le moment magnétique de l'échantillon peuvent être observés en déterminant l'angle θ_{Y-K} . La valeur de l'angle Yafet et Kittel θ_{Y-K} , a été calculée en utilisant la formule [69] ;

$$n_B = M_B \cos(\theta_{Y-K}) - M_A (9)$$

Où M_B et M_A sont les moments magnétiques sur les sites B et A.

L'angle de Yafet et Kittel calculé θ_{Y-K} est en très bon accord avec les résultats obtenus dans la littérature [67,69-72], ce qui indique qu'une structure de canting de spin est présente dans

notre échantillon. Les principales caractéristiques de la structure de canting de spin d'un ion sont basées sur l'énergie d'anisotropie magnétique de ces ions dans A ou B, c'est-à-dire l'interaction du spin avec le champ appliqué et l'énergie d'échange du spin avec les spins voisins [73]. Pour les ions Fe^{3+} , l'énergie magnétique est due à l'alignement du spin qui est supérieur à l'énergie d'anisotropie [74]. Alors que pour les autres ions, l'énergie d'anisotropie est l'énergie dominante [75]. En conséquence, on peut conclure que l'augmentation de θ_{Y-K} est attribuée à la faveur accrue de l'arrangement de spin triangulaire sur les sites B.

La température de la transition entre le superparamagnétisme et le ferrimagnétisme est appelée température de blocage T_B , c'est-à-dire la température à laquelle la barrière énergétique de l'anisotropie magnétique d'un nano-aimant est levée par activation thermique, entraînant la fluctuation de son aimantation. (Un matériau magnétiquement anisotrope alignera son moment avec l'un des axes faciles). Selon la théorie de Néel [76], la température de blocage devrait augmenter avec la constante d'anisotropie magnétocristalline et la taille moyenne des particules.

Une technique rapide et simple pour déterminer la température de blocage est obtenue par des mesures de magnétométrie en courant continu, dans lesquelles on utilise une procédure de refroidissement à champ nul/champ magnétique. Essentiellement, l'échantillon est refroidi à partir de la température ambiante dans un champ magnétique nul (ZFC) et sous un champ magnétique (FC). Ensuite, un petit champ magnétique est appliqué, et la magnétisation est mesurée pendant le chauffage.

La Fig.6 montre la dépendance de l'aimantation en fonction de la température par les procédures ZFC et FC de 5K à 300 K dans un faible champ magnétique appliqué de 100 Oe. Il faut noter que lorsque la température diminue, les aimantations ZFC et FC ; les courbes ZFC et FC coïncident et augmentent de manière monotone jusqu'à une certaine température où les deux courbes associées à la ZFC et à la FC bifurquent, cette température est appelée la température d'irréversibilité T_i , en dessous de laquelle la courbe associée à FC continue d'augmenter, tandis que la ZFC augmente lorsque la température diminue et atteint un large maximum, la température associée à ce maximum est appelée la température de blocage $T_B = 94$ K. Selon des études antérieures dans la littérature, il a été démontré qu'en dessous de cette température (température de blocage) il y a une transition du superparamagnétisme au ferrimagnétisme, ce qui est en très bon accord avec les mesures des cycles d'hystérésis présentées précédemment. En dessous de la température de blocage, l'aimantation du ZFC chute brusquement et à une certaine température appelée température de compensation ($T_{\text{com}} = 43$ K), elle est nulle et devient ensuite négative. Il

faut souligner que dans notre cas nous ne sommes pas en présence d'un comportement diamagnétique ($\partial M/\partial H < 0$), alors que dans le cas d'une aimantation négative nous avons ($\partial M/\partial H > 0$), et c'est le cas comme le montre la courbe de la Fig.5 et Fig.6.

Dans notre étude, le champ appliqué était de 100 Oe et l'aimantation négative a persisté jusqu'à plus de 43 K. Par conséquent, l'aimantation négative observée n'est pas due au champ résiduel dans l'aimant supraconducteur. De plus, Chandrasekhar et al [77] ont démontré dans leur travail que la magnétisation négative est due au champ résiduel dans l'aimant supraconducteur dans le cas où le champ appliqué est faible (2 Oe) mais lorsqu'un champ appliqué de 10 Oe la magnétisation négative n'est pas observée. Nous pouvons exclure sans risque la supraconductivité comme origine de l'aimantation négative observée.

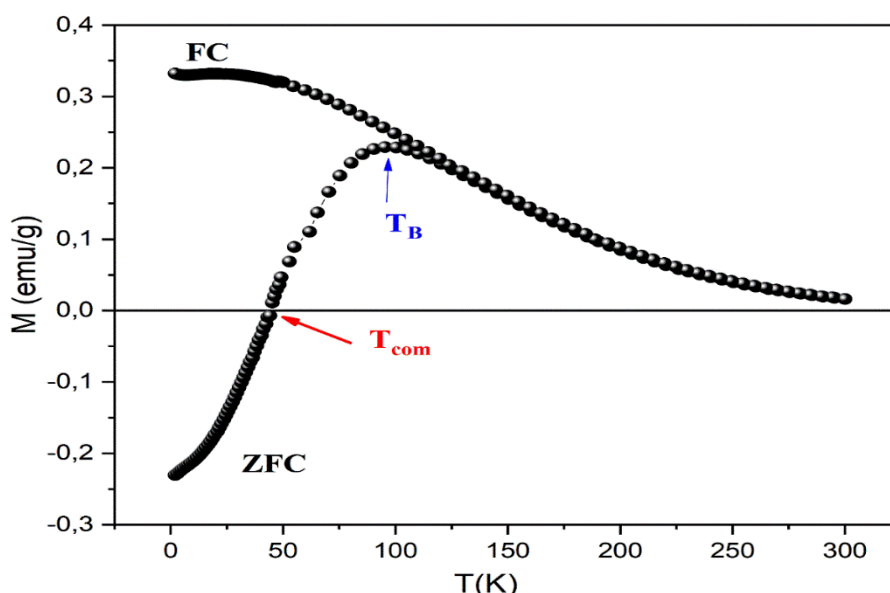


Fig 6. Magnétisation refroidie par champ nul (ZFC) et refroidie sous champ (FC) en fonction de la température, mesurée dans un champ externe de 100 Oe.

Ainsi, pour expliquer cette particularité d'aimantation négative, nous prenons en compte la distribution cationique, la structure, le comportement magnétique du spinelle cubique, et la compétition entre les deux sous-réseaux. Le premier sous-réseau est formé par les sites tétraédriques (A) et le second sous-réseau octaédrique (B) est formé par Mo, Sm, Gd, Fe et Mn. Pour un composé avec deux sous-réseaux, l'aimantation nette est la somme de l'aimantation associée aux deux sous-réseaux est dépendante de la température. Suite à la diminution de la température, les spins de Mo, Sm, Gd, Fe et Mn commencent à s'ordonner progressivement avec une aimantation antiparallèle à la direction du champ appliqué. Pendant ce temps, l'interaction

ferromagnétique dans le sous-réseau tétraédrique est également intensifiée. Ainsi, à $T_{comp} < T < T_B$, bien que l'aimantation du sous-réseau Mo, Sm, Gd, Fe, et Mn de direction négative contribue à l'aimantation totale, la première aimantation du sous-réseau de direction positive est toujours supérieure à celle du second sous-réseau de direction négative. C'est pourquoi l'aimantation nette a une valeur positive. Lorsque la température T_{comp} est atteinte, l'aimantation nette est annulée, ce qui signifie que l'aimantation du sous-réseau octaédrique est égale à celle du sous-réseau tétraédrique, et nous pouvons avoir :

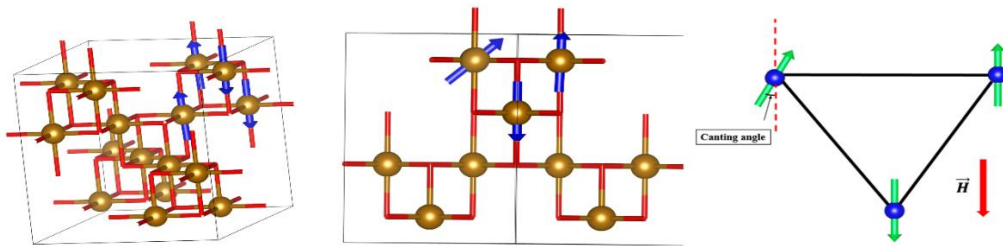
$$M_B \cos(\theta_{Y-K}) = M_A \quad (10)$$

Lorsque la température diminue en dessous de T_{comp} , l'interaction antiferromagnétique devient prépondérante, ce qui entraîne une aimantation négative. De plus, dans cette gamme de température, lorsque le champ appliqué est suffisamment grand, certains des sous-réseaux ordonnés de Mo, Sm, Gd, Fe et Mn tournent de manière antiparallèle à la direction du champ, ce qui tend à orienter la diminution de l'aimantation négative.

Il faut noter que deux autres facteurs caractéristiques contribuent à l'apparition de ce phénomène, le premier est la forte anisotropie des terres rares, le second est la frustration. En effet, la frustration magnétique dans le sous-réseau octaédrique donne lieu à une non-compensation des moments magnétiques et sera également orientée dans la direction du champ appliqué. Parallèlement, l'interaction ferromagnétique dans le sous-réseau tétraédrique est affaiblie par le dopage avec Mo, Sm, Gd, Tb et Mn, et la migration de Zn vers le site tétraédrique, et sera beaucoup plus influencée par l'interaction antiferromagnétique dans le sous-réseau octaédrique. En changeant la direction du champ de mesure, les moments ferromagnétiques ont tendance à s'inverser en suivant la direction du champ, mais les moments non compensés ne peuvent pas s'inverser en raison de la forte interaction antiferromagnétique qui provoque une frustration dans les entités triangulaires, comme le montre la Fig.7. Ainsi, les moments non compensés créent une force de blocage supplémentaire sur l'inversion des spins ferromagnétiques. Par ailleurs, Ghanathe et al [78] expliquent le phénomène d'aimantation négative observé avec un modèle à deux sous-réseaux (AB_2O_4) en utilisant la théorie du champ moléculaire. Ces chercheurs rapportent que l'interaction d'échange magnétique entre les ions placés sur les sites A et B est négative. Cette forte interaction d'échange négative entraîne l'alignement des moments magnétiques des ions du site A dans la direction opposée à la direction d'alignement des moments magnétiques des ions du site B. Le moment magnétique net du sous-réseau octaédrique dans une unité de formule ($2MB$) domine

celui du sous-réseau tétraédrique (MA) au-dessus de T_{Comp} et vice versa au-dessous de T_{Comp} , ce qui entraîne une inversion de signe du moment net. Ceci nous permet de résumer que le mécanisme responsable de la magnétisation négative dans notre cas résulte du couplage d'échange négatif entre le sous-réseau ferromagnétique et le sous-réseau antiferromagnétique canté [79-87].

Fig.7 Frustration des spins dans les entités triangulaires



IV. 4. Conclusion

Le comportement de synthèse des nanoparticules de ferrite Mn-Zn dopées au molybdène (Mo) et aux terres rares (Gd, Tb, Sm) a été étudié. Des nanoparticules de $Zn_{0.5}Mn_{0.5}Fe_{1.95}Mo_{0.02}Tb_{0.01}Sm_{0.01}Gd_{0.01}O_4$ ont été préparées avec succès en utilisant la technique de co-précipitation. Ces nanoparticules ont été obtenues sans aucune impureté. La taille des particules s'est avérée être de 8 nm. La température minimale requise pour préparer les nanoparticules de ferrite de cobalt en phase pur a été déterminée comme étant de 500 °C, et le temps de recuit requis à cette température a été déterminé comme étant de 2 heures. Le processus de traitement thermique a été optimisé en obéissant à des mesures thermogravimétriques afin de réduire le coût de l'opération. Les propriétés magnétiques des échantillons ont été mesurées et ont démontré que les particules suivaient un comportement superparamagnétique à température ambiante (300 K) et à 80 K, avec une aimantation de saturation de 22,51 et 43,35 emu/g, respectivement, et un faible ferrimagnétisme à 5 K, avec une aimantation de saturation de 46,13 emu/g. Ce concept physique concernant le phénomène d'aimantation négative est potentiellement intéressant pour une série d'applications possibles dans les dispositifs micro-ondes et

microélectroniques, tels que les mémoires magnétiques à accès aléatoire basées sur le couple de transfert de spin (STT-MRAM) et les télécommunications.

IV. 5. References

- [1] Lim I-IS, Njoki PN, Park H-Y, et al. Gold and magnetic oxide/gold core/shell nanoparticles as bio-functional nanoprobes. *Nanotechnology*. 2008;19:305102.
- [2] Sugimoto M. The past, present, and future of ferrites. *J Am Ceram Soc*. 1999;82:269–280.
- [3] Feng Q, Ma XH, Yan QZ, et al. Preparation of soft-agglomerated nano-sized ceramic powders by sol–gel combustion process. *Mater Sci Eng B*. 2009;162:53–58.
- [4] Köseoğlu Y, Bay M, Tan M, et al. Magnetic and dielectric properties of $\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles synthesized by PEG-assisted hydrothermal method. *J Nanoparticle Res*. 2011;13:2235–2244.
- [5] Köseoğlu Y. Structural and magnetic properties of Cr doped NiZn-ferrite nanoparticles prepared by surfactant assisted hydrothermal technique. *Ceram Int*. 2015;41:6417–6423.
- [6] Javed H, Iqbal F, Agboola PO, et al. Structural, electrical and magnetic parameters evaluation of nanocrystalline rare earth Nd^{3+} -substituted nickel-zinc spinel ferrite particles. *Ceram Int*. 2019;45:11125–11130.
- [7] Hua Su, Huaiwu Zhang, Xiaoli Tang, et al. Effects of calcining and sintering parameters on the magnetic properties of high-permeability MnZn ferrites. *IEEE Trans Magn*. 2005;41:4225–4228.
- [8] Mathur P, Thakur A, Singh M. Low temperature processing of Mn–Zn nanoferrites. *J Mater Sci*. 2007;42:8189–8192.
- [9] Thakur A, Mathur P, Singh M. Study of dielectric behaviour of Mn–Zn nano ferrites. *J Phys Chem Solids*. 2007;68:378–381.
- [10] Ostoréro J, Guillot M. High field magnetization of aluminum-doped cobalt ferrite single crystals. *J Appl Phys*. 1990;67:4935–4937.
- [11] Thang PD, Rijnders G, Blank DHA. Spinel cobalt ferrite by complexometric synthesis. *J Magn Magn Mater*. 2005;295:251–256.
- [12] Thakur P, Taneja S, Sindhu D, et al. Manganese Zinc Ferrites: a Short Review on Synthesis and Characterization. *J Supercond Nov Magn*. 2020;33:1569–1584.

- [13] Angadi VJ, Choudhury L, Sadhana K, et al. Structural, electrical and magnetic properties of Sc 3+ doped Mn-Zn ferrite nanoparticles. *J Magn Magn Mater*. 2017;424:1–11.
- [14] Elansary M, Belaiche M, Ahmani Ferdi C, et al. Novel ferrimagnetic nanomaterial $\text{Sr}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Gd}_y\text{Sm}_z\text{Fe}_{(12-(z+y))}\text{O}_{19}$ for recording media applications: experimental and theoretical investigations. *New J Chem*. 2021;10.1039.D1NJ00938A.
- [15] Rezlescu N, Rezlescu E, Popa PD, et al. Effects of rare-earth oxides on physical properties of Li-Zn ferrite. *J Alloys Compd*. 1998;275–277:657–659.
- [16] Naik PP, Tangsali RB, Meena SS, et al. Influence of rare earth (Nd+3) doping on structural and magnetic properties of nanocrystalline manganese-zinc ferrite. *Mater Chem Phys*. 2017;191:215–224.
- [17] Ateia E, Ahmed MA, El-Aziz AK. Effect of rare earth radius and concentration on the structural and transport properties of doped Mn–Zn ferrite. *J Magn Magn Mater*. 2007;311:545–554.
- [18] Tanbir K, Ghosh MP, Singh RK, et al. Gd-doped soft Mn–Zn nanoferrites: synthesis, microstructural, magnetic and dielectric characterizations. *J Mater Sci Mater Electron*. 2020;31:3529–3538.
- [19] Zhong XC, Guo XJ, Zou SY, et al. Improving soft magnetic properties of Mn-Zn ferrite by rare earth ions doping. *AIP Adv*. 2018;8:047807.
- [20] Xiang J, Shen X, Zhu Y. Effects of Ce3+ doping on the structure and magnetic properties of Mn-Zn ferrite fibers. *Rare Met*. 2009;28:151–155.
- [21] Xing Q, Peng Z, Wang C, et al. Doping effect of Y3+ ions on the microstructural and electromagnetic properties of Mn–Zn ferrites. *Phys B Condens Matter*. 2012;407:388–392.
- [22] Upadhyay RV, Parekh K, Belova L, et al. Low-field DC-magnetization study of Ho3+-doped Mn–Zn ferrite ferrofluid. *J Magn Magn Mater*. 2007;311:106–110.
- [23] Thakur P, Sharma R, Kumar M, et al. Structural, morphological, magnetic and optical study of co-precipitated Nd3+ doped Mn-Zn ferrite nanoparticles. *J Magn Magn Mater*. 2019;479:317–325.
- [24] Solyman S. Transport properties of La-doped Mn–Zn ferrite. *Ceram Int*. 2006;32:755–760.

- [25] Ji B, Tian C, Zhang Q, et al. Magnetic properties of samarium and gadolinium co-doping Mn-Zn ferrites obtained by sol-gel auto-combustion method. *J Rare Earths*. 2016;34:1017–1023.
- [26] Jagadeesha Angadi V, Rudraswamy B, Sadhana K, et al. Effect of Sm³⁺-Gd³⁺ co-doping on dielectric properties of Mn-Zn ferrites synthesized via combustion route. *Mater Today Proc*. 2016;3:2178–2186.
- [27] Angadi VJ, Anupama AV, Kumar R, et al. Evidence of structural damage in Sm and Gd co-doped Mn–Zn ferrite ceramics due to high-energy gamma irradiation. *Ceram Int*. 2016;42:15933–15939.
- [28] Jagadeesha Angadi V, Rudraswamy B, Sadhana K, et al. Effect of Sm³⁺–Gd³⁺ on structural, electrical and magnetic properties of Mn–Zn ferrites synthesized via combustion route. *J Alloys Compd*. 2016;656:5–12.
- [29] Néel ML. Propriétés magnétiques des ferrites ; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme. *Ann Phys*. 1948;12:137–198.
- [30] Menyuk N, Dwight K, Wickham DG. Magnetization Reversal and Asymmetry in Cobalt Vanadate (IV). *Phys Rev Lett*. 1960;4:119–120.
- [31] Lakhani VK, Zhao B, Wang L, et al. Negative magnetization, magnetic anisotropy and magnetic ordering studies on Al³⁺-substituted copper ferrite. *J Alloys Compd*. 2011;509:4861–4867.
- [32] Tomiyasu K, Fukunaga J, Suzuki H. Magnetic short-range order and reentrant-spin-glass-like behavior in Co Cr₂O₄ and Mn Cr₂O₄ by means of neutron scattering and magnetization measurements. *Phys Rev B*. 2004;70:214434.
- [33] Wang L, Ding J, Roy A, et al. Cluster-glass behaviour of the substituted molybdenum ferrite: a magnetic and Mössbauer study. *J Phys Condens Matter*. 2000;12:9963–9972.
- [34] Khomchenko VA, Troyanchuk IO, Szymczak R, et al. Negative magnetization in La_{0.75}Nd_{0.25}CrO₃ perovskite. *J Mater Sci*. 2008;43:5662–5665.
- [35] Singh RP, Tomy CV. Observation of magnetization reversal and negative magnetization in Sr₂YbRuO₆. *J Phys Condens Matter*. 2008;20:235209.

- [36] Ferrimagnetic Mixed-Valency and Mixed-Metal Tris(oxalato)iron(III) Compounds: Synthesis, Structure, and Magnetism | Inorganic Chemistry [Internet]. [cited 2021 Jun 27]. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic950703v>.
- [37] Kahn O. The magnetic turnabout: Condensed-matter physics. *Nature*. 1999;399:21–22.
- [38] Chukalkin YG, Shtirts VR. Peculiarities of Magnetic Properties of the Garnet $\text{Y}_{2.25}\text{Gd}_{0.75}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ Irradiated by Fast Neutrons. *Phys Status Solidi A*. 1999;173:459–465.
- [39] Kumar A, Yusuf SM. The phenomenon of negative magnetization and its implications. *Phys Rep*. 2015;556:1–34.
- [40] Gupta A, Tandon RP, Shinde AB, et al. Negative spontaneous magnetization and semi-spin glass magnetic order in mixed spinel $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{1.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_4$. *J Appl Phys*. 2015;118:133902.
- [41] Kumar N, Sundaresan A. On the observation of negative magnetization under zero-field-cooled process. *Solid State Commun*. 2010;150:1162–1164.
- [42] Obaidat IM, Issa B, Albiss BA, et al. Investigating Negative Magnetization and Blocking Temperature in Aggregates of Ferrite Nanoparticles. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*. 2015;92:012011.
- [43] Yadav N, Kumar A, Rana PS, et al. Finite size effect on Sm^{3+} doped $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{SmFe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) ferrite nanoparticles. *Ceram Int*. 2015;41:8623–8629.
- [44] Venkataraju C, Sathishkumar G, Sivakumar K. Effect of cation distribution on the structural and magnetic properties of nickel substituted nanosized Mn–Zn ferrites prepared by co-precipitation method. *J Magn Magn Mater*. 2010;322:230–233.
- [45] Khorsand Zak A, Abd. Majid WH, Abrishami ME, et al. X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods. *Solid State Sci*. 2011;13:251–256.
- [46] Nabi MAU, Moin M, Hasan MS, et al. Study of Electrical Transport Properties of Cadmium-Doped Zn–Mn Soft Ferrites by Co-precipitation Method. *J Supercond Nov Magn* [Internet]. 2020 [cited 2021 Feb 27]; Available from: <http://link.springer.com/10.1007/s10948-020-05588-x>.

- [47] Phor L, Kumar V. Structural, magnetic and dielectric properties of lanthanum substituted $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. *Ceram Int*. 2019;45:22972–22980.
- [48] Luo Y-R. Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies [Internet]. 1st ed. CRC Press; 2007 [cited 2021 Feb 25]. Available from: <https://www.taylorfrancis.com/books/9781420007282>.
- [49] Weil L, Bertaut F, Bochirol L. Propriétés magnétiques et structure de la phase quadratique du ferrite de cuivre. *J Phys Radium*. 1950;11:208–212.
- [50] Heiba ZK, Mohamed MB, Wahba AM. Effect of Mo substitution on structural and magnetic properties of Zinc ferrite nanoparticles. *J Mol Struct*. 2016;1108:347–351.
- [51] Hussain A, Abbas T, Niazi SB. Preparation of $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites by sol–gel method and study of their cation distribution. *Ceram Int*. 2013;39:1221–1225.
- [52] Abouzir El, Elansary M, Belaiche M, et al. Magnetic and structural properties of single-phase Gd^{3+} -substituted Co–Mg ferrite nanoparticles. *RSC Adv*. 2020;10:11244–11256.
- [53] Thakur P, Sharma R, Sharma V, et al. Gd doped Mn-Zn soft ferrite nanoparticles: Superparamagnetism and its correlation with other physical properties. *J Magn Magn Mater*. 2017;432:208–217.
- [54] Mouhib Y, Belaiche M, Briche S. Elaboration, Characterization, and Magnetic Properties of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Nanoparticles of High Purity Using Molten Salts Technique. *Phys Status Solidi A*. 2018;215:1800469.
- [55] Kumar L, Kumar P, Kar M. Cation distribution by Rietveld technique and magnetocrystalline anisotropy of Zn substituted nanocrystalline cobalt ferrite. *J Alloys Compd*. 2013;551:72–81.
- [56] Mallesh S, Srinivas V, Vasundhara M, et al. Low-temperature magnetization behaviors of superparamagnetic MnZn ferrites nanoparticles. *Phys B Condens Matter*. 2020;582:411963.
- [57] Devi EC, Singh SD. Manifestation of Magnetic Characteristics of Zinc Ferrite Nanoparticles Using the Langevin Function. *J Supercond Nov Magn*. 2021;34:617–622.
- [58] El-Okr MM, Salem MA, Salim MS, et al. Synthesis of cobalt ferrite nano-particles and their magnetic characterization. *J Magn Magn Mater*. 2011;323:920–926.

- [59] Maaz K, Mumtaz A, Hasanain SK, et al. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles prepared by wet chemical route. *J Magn Magn Mater*. 2007;308:289–295.
- [60] Néel ML. Nouvelle théorie du champ coercitif. *Physica*. 1949;15:225–234.
- [61] Lu HM, Zheng WT, Jiang Q. Saturation magnetization of ferromagnetic and ferrimagnetic nanocrystals at room temperature. *J Phys Appl Phys*. 2007;40:320–325.
- [62] Yadav N, Kumar A, Rana PS, et al. Finite size effect on Sm³⁺ doped Mn_{0.5}Zn_{0.5}Sm_xFe_{2-x}O₄ (0 ≤ x ≤ 0.5) ferrite nanoparticles. *Ceram Int*. 2015;41:8623–8629.
- [63] Indrayana IPT, Siregar N, Suharyadi E, et al. The calcination temperature dependence of microstructural, vibrational spectra and magnetic properties of nanocrystalline Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄. *J Phys Conf Ser*. 2016;776:012021.
- [64] Phor L, Kumar V. Structural, thermomagnetic, and dielectric properties of Mn_{0.5}Zn_{0.5}Gd_xFe_{2-x}O₄ (x = 0, 0.025, 0.050, 0.075, and 0.1). *J Adv Ceram*. 2020;9:243–254.
- [65] Siregar N, Indrayana IPT, Suharyadi E, et al. Effect of Synthesis Temperature and NaOH Concentration on Microstructural and Magnetic Properties of Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ Nanoparticles. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*. 2017;202:012048.
- [66] Mohamed MB, Wahba AM. Structural, magnetic, and elastic properties of nanocrystalline Al-substituted Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ ferrite. *Ceram Int*. 2014;40:11773–11780.
- [67] Heiba ZK, Mohamed MB, Ahmed SI. Cation distribution correlated with magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles defective by vanadium doping. *J Magn Magn Mater*. 2017;441:409–416.
- [68] Murthy NSS, Natera MG, Youssef SI, et al. Yafet-Kittel Angles in Zinc-Nickel Ferrites. *Phys Rev*. 1969;181:969–977.
- [69] Topkaya R, Baykal A, Demir A. Yafet–Kittel-type magnetic order in Zn-substituted cobalt ferrite nanoparticles with uniaxial anisotropy. *J Nanoparticle Res*. 2013;15:1359.
- [70] Jadhav SS, Shirsath SE, Patange SM, et al. Effect of Zn substitution on magnetic properties of nanocrystalline cobalt ferrite. *J Appl Phys*. 2010;108:093920.

- [71] Jagadeesha Angadi V, Matteppanavar S, Maramu N, et al. Reduced A–B super exchange interaction in Sm^{3+} – Gd^{3+} -doped Mn–Zn ferrites due to high energy gamma irradiation. *Indian J Phys.* 2019;93:169–174.
- [72] Grigorova M, Blythe HJ, Blaskov V, et al. Magnetic properties and Mössbauer spectra of nanosized CoFe_2O_4 powders. *J Magn Magn Mater.* 1998;183:163–172.
- [73] Mørup S. Spin-canting and transverse relaxation at surfaces and in the interior of ferrimagnetic particles. *J Magn Magn Mater.* 2003;266:110–118.
- [74] Anhøj TA, Bilenberg B, Thomsen B, et al. Spin canting and magnetic relaxation phenomena in $\text{Mn}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$. *J Magn Magn Mater.* 2003;260:115–130.
- [75] Cannas C, Musinu A, Piccaluga G, et al. Magnetic properties of cobalt ferrite–silica nanocomposites prepared by a sol-gel autocombustion technique. *J Chem Phys.* 2006;125:164714.
- [76] Tahar LB, Smiri LS, Artus M, et al. Characterization and magnetic properties of Sm- and Gd-substituted CoFe_2O_4 nanoparticles prepared by forced hydrolysis in polyol. *Mater Res Bull.* 2007;42:1888–1896.
- [77] Chandrasekhar Rao TV, Raj P, Yusur SkM, et al. Magnetism in UCu_2Ge_2 : The role of intrinsic domain wall pinning. *Philos Mag B.* 1996;74:275–291.
- [78] Ghanathe M, Kumar A, Yusuf SM. Microscopic and mesoscopic understanding of magnetization compensation phenomenon in ferrimagnetic $\text{Li}_{0.5}\text{FeCr}_{1.5}\text{O}_4$ spinel. *J Appl Phys.* 2019;125:093903.
- [79] Zhaorong Y, Shun T, Yuheng Z. Temperature-induced magnetization reversal in $\text{FeCr}_{2-x}\text{Al}_x\text{S}_4$. *J Phys Condens Matter.* 2003;15:7411–7417.
- [80] Padam R, Pandya S, Ravi S, et al. Exchange bias effect in $\text{Co}(\text{Cr}_{0.925}\text{Fe}_{0.075})_2\text{O}_4$. Indian Institute of Technology, Bombay, Mumbai, India; 2013 [cited 2020 Aug 12]. p. 1112–1113. Available from: <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4791436>.
- [81] Abe M, Kawachi M, Nomura S. Compensation Temperature of Spontaneous Magnetization in Spinel Fe_2MoO_4 . *J Phys Soc Jpn.* 1971;31:940–940.
- [82] Kimishima Y, Uehara M, Saitoh T. Ca-doping effects on N-type ferrimagnetism of NdVO_3 . *Solid State Commun.* 2005;133:559–564.

- [83] GORTER EW. Saturation magnetization and crystal chemistry of ferrimagnetic oxides. I. II. Theory of ferrimagnetism. Philips Res Rep. 1954;9:295-320,321-365.
- [84] Hemberger J, Lobina S, Krug von Nidda H-A, et al. Complex interplay of $3d$ and $4f$ magnetism in $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$. Phys Rev B. 2004;70:024414.
- [85] Jung J-S, Iyama A, Nakamura H, et al. Magnetocapacitive effects in the Néel N^{N} -type ferrimagnet SmMnO_3 . Phys Rev B. 2010;82:212403.
- [86] Chen XH, Wang KQ, Hor PH, et al. Anomalies at the compensation temperature in the zero-magnetization ferromagnet $(\text{Sm}, \text{Gd})\text{Al}_2$. Phys Rev B. 2005;72:054436.
- [87] Li Z-P, Eisenmenger J, Miller CW, et al. Anomalous Spontaneous Reversal in Magnetic Heterostructures. Phys Rev Lett. 2006;96:137201.

V. Élaboration et étude expérimentale de la ferrite spinelle Zn-Ni-Co multi-dopée aux terres rares (Gd, Er et Sm) préparée par coprécipitation.

V. 1 Introduction

Les nanomatériaux magnétiques font l'objet de recherches approfondies depuis plusieurs décennies à l'interface de multiples disciplines scientifiques, telles que la physique, chimie et micro-électronique. Les recherches sur l'utilisation des nanomatériaux magnétiques dans les nanotechnologies suscitent d'importants espoirs en raison des propriétés particulières de ce matériau à l'échelle nanométrique, qui permettent d'envisager de nouvelles fonctions jusqu'alors inimaginables [1-4].

Fabriquer, observer et manipuler des objets à partir de nanomatériaux magnétiques, puis étudier et comprendre leurs propriétés et leurs interactions avec leur environnement, sont encore les défis scientifiques majeurs à relever pour développer des applications nombreuses maîtrisées et considérables. Par ailleurs, les applications des nanotechnologies sont de plus en plus importantes dans la vie de chaque individu, pour l'industrie et le commerce, pour la santé et la société. Aujourd'hui, les travaux de recherche et développement s'accroissent sur l'utilisation des nanomatériaux magnétiques pour des applications en chimie et capteurs, énergie, matériaux, communications et environnement [1-5].

Les challenges sont donc très importants et la compétition entre les types de nanomatériaux magnétiques semble s'intensifier. Par conséquent, nous distinguons clairement les ferrites comme des nanomatériaux magnétiques très intéressants en raison de leurs remarquables propriétés structurales, magnétiques, électriques, catalytiques et optiques [6-11], qui font que les ferrites sont de plus en plus étudiées et développées pour divers domaines de la nanotechnologie tels que les capteurs magnétiques, le stockage de données, l'imagerie par résonance magnétique, les dispositifs électroniques, les catalyseurs, l'administration de médicaments, les implants médicaux, la technologie des ferrofluides et d'autres applications [1, 3, 6, 9, 12-16]. Chaque application dépend directement des propriétés qui sont principalement affectées par la distribution des cations, la taille et la forme des particules [4, 12, 13, 15-17]. En effet, la formule chimique générale des ferrites en structure spinelle cubique est AB_2O_4 , où A est un cation métallique divalent tel que Zn, Co, Ni, Cu, Mg, Mn..., et B est un cation métallique trivalent (Fe pour la ferrite) [4, 8, 12, 16, 18, 19]. Dans la structure spinelle des ferrites, il existe des sites tétraédriques (Td) et octaédriques (Oh) où sont distribués les cations métalliques divalents et trivalents $((A_{1-x}Fe_x)_{Td}[A_xFe_{2-x}]_{Oh}O_4)$. La

structure magnétique du ferrite est déterminée à partir de la distribution des cations sur les sites Td et Oh, respectivement. On distingue deux types de ferrites spinelles, qui peuvent être classés de manière générale [9, 13, 14, 16, 20] :

- Ferrite spinelle normale : Les cations A^{2+} occupent exclusivement des sites Td et tous les Fe^{3+} occupent des sites Oh. La formule générale dans ce cas est $(A^{2+})_{Td}[Fe^{3+}_2]_{Oh}O_4$.
- Ferrite spinelle inverse : Les cations Fe^{3+} sont répartis uniformément entre les sites Td et Oh et tous les A^{2+} occupent les sites Oh. La formule générale dans ce cas est $(Fe^{3+})_{Td}[A^{2+}Fe^{3+}]_{Oh}O_4$.

De plus, nous avons une structure spinelle mixte où les cations divalents et trivalents sont distribués parfois sur les deux sites Td et Oh. Cette structure spinelle mixte a ouvert un large champ de recherche pour de nombreuses applications en raison des différentes distributions cationiques possibles [9, 13, 14, 16, 20].

La distribution des cations, l'état de valence des cations et le dopage ou la substitution d'éléments distincts dans la structure spinelle ont une influence directe sur les propriétés physico-chimiques des ferrites spinelles, telles que les propriétés électriques, magnétiques, catalytiques et optiques [1, 21]. De plus, ces propriétés peuvent être fortement affectées par le type de dopant ou d'élément de substitution, la méthode de synthèse, la température ou la durée du frittage, la taille ou la forme des particules, etc [4, 14, 15, 21]. En fait, la substitution de Fe^{3+} par des cations trivalents dans le ferrite spinelle apporte de nombreuses améliorations importantes aux propriétés du ferrite. Le choix et la nature de l'élément de dopage peuvent moduler les caractéristiques magnétiques et électriques finales, en particulier les éléments de terres rares tels que Gd, Er, Y, Mo, La et Sm en raison de la prédominance des terres rares dans de nombreuses applications [3, 6, 9, 12, 22]. Un dopage approprié aux terres rares peut jouer un rôle important pour améliorer les propriétés du ferrite spinelle, élargir son champ d'application et également optimiser la nanoferrite pour une application spécifique. En effet, lorsque des cations de terres rares sont incorporés dans le réseau de spinelle, l'ordre magnétique est affecté par le couplage de spin entre les électrons 3d des ions magnétiques et les électrons 4f des terres rares, et provoque une distorsion structurelle dans les sites Td et Oh, tout en maintenant la symétrie du spinelle, ce qui affecte et améliore encore les caractéristiques électriques et magnétiques des ferrites de spinelle [7, 13, 18, 22, 23].

Dans cette approche, plusieurs scientifiques ont étudié l'effet des éléments de terres rares sur les propriétés magnétiques des ferrites spinelles. Par exemple, Antaz Ali et al. ont rapporté que la

substitution des ions In^{3+} sur les ferrites Ni-Zn-Ti et Ni-Zn-In a entraîné l'augmentation de la valeur de M_s et μ_B [14]. R. Kanna et al. et Muhammad Shahid et al. ont constaté que le dopage par des ions de terres rares (Gd^{3+} et La^{3+}) joue un rôle important dans la stabilité structurale et l'amélioration des propriétés magnéto-électriques [24, 25]. Amiri et al. et R.K. Singh et al. ont étudié respectivement les propriétés de la ferrite de Ni-Zn dopée par des terres rares (Sm, Pr et La) et les propriétés de la ferrite de Cobalt dopée par des terres rares (Gd, Nd et Eu). Ils ont découvert que la taille, l'aimantation à saturation et la coercivité du ferrite diminuent avec l'augmentation de la teneur en ions de terres rares [3, 13]. R.A. Pawar et al. ont confirmé que l'aimantation à saturation et la coercivité de la ferrite Co-Zn ont été améliorées par la substitution de Gd en raison du fort échange entre Fe (3d5) et Gd (4f7) [26]. Mukhtar et al. ont établie que la coercivité du ferrite Mg-Zn a été améliorée par la substitution de Pr [6]. Cependant, la magnétisation de la ferrite Mg-Zn diminue avec l'augmentation de la substitution Nd [6]. W. Zhang et al. ont clouté $\text{La}_x\text{NiCoFe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0.025 - 0.125$), ils ont montré que La^{3+} diminue la coercivité et augmente l'aimantation [27]. D'autre part, K. Srinivasamurthy et al. ont trouvé que les mesures magnétiques augmentaient avec l'augmentation du Ce-Sm en raison de l'amélioration de l'interaction de super-échange A-B dans le ferrite Co-Ni dopée [28]. De plus, M. Hossain et al. ont signalé que l'ajout de Gd dans $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_4$ ($x = 0.00 - 0.12$) diminue l'aimantation à saturation et améliore la coercivité [29]. Toutes les études mentionnées ci-dessus rapportent et confirment que l'addition d'ions de terres rares au ferrite spinelle peut changer et améliorer la structure, les propriétés magnétiques et électriques des ferrites spinelles.

Dans ce contexte, nous avons synthétisé des nanoparticules d'une nouvelle nanoferrite magnétique et étudié l'effet de la substitution de Fe^{3+} par des terres rares (Gd^{3+} , Er^{3+} et Sm^{3+}), selon la stœchiométrie de $\text{Zn}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{(2-x-y-z)}\text{Er}_x\text{Gd}_y\text{Sm}_z\text{O}_4$ ($x = 0.1$, $y = 0.2$, $z = 0.1$) nanoferrite. Le dopage par les éléments de terres rares sélectionnés dans ce travail ayant des rayons différents conduisent au couplage de la couche 3d-4f des terres rares, ce qui aura un effet important sur l'anisotropie de la nanoferrite et par conséquent améliore les propriétés électriques et magnétiques de la nanoferrite spinelle Zn-Ni-Co, ce qui en fait un nanomatériau magnétique utilisé dans une large gamme d'applications [9]. La nanoferrite spinelle Zn-Ni-Co dopée aux terres rares a été synthétisée dans ce travail par une méthode de coprécipitation écologique et les propriétés structurales, morphologiques et magnétiques des échantillons ont été étudiées.

V. 2. Experimental

V. 2. 1. Préparation des échantillons

La méthode de coprécipitation a été utilisée pour élaborer des nanoparticules de $\text{Zn}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.2}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$. Les précurseurs utilisés dans ce travail sont des réactifs de qualité analytique contenant des métaux trivalents et divalents (Co^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Gd^{3+} , ...). En bref, deux solutions aqueuses ont été préparées. La première solution avec une concentration de 0,2 M a été préparée en utilisant $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (le rapport molaire est $\text{Zn} : \text{Ni} : \text{Co} = 0,2 : 0,3 : 0,5$). Et la seconde solution de concentration 0,4 M a été préparée en utilisant FeCl_3 , $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, and $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (le rapport molaire est $\text{Fe} : \text{Er} : \text{Gd} : \text{Sm} = 1,6 : 0,1 : 0,2 : 0,1$). Les deux solutions sont mélangées et chauffées à 60°C à l'aide d'une plaque chauffante à agitateur magnétique pendant 15 min, et pour augmenter l'homogénéité, la température est portée à 80 °C. Ensuite, 2 ml d'acide oléique ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) sont ajoutés à la solution. Après cela, une solution de NaOH avec une concentration de 3 M a été injectée goutte à goutte jusqu'à ce que le pH=10 de la solution pour une précipitation totale de la poudre. Le précipité a été récupéré par filtration sous vide et lavé avec de l'eau distillée chaude, puis séché à 100 °C pendant 2 heures. Après séchage, le précipité est broyé et recuit pendant 1 heure à 500 °C, et enfin, broyé par un mortier en agate pour l'étude de caractérisation.

V. 2. 2. Caractérisation des échantillons

Le comportement thermique de la poudre de précipité a été étudié par analyse thermogravimétrique (TGA, Q500-TA Instruments). L'analyse a été effectuée avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min jusqu'à 1000 °C dans une atmosphère d'air. L'échantillon synthétisé a été caractérisé en utilisant des analyses de diffraction de rayons X, qui ont été effectuées pour déterminer la phase cristalline de la poudre synthétisée. Les mesures ont été effectuées par un diffractomètre à rayons X (PANalytical, PW3050/60, XRD). La microscopie électronique à transmission (TEM, JEM-2100F, JEOL) a été employée pour analyser la morphologie et la microstructure des nanomatériaux élaborés. Les mesures magnétiques ont été effectuées par le système de mesure des propriétés magnétiques (Quantum Design MPMS-XL-7AC SQUID) pour étudier le comportement magnétique.

V. 3. Résultats et discussions

V. 3. 1. Analyse thermogravimétrique

Pour étudier le comportement thermique de la poudre de précipité, une analyse thermique ATG a été effectuée et les résultats sont illustrés sur la figure 1. La poudre précipité a été chauffée de 25 °C à 1000 °C en utilisant une vitesse de chauffage de 10 °C/min dans une atmosphère d'air. En augmentant la température, deux pertes de poids ont été observées dans la courbe ATG illustrée par deux pics exothermiques dans la courbe DTG [30, 31], et la perte de poids totale est de 16 %. La première perte de poids (6 %) entre 25 et 150 °C est causée par la volatilisation de l'eau adsorbée sur la surface de la poudre et l'élimination de l'eau physiquement adsorbée sur les nanoparticules. La seconde perte de poids (10 %) observée au-dessus de 200 °C est attribuée à l'élimination d'une partie de l'acide oléique (OA) libre, à la déshydratation des réactifs hydratés et à la déshydroxylation de l'hydroxyde [30-38]. En effet, d'après les paramètres expérimentaux, le précipité obtenu est un mélange d'hydroxydes tels que $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Gd}(\text{OH})_3$, $\text{Sm}(\text{OH})_3$ et d'acide oléique (OA). La déshydratation et la déshydroxylation des hydroxydes donnent lieu à la formation d'oxydes tels que ZnO , Co_3O_4 , Fe_2O_3 , Gd_2O_3 , ... qui réagissent lors de la calcination, ce qui explique la perte de poids [34, 37-43]. En outre, la désorption de l'AO a lieu entre 200 et 400 °C, donnant lieu à une perte de poids significative autour de 250 °C, et la température de décomposition de l'AO a lieu généralement au-dessus de 300 °C [44-47].

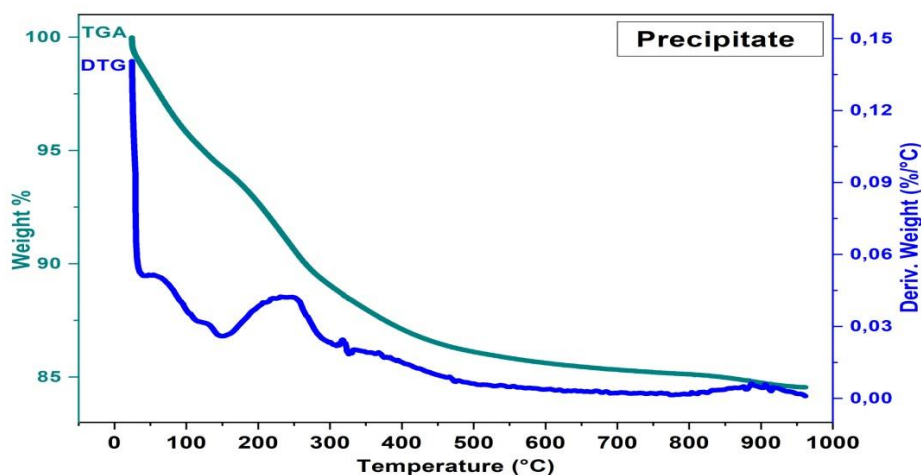


Fig.1. Analyse ATG du précipité (poudre non calcinée).

V. 3. 2. Analyse DRX

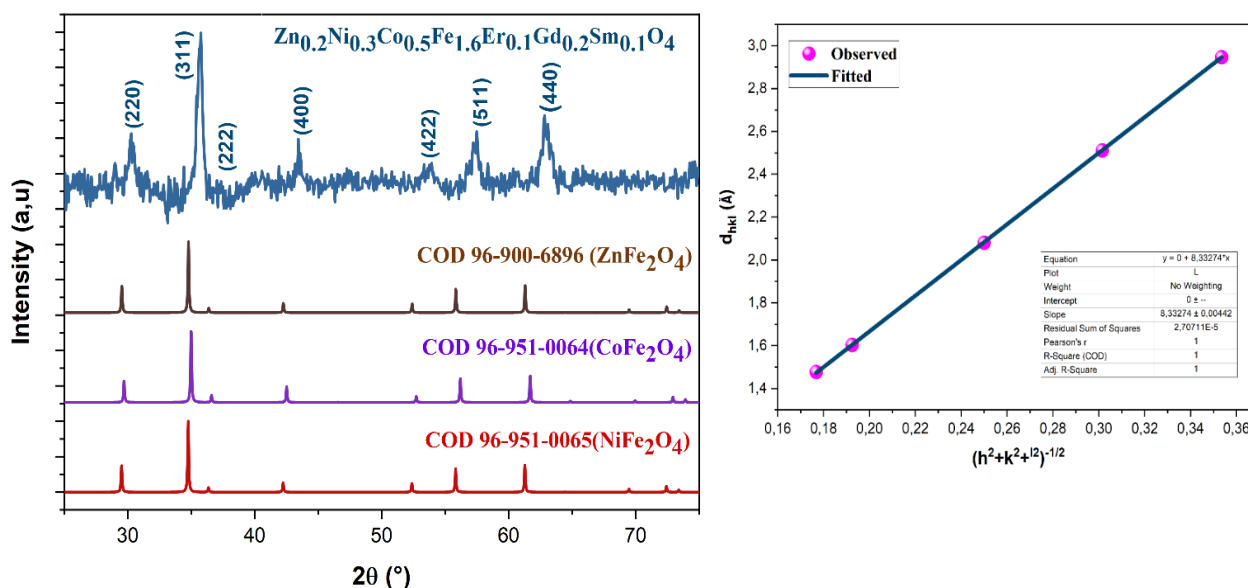


Fig.2 Diagramme XRD de l'échantillon

Tableau.1 Les paramètres structuraux de l'échantillon

$a_{exp}(\text{\AA})$	$a_{th}(\text{\AA})$	$r_A(\text{\AA})$	$r_B(\text{\AA})$	$u(\bar{4}3m)$ ($\text{\AA}$)	Cation distribution	
					A-site	B-site
8.3395	8.4936	0.6613	0.723	0.3872	$Zn_{0.091}Co_{0.155}Ni_{0.152}Fe_{0.602}$	$Zn_{0.109}Ni_{0.148}Co_{0.345}Fe_{0.998}Sm_{0.1}Gd_{0.2}Er_{0.1}$

L'analyse de la pureté et de la formation de la phase de notre échantillon a été réalisée à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX). De plus, à partir des données DRX, plusieurs caractéristiques importantes ont été révélées, comme l'impact du multi-dopage sur la structure cristallographique du spinelle, les distributions cationiques, les distances et les angles entre les atomes, etc. La figure 2 (a) illustre le spectre des nanoparticules préparées. On peut remarquer que le spectre de (DRX) montre plusieurs pics associés aux plans de diffraction de (220), (311), (222), (400), (511), et (440). Les intensités de ces pics sont en très bon accord avec le modèle standard indiqué dans les fiches COD 96-900-6896 ($ZnFe_2O_4$), COD 96-951-0064 ($CoFe_2O_4$), et COD 96-591-0065 ($NiFe_2O_4$) ce qui démontre que nous avons synthétisé avec succès les nanoparticules $Zn_{0.2}Ni_{0.3}Co_{0.5}Fe_{1.6}Er_{0.1}Gd_{0.2}Sm_{0.1}O_4$. D'autre part, aucun pic parasite n'est observé, ce qui indique la formation d'une phase de structure spinelle pure avec un espace de groupe $Fd-3m$. Ces résultats confirment que la méthode de co-précipitation utilisée pour la synthèse des nanoparticules a réussi à introduire des ions Er^{3+} , Gd^{3+} et Sm^{3+} dans la matrice de ferrite spinelle en présence d'acide oléique. Il est connu que la formation de phases secondaires est principalement due à la solubilité

des ions RE^{3+} et à leur diffusion aux joints de grains en raison de leur grand rayon ionique. De plus, $\text{Gd}^{3+}-\text{O}^{2-}$, $\text{Er}^{3+}-\text{O}^{2-}$, and $\text{Sm}^{3+}-\text{O}^{2-}$ ont une énergie de liaison plus élevée que $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$, et donc les ions Er^{3+} , Gd^{3+} , et Sm^{3+} ont besoin de plus d'énergie pour entrer dans la structure et former des liaisons avec l'oxygène. De plus, notre échantillon a été calciné à une basse température de 500°C. ce qui confirme que les nanoparticules ont été produites à basse température pour la première fois.

Le paramètre de réseau a été déterminé à l'aide de la formule de Bragg [48] :

$$d = a(h^2 + k^2 + l^2)^{-\frac{1}{2}} \quad (1)$$

Où **(h k l)** est l'indice de miller, (d) est la distance entre les plans, et (a) est le paramètre du réseau. La relation linéaire entre d et les indices de miller a été utilisée pour calculer le paramètre du réseau comme le montre la figure 2 (b). Le paramètre du réseau est **8.3395Å**. Cette valeur est en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature [49].

La taille des cristallites a été calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer. La valeur trouvée est de 16 nm ce qui est en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature [50, 51]. Par contre, cette valeur est inférieure à celle du ferrite Ni-Zn-Co non dopée préparée par la méthode de co-précipitation dans les mêmes conditions expérimentales [52]. Ceci peut être expliqué par la limite de solubilité des ions de terres rares (Sm^{3+} , Gd^{3+} , and Er^{3+}) dans la structure du ferrite de cobalt. Comme les ions de terres rares (RE) ont des rayons ioniques plus grands que les ions Fe, $\text{RE}^{3+}-\text{O}^{2-}$ nécessite plus d'énergie pour la formation de la liaison que $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$. Par conséquent, il faut plus d'énergie pour incorporer les ions (RE) dans les sites octaédriques. L'énergie requise pour cela est fournie pendant la cristallisation et la croissance des cristallites est donc bloquée, ce qui entraîne une réduction de la taille des cristallites.

L'estimation de la distribution des cations est un facteur majeur pour déterminer les propriétés physiques de la structure spinelle. Il a été rapporté dans la littérature que le ferrite de cobalt (CoFe_2O_4) et le ferrite de nickel (NiFe_2O_4) cristallisent dans la structure inverse tandis que la ferrite de zinc (ZnFe_2O_4) cristallise dans la structure normale [17, 53-55]. La ferrite Zn-Ni-Co existe sous une forme mixte dans laquelle les cations se répartissent à la fois dans les sites octaédriques et tétraédriques. Dans notre travail, la formule de la distribution cationique est $(\text{Zn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Fe}_{(1-x-y-z)})[\text{Zn}_{(0.2-x)}\text{Ni}_{(0.3-y)}\text{Co}_{(0.5-z)}\text{Fe}_{(0.6+x+y+z)}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.2}\text{Sm}_{0.1}]\text{O}_4$. L'estimation de la distribution cationique a été déterminée par la méthode de Bertaut [56, 57]. Les rayons des sites octaédriques (r_A) et tétraédriques (r_B) et le paramètre théorique du réseau (a_{th}) ont été calculés en utilisant les

équations proposées dans la littérature [58]. La distribution cationique est estimée dans notre travail et les paramètres r_A , r_B , et a_{th} sont présentés dans le tableau 1.

L'estimation de la distribution cationique dans ce travail montre que les éléments de terres rares occupent le site octaédrique en raison de leur grand rayon ionique [2, 13] tandis que les autres atomes sont distribués dans les sites octaédriques et tétraédriques. Par conséquent, les ions de terres rares (Sm^{3+} , Gd^{3+} et Er^{3+}) montrent une forte préférence pour les sites octaédriques. En raison de la valence des atomes (3+). L'énergie de stabilisation du champ cristallin des éléments (Sm^{3+} , Gd^{3+} et Er^{3+}) est élevée et les éléments ont une forte affinité pour les sites octaédriques. Par conséquent, la forte préférence des éléments (Sm^{3+} , Gd^{3+} et Er^{3+}) aux sites octaédriques peut être due à leur énergie élevée de stabilisation du champ cristallin [23, 59]. Dans le réseau du spinelle, le rayon du site octaédrique est plus grand que celui du site tétraédrique. Le rayon ionique des éléments (Sm^{3+} , Gd^{3+} et Er^{3+}) est plus grand que celui des ions Fe^{3+} . Ainsi, lorsqu'une quantité du cation (Sm^{3+} , Gd^{3+} et Er^{3+}) est substituée au cation Fe^{3+} , elle entre dans les sites octaédriques et induit un réarrangement des cations entre les sites tétraédriques et octaédriques afin de minimiser l'énergie libre du système. Cela peut induire une migration partielle des ions Zn^{2+} , Ni^{2+} et Co^{2+} des sites octaédriques vers les sites tétraédriques accompagnée d'un transfert opposé d'un nombre équivalent d'ions Fe^{3+} des sites tétraédriques vers les sites octaédriques afin de relâcher la contrainte sur les sites octaédriques. La migration des cations des sites tétraédriques vers les sites octaédriques et vice versa pourrait produire un effet significatif sur les rayons des sites tétraédriques et octaédriques et par conséquent sur la constante de réseau.

Le paramètre interne (u) est également calculé [60]. La valeur calculée de u est légèrement supérieure au paramètre interne idéal ($u_{ideal} = 0.375\text{\AA}$) en raison de la déformation des cellules unitaires à échelle nanométrique [61]. Cette augmentation de la valeur avec le dopage peut être attribuée à la distribution des cations dans différents sous-réseaux avec différents rayons.

V. 3. 3. Analyse MET (Microscope à Effet Tunnel)

Le détail morphologique du ferrite $Zn_{0.2}Ni_{0.3}Co_{0.5}Fe_{1.6}Er_{0.1}Gd_{0.2}Sm_{0.1}O_4$ a été étudié par la technique du microscope à Effet Tunnel (TEM). A partir des images illustrées sur la figure 3, nous pouvons observer la présence de nombreuses agglomérations, et la plupart des particules ont une forme sphérique. La taille moyenne des particules a été obtenue par l'histogramme (Fig.4), réalisé par les données statistiques générées en utilisant le programme ImageJ. D'après la distribution de la taille des particules présentée par l'histogramme, toutes les particules ont une taille nanométrique comprise entre 25 et 75 nm.

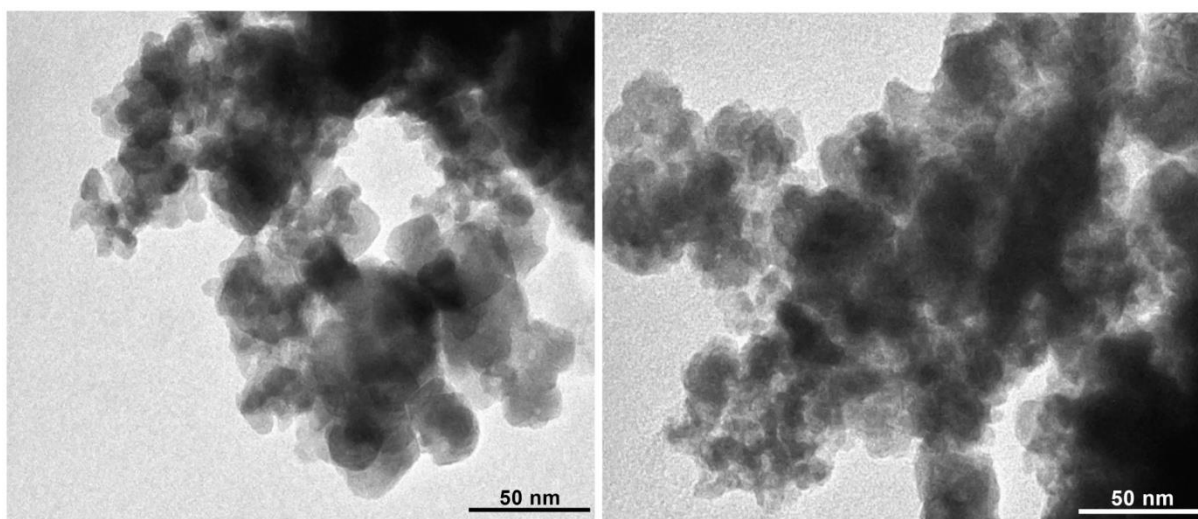


Fig.3 images TEM du Ferrite $\text{Zn}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.2}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$.

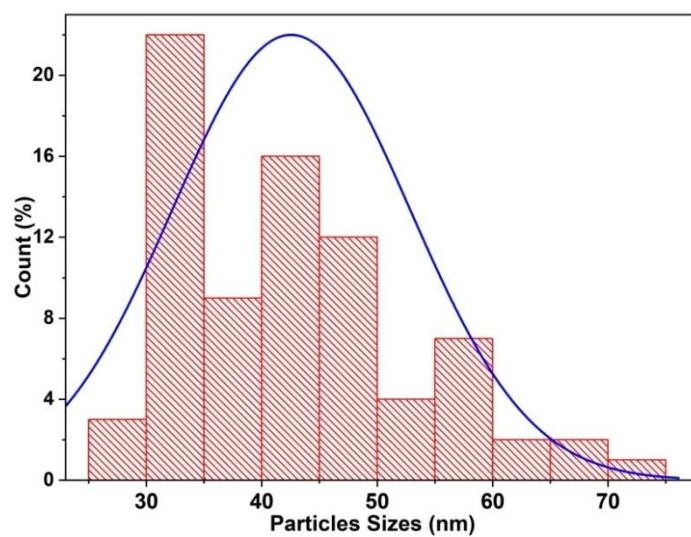


Fig.4 Histogramme de la distribution de la taille des particules
($\text{Zn}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.2}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$).

V. 3. 4. Propriétés magnétiques

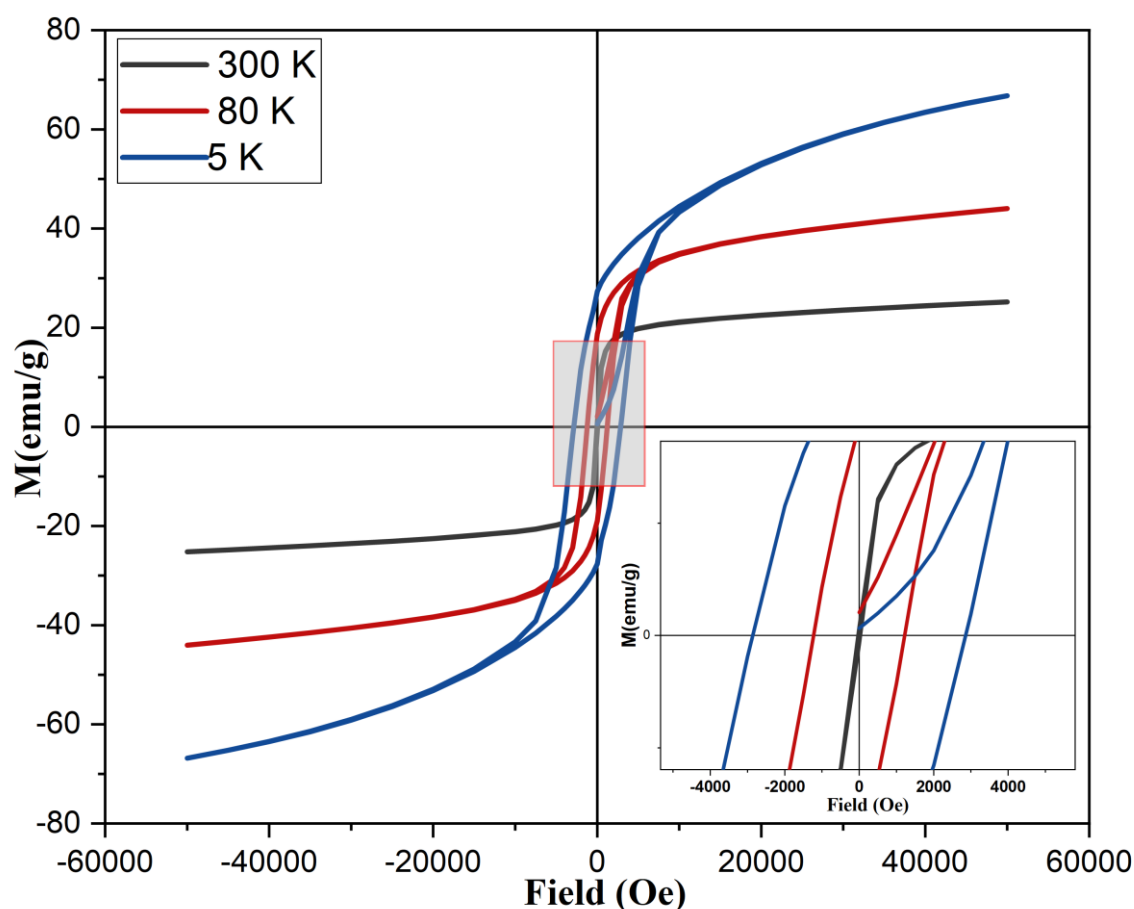


Fig.5 cycles d'Hystérésis de l'échantillon

Pour déterminer les propriétés physiques des nanoparticules préparées dans ce travail, une analyse des propriétés magnétiques a été réalisée. La figure 5 montre les cycles d'hystérésis des nanoparticules à trois températures : 300, 80 et 5 K. Les cycles d'hystérésis ont été utilisés pour déterminer les propriétés magnétiques, à savoir l'aimantation à saturation (M_s), l'aimantation rémanente (M_r), la coercivité (H_c) et le rapport de rectangularité (M_r/M_s). Les propriétés obtenues sont présentées sur le tableau 2.

La présence d'un comportement superparamagnétique à 300K indique que l'énergie d'anisotropie magnétocristalline responsable de l'orientation des spins des ions magnétiques dans une certaine direction est faible par rapport à l'énergie thermique due à la petite taille des nanoparticules. Pour les petites nanoparticules magnétiques présentant un comportement superparamagnétique, la taille effective des particules magnétiques à 300 K peut être calculée en utilisant la fonction de Langevin [62].

$$M = M_s \left[\coth \left(\frac{\mu H}{k_B T} \right) - \left(\frac{k_B T}{\mu H} \right) \right] \quad (2)$$

Où μ est le moment magnétique d'un simple domaine, k_B est la constante de Boltzmann. L'excellent ajustement a été obtenu et il est présenté dans la Fig.6. Les moments magnétiques (μ) obtenus à partir des courbes sont de $1.1592 \cdot 10^4 \mu_B$ pour l'échantillon. Ces valeurs montrent que les nanoparticules sont à l'état de monodomaine [63]. La taille effective des nanoparticules magnétiques a été calculée en supposant les nanoparticules sphériques et cubiques de diamètre D , avec l'expression [62, 64] :

$$\mu = \frac{\pi M_s D_{sph}^3}{6} \quad (3)$$

$$\mu = \frac{M_s D_{cub}^3}{(3)^{\frac{3}{2}}} \quad (4)$$

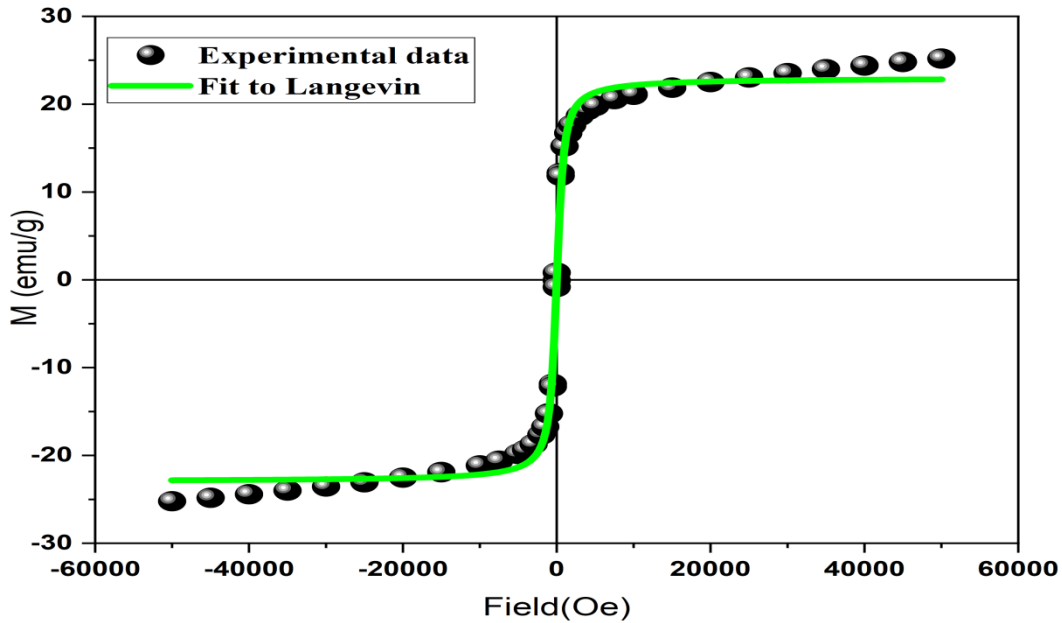


Fig.6 Ajustement par la méthode de Langevin

La valeur de l'aimantation à saturation (M_s) a été déterminée en utilisant la loi d'approche de la saturation [65]. La valeur d'aimantation à saturation de notre échantillon à 300K est de 27.57 emu/g ce qui est comparable aux valeurs d'aimantation à saturation trouvées dans la littérature [51, 66, 67]. En général, les propriétés des ferrites spinelles dans la littérature montrent une diversité car leurs propriétés magnétiques dépendent de plusieurs facteurs tels que la méthode de préparation, la taille des particules, la distribution des cations, la température de calcination et la

nature des éléments dopants. D'autre part, la valeur de l'aimantation à saturation trouvée dans ce travail est inférieure à la valeur de la ferrite Zn-Ni-Co massive [68]. Ce comportement peut être expliqué par l'effet nanométrique et la distribution cationique. Dans le cas de massif, le ferrite de Zn-Ni-Co admet une structure inverse mais dans le cas des nanoparticules, cette structure devient mixte en raison des effets de surface comme déjà montré dans l'estimation de la distribution cationique. La présence de l'ion Co^{2+} dans le site octaédrique donne à la structure un ordre magnétique important dû à leur fort couplage spin-orbite mais à l'échelle nanométrique, en raison de l'effet des surfaces, l'ion Co^{2+} se distribue à la fois dans les sites octaédriques et tétraédriques, ce qui explique la faible valeur des nanoparticules préparées dans ce travail par rapport à la ferrite Zn-Ni-Co massif.

En raison de la difficulté d'optimiser les propriétés magnétiques des nanoparticules de ferrite spinelle, bien que la structure du ferrite Zn-Ni-Co ait été largement caractérisée, seules quelques initiatives ont été prises pour étudier l'effet du dopage cationique sur les propriétés magnétiques du ferrite Zn-Ni-Co [55]. Le choix du dopage aux terres rares a été fait pour une meilleure compréhension et amélioration des propriétés magnétiques et de leurs liens avec les propriétés structurales [69]. Dans ce contexte, le dopage ($\text{Gd}^{3+}, 7\mu_B$), ($\text{Sm}^{3+}, 0.71\mu_B$) and ($\text{Er}^{3+}, 9\mu_B$) et leur présence dans le site octaédrique peuvent améliorer l'interaction de super-échange en raison de leur grand moment magnétique et aussi de leur grand rayon ionique qui peut renforcer la distance entre les ions [70]. Pour avoir une idée des interactions de super-échange dans notre structure, il est important de calculer les distances et les angles interatomiques. Pour ce faire, nous avons utilisé les équations proposées par [59]. Les distances interatomiques, c'est-à-dire les distances cation-anion (Me-O) (p, q, r et s) et cation-cation (Me-Me) (b, c, d, e et f) ainsi que les angles ($\theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_4$, et θ_5) ont été calculés et sont illustrés dans les tableaux 3 et 4. Le comportement magnétique de la structure spinelle AB_2O_4 est largement régi par trois types d'interactions de super-échange, à savoir A-A, A-B et B-B, entre les ions des sites A et B. Notez que les angles de liaisons (θ_1 et θ_2) sont liés aux interactions A-B et l'angle θ_5 est lié à l'interaction A-A tandis que l'angle (θ_3 et θ_4) est lié aux interactions B-B [71]. Parmi elles, A-B est plus forte que B-B, tandis que A-A est faible en raison de la grande séparation entre deux ions dans le site A [59]. Dans notre travail, nous remarquons que les angles θ_1, θ_2 et θ_5 diminuent alors que les angles θ_3 et θ_4 augmentent. D'autre part, nous remarquons que les distances (p, r, et s) augmentent alors que les autres distances diminuent. D'après ces résultats, nous pouvons conclure que les interactions de super-échange de type A-B et A-A diminuent alors que les interactions B-B augmentent en raison de la présence d'éléments de terres rares dans le site B. La diminution des interactions A-B et A-A, qui sont les

plus dominantes dans la structure spinelle, est probablement une des raisons de la faible aimantation à saturation observée dans notre travail.

Une autre raison de la diminution de l'aimantation à saturation est l'effet de la taille des particules. La transition du matériau massif aux nanoparticules de ferrite modifie plusieurs propriétés magnétiques [72]. L'augmentation de l'anisotropie de surface entraîne une augmentation de la coercivité des particules. Cependant, il peut y avoir une diminution de l'aimantation par rapport au matériau massif qui peut être causée par un défaut d'alignement des spins dans la direction de l'aimantation globale de la particule. Ce défaut d'alignement est appelé "spin canting" [73]. Le rôle de l'anisotropie de surface dans le désordre de spin de surface est très important car il est généré par la diminution de la coordination des atomes de surface.

Pour étudier l'existence de canting de spin, nous avons calculé le moment magnétique expérimental $n_B(obs)$ et comparé la valeur obtenue avec le moment magnétique théorique calculé à partir de la distribution cationique. Le moment magnétique expérimental a été calculé par la formule suivante [74] :

$$n_B(obs) = \frac{M \times M_s}{5585} \quad (5)$$

Où M est le poids moléculaire de l'échantillon et M_s est la magnétisation de saturation.

Le moment magnétique théorique a été calculé en utilisant le modèle du ferrimagnétisme à deux sous-réseaux de Néel. Selon ce modèle, les moments magnétiques des ions sur les sites tétraédrique (A) et octaédrique (B) ont des alignements antiparallèles et leurs spins ont une structure colinéaire [75]. Le moment magnétique théorique $n_B(cal)$ par unité de formule en μ_B , est donné comme suit [76] :

$$n_B(cal) = M_B - M_A \quad (6)$$

Les valeurs de moment magnétique théorique et expérimental sont respectivement de 4,9130 et 3,80 μ_B . La valeur du moment magnétique théorique est supérieure à la valeur du moment magnétique expérimental ce qui confirme qu'une partie des spins est cantée. Pour calculer l'angle d'inclinaison, nous avons utilisé le modèle de Yafet et Kittle (Y-K) [77]. Dans ce modèle, l'angle d'inclinaison des spins θ_{Y-K} est donné par l'équation suivante :

$$n_B = M_B \cos(\theta_{Y-K}) - M_A \quad (7)$$

Où M_B et M_A sont les moments magnétiques sur les sites B et A.

La valeur obtenue de l'angle θ_{Y-K} est de 32° ce qui confirme que dans notre échantillon, des spins canting coexistent avec des spins colinéaires. L'observation de spin canting dans notre échantillon est due à l'effet nanométrique dû à la petite taille des nanoparticules.

L'augmentation de l'aimantation de saturation à 80 K et 5 K est due à l'alignement des moments magnétiques parallèlement à la direction du champ magnétique appliqué, ce qui est dû à la diminution de l'énergie thermique lorsque la température diminue.

Une augmentation significative de la coercivité a été observée aux deux températures 80 K et 5 K. En fait, l'augmentation de H_c devient plus important à basse température. Ceci peut être expliqué par le fait que les fluctuations thermiques des spins sont bloquées par les barrières d'anisotropie [78]. De plus, en dessous de la température de blocage T_B , un couplage d'échange entre les spins du coeur et de la surface est prédominant [79].

Tableau.2 Propriétés magnétiques de l'échantillon

	$M_s(\text{emu g}^{-1})$	$M_r(\text{emu g})$	$H_c(\text{Oe})$	M_r/M_s	$n_B(\text{Obs})$ (μ_B)	$n_B(\text{Cal})$ (μ_B) Neel	θ_{Y-K}
300K	27.57	0	0	0	1.36	--	--
80K	49.03	18.41	1203	0.37	2.42	--	--
5K	76.87	27.40	2790	0.35	3.80	4.91	32.25

Tableau 3 : Distances inter-ioniques calculées entre les cations-anions (Me-O) et les cations-cations (Me-Me) de l'échantillon.

b(Å)	c(Å)	d(Å)	e(Å)	f(Å)	p(Å)	q(Å)	r(Å)	s(Å)	Ref
2.9485	3.4574	3.6111	5.4167	5.1069	1.9831	1.9818	3.7948	3.6699	Present work
2.9630	3.4745	3.6289	5.4434	5.1321	2.0466	1.8987	3.6357	3.6570	[49]

Tableau 4. Angles de liaisons calculés

$\theta_1(^{\circ})$	$\theta_2(^{\circ})$	$\theta_3(^{\circ})$	$\theta_4(^{\circ})$	$\theta_5(^{\circ})$	Ref
121.3822	136.9946	96.0410	126.6059	96.4167	Ce travail
123.4036	145.2310	92.7550	125.8961	74.6537	[49]

V. 4. Conclusion

En résumé, des nanoparticules de ferrite spinelle Zn-Ni-Co multi-dopées terres rares $Zn_{0.2}Ni_{0.3}Co_{0.5}Fe_{(2-x-y-z)}Er_xGd_ySm_zO_4$ ($x = 0.1$, $y = 0.2$, $z = 0.1$) ont été préparées dans ce travail. Le comportement thermique étudié par analyse ATG, qui a permis d'identifier les différentes transformations chimiques par le traitement thermique, afin d'optimiser la température de chauffage dans le processus de synthèse. La formation de la structure spinelle de groupe spatial $Fd-3m$ et de taille des cristallites de 16 nm a été confirmée par DRX. L'estimation de la distribution des cations révèle que notre structure est devenue mixte à l'échelle nanométrique dans laquelle les cations Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} et Fe^{3+} sont distribués sur les deux sites cristallographiques. Les images MET révèlent des agglomérats formés par des particules de différentes tailles et de formes sphériques. L'analyse des propriétés magnétiques a montré l'existence d'un comportement superparamagnétique avec une magnétisation de saturation de 21 emu/g à température ambiante et un comportement ferrimagnétique à 5 K. La valeur de magnétisation de saturation obtenue a été interprétée par les interactions d'échange dues à la présence d'éléments de terres rares dans notre structure.

V. 5. References

1. Yousaf, M., Nazir, S., Akbar, M., Akhtar, M.N., Noor, A., Hu, E., Shah, M.A.K.Y., Lu, Y.: Structural, magnetic, and electrical evaluations of rare earth Gd³⁺ doped in mixed Co–Mn spinel ferrite nanoparticles. *Ceram. Int.* 48, 578–586 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.136>
2. Shao, L., Sun, A., Zhang, Y., Yu, L., Suo, N., Zuo, Z.: Comparative study on the structure and magnetic properties of Ni-Mg-Co ferrite doped with Al and rare earth elements. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 32, 5339–5352 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10854-020-05161-1>
3. Suo, N., Sun, A., Yu, L., Zuo, Z., Pan, X., Zhang, W., Zhao, X., Zhang, Y., Shao, L.: Effect of different rare earth (RE = Y³⁺, Sm³⁺, La³⁺, and Yb³⁺) ions doped on the magnetic properties of Ni–Cu–Co ferrite nanomagnetic materials. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 32, 246–264 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04762-0>
4. Almessiere, M.A., Slimani, Y., Auwal, İ.A., Shirsath, S.E., Manikandan, A., Baykal, A., Özçelik, B., Ercan, İ., Trukhanov, S.V., Vinnik, D.A., Trukhanov, A.V.: Impact of Tm³⁺ and Tb³⁺ Rare Earth Cations Substitution on the Structure and Magnetic Parameters of Co-Ni Nanospinel Ferrite. *Nanomaterials.* 10, 2384 (2020). <https://doi.org/10.3390/nano10122384>
5. Mouhib, Y., Belaiche, M., Ferdi, C.A., Lacham, M., Elacham, A.: New technique for elaboration and characterization of a high voltage spinel LiCo₂O₄ cathode and theoretical investigation. *New J. Chem.* 44, 2538–2546 (2020). <https://doi.org/10.1039/C9NJ06126F>
6. Hirosawa, F., Iwasaki, T.: A comparative study of the magnetic induction heating properties of rare earth (RE = Y, La, Ce, Pr, Nd, Gd and Yb)-substituted magnesium–zinc ferrites. *Solid State Sci.* 118, 106655 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106655>
7. Zhou, X., Zhou, Y., Zhou, L., Wei, J., Wu, J., Yao, D.: Effect of Gd and La doping on the structure, optical and magnetic properties of NiZnCo ferrites. *Ceram. Int.* 45, 6236–6242 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.102>
8. Abdellatif, M.H., Azab, A.A., Salerno, M.: Effect of rare earth doping on the vibrational spectra of spinel Mn-Cr ferrite. *Mater. Res. Bull.* 97, 260–264 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.09.012>

9. Ahmad, D., Mehboob, N., Zaman, A., Ahmed, N., Ahmed, K., Mushtaq, M., Althubeiti, K., Ali, A., Sultana, F., Bashir, K.: Synthesis and Characterization of Ce³⁺-Doped Ni_{0.5}Cd_{0.5}Fe₂O₄ Nanoparticles by Sol–Gel Auto-Combustion Method. *Coatings*. 11, 1156 (2021). <https://doi.org/10.3390/coatings11101156>
10. Elius, I.B., Hossain, S., Aktar, M.S., Zakaria, A.K.M., Kamal, I., Hoque, S.M., Azad, A.K.: Structural and magnetic characterizations of Ni_xCu_{0.8-x} Zn_{0.2}Fe₂O₄ spinel ferrites. *Ferroelectrics*. 572, 36–50 (2021). <https://doi.org/10.1080/00150193.2020.1868871>
11. Mouhib, Y., Belaiche, M., Briche, S., Ferdi, C.A., Iffer, E.: Elaboration, characterization and first principle studies of MnCo₂O₄ nanomaterials prepared from non-standard raw materials. *Mater. Res. Express*. 6, 035508 (2018). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaf447>
12. Boda, N., Boda, G., Naidu, K.C.B., Srinivas, M., Batoo, K.M., Ravinder, D., Reddy, A.P.: Effect of rare earth elements on low temperature magnetic properties of Ni and Co-ferrite nanoparticles. *J. Magn. Mater.* 473, 228–235 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.10.023>
13. Li, S., Pan, J., Gao, F., Zeng, D., Qin, F., He, C., Dodbiba, G., Wei, Y., Fujita, T.: Structure and magnetic properties of coprecipitated nickel-zinc ferrite-doped rare earth elements of Sc, Dy, and Gd. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 32, 13511–13526 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05928-0>
14. Ali, A., Sarker, M.S.I., Islam, M., Khan, M.K.R., Khan, F.A., Khan, M.N.I., Rahman, M.M.: Effect of In on superparamagnetic CoIn_xFe_{2-x}O₄ (x = 0–0.15) synthesized through hydrothermal method. *Results Phys.* 25, 104251 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2021.104251>
15. Utomo, J., Agustina, A.K., Suharyadi, E.: Annealing temperature effect on structural, vibrational and optical properties of Co_{0.8}Ni_{0.2}Fe₂O₄ nanoparticles. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 432, 012033 (2018). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/432/1/012033>
16. Simi Debnath: Effect of cobalt doping on structural parameters, cation distribution and magnetic properties of nickel ferrite nanocrystals | Elsevier Enhanced Reader, <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0272884221004521?token=562877AC899F0DFA8B783E51CA0C20A1ECC5E967A2DB574D883D9BD9CA99043BC4D6EB94160B24CCCD32EC708D04B65C&originRegion=eu-west-1&originCreation=20211125114025>

17. Mouhib, Y., Belaiche, M.: Cobalt nano-ferrite synthesized by molten salt process: structural, morphological and magnetic studies. *Appl. Phys. A.* 127, 613 (2021). <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04758-5>
18. K. Elayakumar: Structural and Magnetic Characterization of Rare Earth Element Cerium-Doped Nickel Ferrite Nanoparticles ($\text{Ni}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) by Sol-Gel Method with Antibacterial Activity | SpringerLink, <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10948-020-05475-5>
19. Mouhib, Y., Belaiche, M., Elansary, M., Ahmani Ferdi, C.: Effect of heating temperature on structural and magnetic properties of zinc ferrite nanoparticles synthesized for the first time in presence of Moroccan reagents. *J. Alloys Compd.* 895, 162634 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162634>
20. Jadhav, J., Biswas, S., Yadav, A.K., Jha, S.N., Bhattacharyya, D.: Structural and magnetic properties of nanocrystalline NiZn ferrites: In the context of cationic distribution. *J. Alloys Compd.* 696, 28–41 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.163>
21. Samad, R., Rather, M. ud D., Asokan, K., Want, B.: Dielectric and magnetic properties of rare-earth-doped cobalt ferrites and their first-order reversal curve analysis. *Appl. Phys. A.* 125, 503 (2019). <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2804-5>
22. Sharma, S., Verma, M.K., Sharma, N.D., Choudhary, N., Singh, S., Singh, D.: Rare-earth doped Ni–Co ferrites synthesized by Pechini method: Cation distribution and high temperature magnetic studies. *Ceram. Int.* 47, 17510–17519 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.069>
23. Zhang, Y., Sun, A., Suonan, Z.: Effect of rare-earth (Sm, Ce, and La) ions doping on the lattice structure and magnetic properties of Zn–Ba–Co ferrites by sol–gel auto-combustion method. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 32, 16505–16518 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06207-8>
24. Rajesh Kanna, R., Lenin, N., Sakthipandi, K., Sivabharathy, M.: Impact of lanthanum on structural, optical, dielectric and magnetic properties of $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{1.85}\text{La}_{0.15}\text{O}_4$ spinel nanoferrites. *Ceram. Int.* 43, 15868–15879 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.160>
25. Shahid, M., Shafi, S., Aly Aboud, M.F., Warsi, M.F., Asghar, M., Shakir, I.: Impacts of Co^{2+} and Gd^{3+} co-doping on structural, dielectric and magnetic properties of MnFe_2O_4

nanoparticles synthesized via micro-emulsion route. *Ceram. Int.* 43, 14096–14100 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.146>

26. Pawar, R.A., Patange, S.M., Shitre, A.R., Gore, S.K., Jadhav, S.S., Shirsath, S.E.: Crystal chemistry and single-phase synthesis of Gd³⁺ substituted Co–Zn ferrite nanoparticles for enhanced magnetic properties. *RSC Adv.* 8, 25258–25267 (2018). <https://doi.org/10.1039/C8RA04282A>

27. Zhang, W., Sun, A., Zhao, X., Suo, N., Yu, L., Zuo, Z.: Structural and magnetic properties of La³⁺ ion doped Ni–Cu–Co nano ferrites prepared by sol–gel auto-combustion method. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 90, 599–610 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10971-019-04941-4>

28. Srinivasamurthy, K.M., Angadi, V.J., Kubrin, S.P., Matteppanavar, S., Kumar, P.M., Rudraswamy, B.: Evidence of enhanced ferromagnetic nature and hyperfine interaction studies of Ce-Sm doped Co-Ni ferrite nanoparticles for microphone applications. *Ceram. Int.* 44, 18878–18885 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.123>

29. Hossain, M.D., Khan, M.N.I., Nahar, A., Ali, M.A., Matin, M.A., Hoque, S.M., Hakim, M.A., Jamil, A.T.M.K.: Tailoring the properties of Ni-Zn-Co ferrites by Gd³⁺ substitution. *J. Magn. Magn. Mater.* 497, 165978 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165978>

30. Aadil, M., Zulfiqar, S., Warsi, M.F., Agboola, P.O., Shakir, I.: Free-standing urchin-like nanoarchitectures of Co₃O₄ for advanced energy storage applications. *J. Mater. Res. Technol.* 9, 12697–12706 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.08.110>

31. Lin, S., Pan, X., Meng, D., Zhang, T.: Electric conversion treatment of cobalt-containing wastewater. *Water Sci. Technol. J. Int. Assoc. Water Pollut. Res.* 83, 1973–1986 (2021). <https://doi.org/10.2166/wst.2021.101>

32. Hwang, I., Jang, I., Lee, G., Tak, Y.: Binary Cobalt and Magnesium Hydroxide Catalyst for Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Water Electrolysis. *Int. J. Electrochem. Sci.* 11, 6204–6214 (2016)

33. Pinto, P., Lanza, G., Ardisson, J., Lago, R.: Controlled Dehydration of Fe(OH)₃ to Fe₂O₃: Developing Mesopores with Complexing Iron Species for the Adsorption of β -Lactam Antibiotics. *J. Braz. Chem. Soc.* 30, (2018). <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180179>

34. Carrasco, G.F., Portillo, M.C., Santiago, A.C., Diaz, A.R., Mora-Ramirez, M.A., Moreno, O.P.: Morphological and structural analysis of the Fe(OH)₃ and CuS transitions to Fe₂O₃ and CuO. *Optik*. 243, 167377 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.167377>
35. Yassine, M., Belaiche, M., Briche, S.: Elaboration, Characterization, and Magnetic Properties of Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ Nanoparticles of High Purity Using Molten Salts Technique. *Phys. Status Solidi A*. 215, (2018). <https://doi.org/10.1002/pssa.201800469>
36. Abbas, S.A., Jung, K.-D.: Preparation of mesoporous microspheres of NiO with high surface area and analysis on their pseudocapacitive behavior. *Electrochimica Acta*. 193, 145–153 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.054>
37. Muneer, I., Farrukh, M.A., Javaid, S., Shahid, M., Khaleeq-ur-Rahman, M.: Synthesis of Gd₂O₃/Sm₂O₃ nanocomposite via sonication and hydrothermal methods and its optical properties. *Superlattices Microstruct.* C, 256–266 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2014.10.006>
38. Li, G., Liang, Y., Zhang, M., Yu, D.: Size-tunable synthesis and luminescent properties of Gd(OH)₃:Eu³⁺ and Gd₂O₃:Eu³⁺ hexagonal nano-/micropriams. *CrystEngComm*. 16, 6670–6679 (2014). <https://doi.org/10.1039/C4CE00482E>
39. Konyukhov, Y., Minh, N., Ryzhonkov, D.: Kinetics of Reduction of α -Fe₂O₃ Nanopowder with Hydrogen under Power Mechanical Treatment in an Electromagnetic Field. *Inorg. Mater. Appl. Res.* 10, 706–712 (2019). <https://doi.org/10.1134/S2075113319030171>
40. Qin, Z., Wang, Y., Huang, X., Shen, W., Yu, J., Li, J.: A Facile Synthesis of Three Dimensional β -Ni(OH)₂ Composed of Ultrathin Nanosheets for High Performance Pseudocapacitor. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 30, 2089–2097 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01360-4>
41. Madern, N., Charbonnier, V., Monnier, J., Zhang, J., Paul-Boncour, V., Latroche, M.: Investigation of H Sorption and Corrosion Properties of Sm₂MnxNi_{7-x} (0 ≤ x < 0.5) Intermetallic Compounds Forming Reversible Hydrides. *Energies*. 13, 3470 (2020). <https://doi.org/10.3390/en13133470>
42. Yousefi, T., Mostaedi, M.T., Ghasemi, M., Ghadirifar, A.: A Simple Way to Synthesize of Samarium Oxide Nanoparticles: Characterization and Effect of pH on Morphology. *Synth. React.*

Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem. 46, 137–142 (2016).
<https://doi.org/10.1080/15533174.2014.900795>

43. Kaur, G., Sharma, P., Priya, R., Pandey, O.P.: Thermal dehydration kinetics involved during the conversion of gadolinium hydroxide to gadolinium oxide. *J. Alloys Compd.* 822, 153450 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153450>
44. Zhang, M., He, J., Deng, M., Gong, P., Zhang, X., Fan, M., Wang, K.: Rheological behaviours of guar gum derivatives with hydrophobic unsaturated long-chains. *RSC Adv.* 10, 32050–32057 (2020). <https://doi.org/10.1039/D0RA04322B>
45. Seyhan, M., Kucharczyk, W., Yazar, U.E., Rickard, K., Rende, D., Baysal, N., Bucak, S., Ozisik, R.: Interfacial surfactant competition and its impact on poly(ethylene oxide)/Au and poly(ethylene oxide)/Ag nanocomposite properties. *Nanotechnol. Sci. Appl.* 10, 69–77 (2017). <https://doi.org/10.2147/NSA.S129468>
46. Li, Y.-R., Li, Q.-Y., Wang, X.-D., Yu, L.-G., Yang, J.-J.: Aquathermolysis of heavy crude oil with ferric oleate catalyst. *Pet. Sci.* 15, 613–624 (2018). <https://doi.org/10.1007/s12182-018-0246-x>
47. Bužarovska, A., Dinescu, S., Chitoiu, L., Costache, M.: Porous poly(l-lactic acid) nanocomposite scaffolds with functionalized TiO₂ nanoparticles: properties, cytocompatibility and drug release capability. *J. Mater. Sci.* 53, 11151–11166 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2415-0>
48. Hssaini, A., Belaiche, M., Elansary, M.: One-step synthesis of coated (Gd³⁺, Er³⁺) co-doped Co–Ni ferrite nanoparticles; structural and magnetic properties. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* (2021). <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05823-8>
49. Jahan, N., Khandaker, J.I., Liba, S.I., Hoque, S.M., Khan, M.N.I.: Structural analysis through cations distributions of diamagnetic Al³⁺ ions substituted Ni–Zn–Co ferrites. *J. Alloys Compd.* 869, 159226 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159226>
50. Jahan, N., Khan, M.N.I., Khandaker, J.I.: Exploration through Structural, Electrical, and Magnetic Properties of Al³⁺ Doped Ni–Zn–Co Nanospinel Ferrites. *ACS Omega.* 6, 32852–32862 (2021). <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04832>

51. Chen, W., Liu, D., Wu, W., Zhang, H., Wu, J.: Structure and magnetic properties evolution of rod-like $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.25}\text{Dy Fe}_2\text{O}_4$ synthesized by solvothermal method. *J. Magn. Magn. Mater.* 422, 49–56 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.08.067>
52. Mouli, K.C., Joseph, T., Ramam, K.: Synthesis and Magnetic Studies of Co-Ni-Zn Ferrite Nano Crystals. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9, 5596–5599 (2009). <https://doi.org/10.1166/jnn.2009.1133>
53. Salgaonkar, M., Gad, R.S.: Influence of B-site Gd^{+3} substitution on various properties of Co-ferrite nanoparticles. *Appl. Phys. A.* 127, 867 (2021). <https://doi.org/10.1007/s00339-021-05026-2>
54. Ramakrishna, K.S., Srinivas, Ch., Prasad, S.A.V., Kumar, E.R., Rao, K.R., Prajapat, C.L., Rao, T.V.C., Meena, S.S., Sastry, D.L.: Evaluation of Structural, Micro-structural, Vibrational and Elastic Properties of Ni–Cu–Zn Nanoferrites: Role of Dopant Cu^{2+} at Constant 0.1 mol% in Ni–Zn Spinel Structure. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 31, 1336–1346 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01773-6>
55. Narang, S.B., Pubby, K.: Nickel Spinel Ferrites: A review. *J. Magn. Magn. Mater.* 519, 167163 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167163>
56. Weil, L., Bertaut, F., Bochirol, L.: Propriétés magnétiques et structure de la phase quadratique du ferrite de cuivre. *J. Phys. Radium.* 11, 208–212 (1950). <https://doi.org/10.1051/jphysrad:01950001105020800>
57. Prabhakaran, T., Mangalaraja, R.V., Denardin, J.C., Jiménez, J.A.: The effect of calcination temperature on the structural and magnetic properties of co-precipitated CoFe_2O_4 nanoparticles. *J. Alloys Compd.* 716, 171–183 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.048>
58. Majid, F., Wahid, I., Ata, S., Bibi, I., Ali, M.D., Malik, A., Alwadaï, N., Iqbal, M., Nazir, A.: Cationic distribution of nickel doped $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles prepared by hydrothermal approach: Effect of doping on dielectric properties. *Mater. Chem. Phys.* 264, 124451 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124451>
59. Abouzir, E., Belaiche, M., Elansary, M., Ahmani Ferdi, C., Bsoul, I.: Novel magnetic nanomaterial $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ for nanotechnology applications: experimental and

- theoretical investigations. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 1–18 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06913-3>
60. Suresh, J., Trinadh, B., Vikram Babu, B., Reddy, P.V.S.S.S.N., Sathish Mohan, B., Rama Krishna, A., Samatha, K.: Evaluation of micro-structural and magnetic properties of nickel nano-ferrite and Mn²⁺ substituted nickel nano-ferrite. *Phys. B Condens. Matter.* 620, 413264 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.413264>
 61. Debnath, S., Das, A., Das, R.: Effect of cobalt doping on structural parameters, cation distribution and magnetic properties of nickel ferrite nanocrystals. *Ceram. Int.* 47, 16467–16482 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.095>
 62. Kumar, L., Kumar, P., Kar, M.: Cation distribution by Rietveld technique and magnetocrystalline anisotropy of Zn substituted nanocrystalline cobalt ferrite. *J. Alloys Compd.* 551, 72–81 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.009>
 63. Mallesh, S., Srinivas, V., Vasundhara, M., Kim, K.H.: Low-temperature magnetization behaviors of superparamagnetic MnZn ferrites nanoparticles. *Phys. B Condens. Matter.* 582, 411963 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411963>
 64. Devi, E.C., Singh, S.D.: Manifestation of Magnetic Characteristics of Zinc Ferrite Nanoparticles Using the Langevin Function. *J. Supercond. Nov. Magn.* 34, 617–622 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10948-020-05732-7>
 65. Monalisa, Sharma, S., Satyapal, H.K., Singh, R.K.: Correlation between lattice strain and magnetic properties enhancement of nanocrystalline cobalt ferrite with controlled annealing. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 32, 23843–23853 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06795-5>
 66. Sinfrônio, F.S.M., Santana, P.Y.C., Coelho, S.F.N., Silva, F.C., de Menezes, A.S., Sharma, S.K.: Magnetic and Structural Properties of Cobalt- and Zinc-Substituted Nickel Ferrite Synthesized by Microwave-Assisted Hydrothermal Method. *J. Electron. Mater.* 46, 1145–1154 (2017). <https://doi.org/10.1007/s11664-016-5081-5>
 67. Xu, Y., Sun, D., Hao, H., Gao, D., Sun, Y.: Non-stoichiometric Co(ii), Ni(ii), Zn(ii)-ferrite nanospheres: size controllable synthesis, excellent gas-sensing and magnetic properties. *RSC Adv.* 6, 98994–99002 (2016). <https://doi.org/10.1039/C6RA21990J>

68. Huili, H., Grindi, B., Viau, G., Tahar, L.B.: Influence of the stoichiometry and grain morphology on the magnetic properties of Co substituted Ni–Zn nanoferrites. *Ceram. Int.* 42, 17594–17604 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.073>
69. Sharifianjazi, F., Moradi, M., Parvin, N., Nemati, A., Jafari Rad, A., Sheysi, N., Abouchenari, A., Mohammadi, A., Karbasi, S., Ahmadi, Z., Esmaeilkhani, A., Irani, M., Pakseresht, A., Sahmani, S., Shahedi Asl, M.: Magnetic CoFe₂O₄ nanoparticles doped with metal ions: A review. *Ceram. Int.* 46, 18391–18412 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.202>
70. Elansary, M., Belaiche, M., Ahmani Ferdi, C., Iffer, E., Bsoul, I.: Novel ferrimagnetic nanomaterial Sr_(1-x)La_xGd_ySm_zFe_{(12-(z+y))}O₁₉ for recording media applications: experimental and theoretical investigations. *New J. Chem.* 10.1039.D1NJ00938A (2021). <https://doi.org/10.1039/D1NJ00938A>
71. Sharma, R., Thakur, P., Kumar, M., Thakur, N., Negi, N.S., Sharma, P., Sharma, V.: Improvement in magnetic behaviour of cobalt doped magnesium zinc nano-ferrites via co-precipitation route. *J. Alloys Compd.* 684, 569–581 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.200>
72. Mohapatra, J., Xing, M., Elkins, J., Beatty, J., Liu, J.P.: Size-dependent magnetic hardening in CoFe₂O₄ nanoparticles: effects of surface spin canting. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 53, 504004 (2020). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/abb622>
73. Marx, J., Huang, H., M. Salih, K.S., Thiel, W.R., Schünemann, V.: Spin canting in ferrite nanoparticles. *Hyperfine Interact.* 237, 41 (2016). <https://doi.org/10.1007/s10751-016-1241-5>
74. Yang, R., Yu, X., Li, H., Wang, C., Wu, C., Zhang, W., Guo, W.: Effect of Mg doping on magnetic induction heating of Zn–Co ferrite nanoparticles. *J. Alloys Compd.* 851, 156907 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156907>
75. Smart, J.S.: The Néel Theory of Ferrimagnetism. *Am. J. Phys.* 23, 356–370 (1955). <https://doi.org/10.1119/1.1934006>
76. Belaiche, Y., Minaoui, K., Ouadou, M., Elansary, M.: Preparation and study magnetic properties of the nanosized ferrite Zn_{0.5}Mn_{0.5}Fe_{1.95}Mo_{0.02}Tb_{0.01}Sm_{0.01}Gd_{0.01}O₄ with negative magnetization. A new result. *Phase Transit.* 0, 1–17 (2021). <https://doi.org/10.1080/01411594.2021.1986041>

77. Topkaya, R., Baykal, A., Demir, A.: Yafet–Kittel-type magnetic order in Zn-substituted cobalt ferrite nanoparticles with uniaxial anisotropy. *J. Nanoparticle Res.* 15, 1359 (2013). <https://doi.org/10.1007/s11051-012-1359-6>
78. Almessiere, M.A., Slimani, Y., Auwal, İ.A., Shirsath, S.E., Manikandan, A., Baykal, A., Özçelik, B., Ercan, İ., Trukhanov, S.V., Vinnik, D.A., Trukhanov, A.V.: Impact of Tm^{3+} and Tb^{3+} Rare Earth Cations Substitution on the Structure and Magnetic Parameters of Co-Ni Nanospinel Ferrite. *Nanomaterials*. 10, 2384 (2020). <https://doi.org/10.3390/nano10122384>
79. Maaz, K., Mumtaz, A., Hasanain, S.K., Bertino, M.F.: Temperature dependent coercivity and magnetization of nickel ferrite nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* 322, 2199–2202 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.02.010>

VI. CONCLUSION GENERALE

Ce chapitre résume les résultats significatifs et notables obtenus dans le présent travail de recherche, sur les nanoferrites comme substrat pour les antennes patch microstrip miniatures. Il donne également un résumé des résultats obtenus de la synthèse de nanoferrites doux dopés ou multidopés par les terre rares, leurs caractérisations structurales, morphologiques, spectroscopiques et magnétiques, et présente diverses conclusions significatives du travail de recherche entrepris.

Le présent travail avait pour but d'étudier différentes classes de nanomatériaux de ferrite pour leurs propriétés microstructurelles, morphologiques et magnétiques adaptées à leur applications en tant que substrat d'antenne patch à microbande. Des nanoferrites doux à base de Zn, Zn-Mn et Ni-Zn-Co, dopés ou multidopés par des terre rares, ont été synthétisées. L'effet du dopage par ces terre rares (Er, Gd, Sm, Mo, Tb) et de la température de frittage a été analysé sur les propriétés structurales et spectroscopique, morphologique et magnétiques. Une simulation détaillée moyennant les calculs ab-initio a également été réalisée pour comprendre les effets sur les différents paramètres des nanomatériaux préalablement synthétisée. L'objectif était de trouver les conditions optimales de composition et de paramètres physiques et chimiques pour obtenir les meilleures combinaisons de propriétés électriques et magnétiques, en particulier pour les applications à haute fréquence. Ce travail visait également à comprendre les différents phénomènes et mécanismes physiques responsables des modifications des propriétés physiques, chimiques et de leurs performances destinées pour application aux d'ondes électromagnétiques, notamment les micro-ondes.

La fréquence ferromagnétique dépend du champ d'anisotropie, du champ de démagnétisation, de l'aimantation et du champ magnétique de polarisation. Par conséquent, la géométrie physique, la composition chimique et la microstructure des ferrites jouent un rôle crucial dans le contrôle des propriétés dynamiques, notamment l'aimantation, la perméabilité et les pertes magnétiques, et par conséquent, les performances souhaitées des dispositifs RF. Les propriétés dynamiques fondamentales et les propriétés extrinsèques des ferrites seront examinées et appliquées aux principes de fonctionnement et à la conception d'antennes, de circulateurs et d'inductances dans ce travail. Les résultats importants peuvent être résumés comme suit :

- Les nanoferrites de spinelle ($\text{ZnFe}_{1.98}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{O}_4$) ayant une taille moyenne de cristallite qui se situent dans la gamme 16~24 nm, ont été synthétisées avec succès par une méthode de co-précipitation pour analyser l'effet du dopage par le samarium et gadolinium.
- On a observé que la constante de réseau des nanoferrites de ($\text{ZnFe}_{1.98}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{O}_4$) diminue après l'insertion des terre rares $\text{Re}=(\text{Gd}, \text{Sm})$, ce qui est attribué aux énergies de liaisons $\text{Sm}^{3+}-\text{O}^{2-}$ et $\text{Gd}^{3+}-\text{O}^{2-}$ plus importantes que $\text{Zn}^{2+}-\text{O}^{2-}$, $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$.
- Des nanoferrites de spinelle $\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{1.95}\text{Mo}_{0.02}\text{Tb}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_4$ ayant une taille moyenne de cristallite de 60 nm ont été synthétisées avec succès par une méthode de co-précipitation pour analyser l'effet du dopage par le samarium, gadolinium, terbium et molybden. Le produit présente une stabilité chimique importante.
- On a observé que la constante de réseau et la taille des particules des nanoferrites de $\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{1.95}\text{Mo}_{0.02}\text{Tb}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_4$ augmentent en dopant par les ions (Er, Gd, Sm, Mo, Tb), ce qui est attribué au rayon ionique plus grand des ions substitués.
- Les nanoparticules ont été obtenues sans aucune impureté. La taille des particules s'est avérée être de 8 nm. La température minimale requise pour préparer les nanoparticules de ferrite de cobalt en phase pur a été déterminée comme étant de 500 °C température record, et le temps de recuit requis à cette température a été déterminé comme étant de 2 heures.
- Les propriétés magnétiques ont donné lieu à des résultats prometteurs pour application dans les substrats d'antennes miniatures.
- Les nanoparticules $\text{Zn}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.2}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$ ont été synthétisées avec succès, aucun pic parasite n'a été observé, ce qui prouve la formation d'une phase de structure spinelle pure. La taille des cristallites a été calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer. La valeur trouvée est de 16 nm.
- Les propriétés magnétiques sont très intéressantes pour application dans les micro-ondes, plus particulièrement dans les antennes. Signalons que les mesures magnétiques ont prouvé l'existence d'une frustration, qui a conduit à l'obtention d'une aimantation négative propriété rarement mise en évidence, qui peut donner lieu à un éventail d'application.

D'une manière plus générale, les valeurs de l'aimantation à saturation et l'anisotropie obtenus, peuvent conduire à une réduction significative de la taille de l'antenne, il faut signaler aussi que ces nanoferrites ont de faibles pertes ce qui améliorent les performances et augmentent l'efficacité.

Ces valeurs sont parfaitement promettantes et permettront une meilleure adaptation de l'impédance du substrat à celle de l'espace libre et donc une efficacité de rayonnement élevée. Par conséquent, ces nanoferrites peuvent être utilisées efficacement comme matériau de substrat pour la miniaturisation d'une antenne microstrip avec des performances améliorées en termes de large bande passante et de faibles pertes.

La méthode de co-précipitation utilisée offre une flexibilité dans la variation de la stoechiométrie et des conditions de synthèse et peut donc être utilisée efficacement pour synthétiser d'autres nanoferrites. Les nanomatériaux de ferrites doux à base de Zinc, Zinc et Manganèse et Nickel-Zinc-Cobalt, tous dopés par des terres rares, ont été synthétisés et montrent de bonnes performances. La recherche montre un grand potentiel des ferrites pour le substrat d'antennes microstrip miniaturisée à large bande passante. Pour des applications telles que le RADAR à pénétration de sol fonctionnant dans la bande VHF, la bande UHF, comme le GSM et la communication mobile. Signalons aussi que les ferrites dopés peuvent être utilisées efficacement comme matériaux de substrat, en effet ce substrat permet de réduire efficacement la taille de l'antenne et, par conséquent, la taille globale de l'ensemble de communication. La réduction supplémentaire de la taille de l'antenne a beaucoup de potentiel pour révolutionner de nombreuses applications dans les technologies de communication, de satellite et de défense.

Les différentes propriétés magnétiques intrinsèques des ferrites contribuent donc à diverses applications de dispositifs RF, des fréquences très basses aux micro-ondes. Les propriétés magnétiques dynamiques des ferrites sont régies par la limite de Snoek. Cette limite décrit que la perméabilité d'une ferrite diminue linéairement avec l'augmentation de la fréquence de résonance ferromagnétique (FMR). La FMR dépend du champ d'anisotropie, du champ de démagnétisation, de l'aimantation et du champ magnétique de polarisation. Ainsi, les géométries physiques, les compositions chimiques et les microstructures des ferrites ont un impact significatif sur la perméabilité relative, la tangente de perte magnétique, la fréquence de résonance ferromagnétique et, par conséquent, les performances des dispositifs RF.

Résumé

Mot clés : Communications sans fil 5G, ferrites spinelles, propriétés magnétiques, nanomatériaux, nano-antennes.

Les progrès récents dans le domaine des téléphones mobiles exigent l'intégration d'un plus grand nombre de fonctions et une réduction de la taille globale des appareils. La miniaturisation des dispositifs et la conception de composants compacts sont donc devenues des facteurs cruciaux. L'interaction de la dynamique de magnétisation avec les ondes électromagnétiques dans les dispositifs RF permet le rayonnement électromagnétique, la propagation des ondes et le traitement des signaux RF. Les ferrites possèdent à la fois une perméabilité μ_r et une permittivité ϵ_r dépendantes de la fréquence. Ainsi, la miniaturisation et la mise à l'échelle électromagnétique des antennes et des inducteurs peuvent être réalisées grâce aux propriétés magnétiques et diélectriques des ferrites. Dans ce travail les effets du dopage par les ions de terre rares sur les ferrites spinelles ont été étudiés. Trois types de ferrites spinelles avec des compositions nominales $\text{ZnFe}_{1.98}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{1.95}\text{Mo}_{0.02}\text{Tb}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_4$ et $\text{Zn}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Er}_{0.01}\text{Gd}_{0.02}\text{Sm}_{0.01}\text{O}_4$, ont été préparés par la méthode de co-précipitation. Les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons (DRX), TEM, FTIR, et mesures des propriétés magnétiques. La diffraction des rayons X a montré l'obtention de phases très pures. La spectroscopie FTIR confirme la nature monophasée de l'échantillon préparé. La taille des grains des phases est nanométrique. Les images TEM indiquent que les nanoparticules sont agrégées et que l'incorporation des ions terre rares est totale. Les propriétés magnétiques ont été réalisées à l'aide du MPMS (squid). Nous avons déterminé la magnétisation de saturation, le moment magnétique, l'anisotropie, la rémanence et la coercivité. Ces propriétés ont été corrélées aux propriétés structurales et morphologique.

Abstract

Keywords: 5G wireless communications, Spinel ferrites, Magnetic properties, Nanomaterials, Nanoantennas.

Recent advances in mobile phones require the integration of more functions and a reduction in overall device size. Device miniaturisation and compact component design have therefore become crucial factors. The interaction of magnetisation dynamics with electromagnetic waves in RF devices enables electromagnetic radiation, wave propagation and RF signal processing. Ferrites possess both a frequency-dependent permeability μ_r and permittivity ϵ_r . Thus, the miniaturisation and electromagnetic scaling of antennas and inductors can be achieved through the magnetic and dielectric properties of ferrites. In this work the effects of rare earth ions doping on spinel ferrites have been studied. Three types of spinel ferrites with nominal compositions $\text{ZnFe}_{1.98}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{1.95}\text{Mo}_{0.02}\text{Tb}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_4$ and $\text{Zn}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Er}_{0.01}\text{Gd}_{0.02}\text{Sm}_{0.01}\text{O}_4$, were prepared by the coprecipitation method. The samples were characterised by X-ray diffraction (XRD), TEM, FTIR, and magnetic properties measurements. X-ray diffraction showed that very pure phases were obtained. FTIR spectroscopy confirmed the single-phase nature of the prepared sample. The grain size of the phases is nanometric. TEM images indicate that the nanoparticles are aggregated and that the incorporation of rare earth ions is complete. The magnetic properties were carried out using MPMS (squid). We determined the saturation magnetization, magnetic moment, anisotropy, remanence and coercivity. These properties were correlated to the structural and morphological properties