

N° d'ordre : 3755

THESE

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

Centre de recherche : Centre de Recherche en Energie

Structure de recherche : Unité Nanoscience et Nanotechnologie

Discipline : Physique

Spécialité : Sciences des Matériaux, Nanomatériaux, Nanostructuration, Nanotechnologies et Energie

Présentée et soutenue le : 04/03/2023 par :

EL ANSARY MOUSTAPHA

Fabrication et caractérisation physico-chimique de nano-ferrites spinelles et hexagonales multi-dopées aux éléments des terres rares pour des applications en nanotechnologie

Jury

Mohammed GAROUM	PES, Université Mohammed V, l'Ecole Supérieure de Technologie, Rabat	Président
Mohammed GOUIGHRI	PES, Université Ibn Tofail, la Faculté des Sciences, Kenitra	Rapporteur/Examineur
El Hassan SAÏDI	PES, Université Mohammed V, la Faculté des Sciences, Rabat	Rapporteur/Examineur
Rachid AHL LAAMARA	PH, Université Mohammed V, la Faculté des Sciences, Rabat	Rapporteur/Examineur
Khalid RAHMANI	PH, Université Mohammed V, Ecole Normale Supérieure, Rabat	Examineur
Mohammed BELAICHE	PES, Université Mohammed V, Ecole Normale Supérieure, Rabat	Directeur de Thèse

Année universitaire : 2022/2023

{ وَأَنْزَلْنَا الْحَدِيدَ فِيهِ بَأْسٌ شَدِيدٌ وَمَنَافِعُ لِلنَّاسِ }

(سورة الحديد : الآية 25)

{Et Nous avons fait descendre le fer, dans lequel il y a une force redoutable, aussi bien que des utilités pour les gens}

(Coran 57 :25)

{And We sent down iron, wherein is mighty power and benefits for the people}

(Quran 57 :25)

Dédicace

Je dédie cette thèse

A ma chère mère

A mon cher père

A ma sœur Fatima

A mon frère Abde

A mon frère Houcine

A la mémoire de mes grands-pères

A toute ma famille et mes amis

A tous ceux qui me sont chers

A la mémoire de ma chère grand-mère TABELAIT

**Que Dieu le tout-puissant t'accorde Son infinie miséricorde
et t'accueille dans Son éternel Paradis.**

Remerciement

Les travaux présentés dans cette thèse de Doctorat ont été réalisés au sein du laboratoire de l'Unité Nanosciences et Nanotechnologie (UNN) dirigé par Monsieur **Mohammed BELAICHE**, Professeur de l'enseignement supérieur à l'Ecole Normale Supérieure de Rabat Centre de Recherche en Energie (CRE).

Comme le veut la tradition, je vais tenter de satisfaire au difficile exercice de la page des remerciements, peut-être la tâche la plus ardue de ces années de thèse. Il me sera très difficile de remercier tout le monde car c'est grâce à l'aide de nombreuses personnes que j'ai pu mener cette thèse à son terme. Pourquoi, je remercie par avance ceux dont le nom n'apparaît pas dans cette page et qui m'ont aidé d'une autre. Ils se reconnaîtront.

La première personne que je tiens à remercier grandement est mon directeur de thèse, Monsieur **Mohammed BELAICHE**, Professeur de l'enseignement supérieur à l'Ecole Normale Supérieure, je suis ravi d'avoir travaillé en sa compagnie car outre son appui scientifique, il a su me laisser la liberté nécessaire à l'accomplissement de mes travaux, tout en y gardant un œil critique et avisé. Qu'il soit aussi remercié pour sa gentillesse, son humanité, sa disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements qu'il m'a prodigués. Plus qu'un encadrant, je crois avoir trouvé en lui un père qui m'a aidé aussi bien dans le travail que dans la vie lorsque j'en avais besoin. « Merci à toi Professeur »

J'adresse mes sincères remerciements au Monsieur **Mohammed GAROUM**, Professeur de l'enseignement supérieur à l'Ecole Supérieure de Technologie de Salé et Directeur de l'Ecole Normale Supérieure de Rabat, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

À Monsieur **El Hassan SAÏDI**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Rabat, je tiens à exprimer ma profonde gratitude pour avoir consacré de son temps et de ses compétences, en tant que rapporteur, à juger ce travail et participer au jury.

Mes vifs remerciements vont aussi à Monsieur **Mohammed GOUIGHRI**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences, Université Ibn Tofail-Kenitra, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant la charge d'être rapporteur

Je voudrais remercier Monsieur **Rachid AHL LAAMARA**, Professeur Habilité à la Faculté des Sciences de Rabat, Université Mohammed V-Rabat pour nous avoir accordé l'honneur en jugeant ce travail et d'en être le rapporteur et examinateur, et j'en suis très reconnaissant.

Je tiens à remercier Monsieur **Khalid RAHMANI**, Professeur Habilité à l'Ecole Normale Supérieure de Rabat, Université Mohammed V-Rabat qui m'a fait l'honneur de participer au jury de soutenance en tant qu'examineur. Je le remercie profondément pour l'intérêt qu'il a porté à mes travaux.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **Ibrahim BSOUL**, Professeur au département de physique, Université Al al-Bayt, Al-Mafraq, Jordanie et ainsi qu'à Monsieur **Mohamed Abdellah LEMINE**, Professeur à l'Université Islamique Al Imam Muhammad bin Saud, Riyad, Arabie Saoudite, pour leur collaboration de nombreuses mesures magnétiques.

Je remercie tout particulièrement tous les membres d'équipe d'UATRS de CNRST de Rabat pour la réalisation des différentes caractérisations structurales et morphologiques.

Mes remerciements vont également à tous les doctorants de l'unité Nanoscience et Nanotechnologie.

Résumé

Les nanosciences et nanotechnologies sont sur le point d'affecter presque tous les domaines de la vie humaine. Il s'agit d'une technologie habilitante qui aura un impact sur l'électronique et l'informatique, la médecine, les matériaux, la catalyse, l'énergie et les transports. Elles vont révolutionner le monde de demain en modifiant la durabilité et la réactivité des matériaux utilisés actuellement. C'est pourquoi les scientifiques et les ingénieurs s'intéressent beaucoup à ce domaine émergent. Notre travail, nous a amené à développer de nouveaux nanomatériaux qui ont un grand intérêt scientifique et industriel de nanotechnologie avec des méthodes de synthèse à faible coût. Premièrement, les nanoparticules $\text{CoFe}_{(2-x-y-z)}\text{Gd}_x\text{Sm}_y\text{Ho}_z\text{O}_4$ a été synthétisée par la méthode de Sol-Gel, puis caractérisée par DRX, IR-TF, MEB, TEM et mesure magnétique, et nous avons mis en évidence, en étudiant la biocompatibilité des nanoparticules, la possibilité d'utilisation de ses nanoparticules dans des applications biomédicales. Deuxièmement, nous avons élaboré pour la première fois par la méthode de Sol-Gel des nanoparticules $\text{SrHo}_x\text{Gd}_y\text{Sm}_z\text{Fe}_{(12-(x+z+y))}\text{O}_{19}$, les nanoparticules ainsi obtenu est caractérisée par DRX, IR-TF, RAMAN, MEB et spectroscopie UV-vis. Les mesures magnétiques à température ambiante ont révélé de très bonnes propriétés magnétiques avec un produit d'énergie magnétique maximum et une température de Curie de 1.06 MGOe , $T_c = 765 \text{ K}$ respectivement. Ces deux dernières valeurs confirment que nous avons réussi à développer une nanoparticule ayant une fonction significative dans l'industrie, qui pourrait être bénéfique pour l'application du traitement magnétique de l'eau. Ensuite, nous avons synthétisé pour la première fois les nanoparticules $\text{Sr}_{(1-z)}\text{La}_z\text{Gd}_x\text{Sm}_y\text{Fe}_{(12-x-y)}\text{O}_{19}$ par le méthode de Sol-Gel, puis caractérisées par DRX, IR-TF ,MEB et spectroscopie UV-vis, les mesures magnétiques révélées une distribution de champ de commutation et une température de Curie de 0,663 et 763 K respectivement. Ces résultats suggèrent que ce matériau a une fonction importante dans l'industrie, ce qui pourrait être bénéfique pour les applications de supports d'enregistrement. Finalement, une série des nanoparticules de $\text{Sr}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{11.98}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_{19}$ où (M=Ni, Zn, Mn et Mg) a été synthétisé pour la première fois par la méthode de Sol-Gel. L'étude de dégradation photo-catalytique de colorant l'orange G par ses nanoparticules montre une efficacité entre 69 à 83 % après $t = 105$ minutes. Ces résultats suggèrent que les nanoparticules préparées peuvent être utilisées dans le traitement des eaux usées industrielles en tant que photo catalyseurs pour la dégradation des colorants organiques.

Mots Clés : Nanoscience et nanotechnologie – matériaux et nanomatériaux- Ferrite – hexaferrite – magnétiques propriétés –photo-catalytique– les applications industrielles

Abstract

Nanoscience and nanotechnology are about to affect almost every area of human life. It is an enabling technology that will impact electronics and computing, medicine, materials, catalysis, energy and transportation. They will revolutionize the world of tomorrow by changing the durability and reactivity of materials currently used. This is why scientists and engineers are very interested in this emerging field. Our work has led us to develop new nanomaterials that have great scientific and industrial interest in nanotechnology with low-cost synthesis methods. Firstly, $\text{CoFe}_{(2-x-y-z)}\text{Gd}_x\text{Sm}_y\text{Ho}_z\text{O}_4$ nanoparticles were synthesized by Sol-Gel method, then characterized by XRD, IR-FT, SEM, TEM and magnetic measurement, and we highlighted by studying the biocompatibility of the nanoparticles the possibility of using its nanoparticles in biomedical applications. Secondly, we elaborated for the first time by Sol-Gel method $\text{SrHo}_x\text{Gd}_y\text{Sm}_z\text{Fe}_{(12-(x+z+y))}\text{O}_{19}$ nanoparticles, the nanoparticles thus obtained is characterized by XRD, IR-TF, RAMAN, SEM and UV-vis spectroscopy. The magnetic measurements at room temperature revealed very good magnetic properties with a maximum magnetic energy product of 1.06 MGOe and $T_c = 765$ K. These last two values confirm that we have succeeded in developing a nanoparticle with a significant function in the industry, which could be beneficial for the application of magnetic water treatment. Next, we synthesized for the first time the $\text{Sr}_{(1-z)}\text{La}_z\text{Gd}_x\text{Sm}_y\text{Fe}_{(12-x-y)}\text{O}_{19}$ nanoparticles by Sol-Gel method, and then characterized by XRD, IR-TF, SEM and UV-vis spectroscopy, the magnetic measurements revealed a switching field distribution and Curie temperature of 0.663 and 763 K respectively. These results suggest that this material has an important function in industry, which could be beneficial for recording media applications. Finally, a series of $\text{Sr}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{11.98}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_{19}$ nanoparticles where (M=Ni, Zn, Mn and Mg) was synthesized for the first time by Sol-Gel method. The photo-catalytic degradation study of dye orange G shows an efficiency between 69 to 83 % after $t = 105$ minutes. These results suggest that the prepared nanoparticles can be used in industrial wastewater treatment as photo-catalysts for the degradation of organic dyes.

Keywords: Nanoscience and nanotechnology - materials and nanomaterials - ferrite - hexaferrite - magnetic properties - photocatalysis-industrial applications

Liste des figures

Figure 1. 1 Nanotechnologies se cachent dans notre monde quotidien.....	1
Figure 1. 2 Moment magnétique au niveau atomique	11
Figure 1. 3 Moment angulaire total	14
Figure 1. 4 Variation de l'aimantation spontanée avec la température dans les matériaux ferromagnétiques.....	20
Figure 1. 5 Représentation schématisée de $1/\chi$ pour un matériau antiferromagnétique en fonction de la température. T_N et θ sont les températures de Néel et asymptotiques respectivement.....	21
Figure 1. 6 Variations de J_{ij} avec la distance interatomique r_{ij}	24
Figure 1. 7 Anisotropie magnétocristalline du cobalt et du fer	26
Figure 1. 8 Maille hexagonale unitaire.....	27
Figure 1. 9 (a)-(c) Réduction de l'énergie magnétostatique, E_m par subdivision en domaines magnétiques. d) Élimination virtuelle des E_m par création de domaines de blocage.....	29
Figure 1. 10 Modèle de domaine Bloch	30
Figure 1. 11 Modèle de domaine Néel	30
Figure 1. 12 Mouvement de la paroi du domaine : croissance de (a) à (c), rotation de (c) à (d)	32
Figure 1. 13 Boucle d'hystérésis et Courbe de première aimantation	33
Figure 1. 14 Représentation de la structure spinelle	38
Figure 1. 15 Représentation de deux cubes adjacents.....	39
Figure 1. 16 Représentations de la structure spinelle par polyèdres	39
Figure 1. 17 Diagramme de composition des ferrites	44
Figure 1. 18 Structure de bloc S.....	45
Figure 1. 19 Structure de bloc R	45
Figure 1. 20 Structure de bloc T.....	46
Figure 1. 21 Séquence d'empilement dans l'hexaferrite de type M.....	47
Figure 1. 22 Structure d'hexaferrite de type M avec les orientations des spins et les différents sites.....	48
Figure 1. 23 Structure d'hexaferrite de type Y.....	48
Figure 1. 24 Structure d'hexaferrite de type W.....	49
Figure 1. 25 Structure d'hexaferrite de type Z.....	50
Figure 1. 26 Structure d'hexaferrite de type W.....	51
Figure 1. 27 Structure d'hexaferrite de type U.....	51
Figure 1. 28 Liaisons super-échange $M1-O-M2$	54
Figure 1. 29 Schéma des interactions de la superéchange $2b - 4f$	55
Figure 1. 30 Affinement Rietveld du modèle XRD et la morphologie d'hexaferrite synthétisées par la méthode de sel-gel[32]	58
Figure 1. 31 Modèles XRD et la morphologie d'hexaferrite synthétisées par la méthode de co-précipitation[32].....	60
Figure 1. 32 Modèles XRD pour les échantillons préparés par la méthode de sel fondu[56]..	62
Figure 1. 33 Effet de température et la durée de calcination d'hexaferrite de strontium synthétisée par la méthode de sel -fondu[56].....	63
Figure 1. 34 Morphologie des nanoparticules d'hexaferrite synthétisées par hydrothermal [66]	65
Figure 1. 35 Morphologie des particules d'hexaferrites synthétisées par la synthèse à l'état solide	67

Figure 1. 36 Applications pratiques des hexaferrites	70
Figure 1. 37 Principe de biocapteur	77
Figure 1. 38 Principe de suivi par l'imagerie par résonance magnétique	79
Figure 1. 39 Principe d'Hyperthermie	80
Figure 2. 1 Présente le protocole de synthèse de nanoparticules de hexaferrite $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	85
Figure 2. 2 Schéma du protocole de synthèse de la hexaferrite $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ par la voie sol-gel.	87
Figure 2. 3 Condition de Bragg. Schéma de réflexion d'une famille de plans réticulaires	89
Figure 2. 4 Diffraction des rayons X à partir d'un échantillon monocristal et d'un échantillon en poudre	90
Figure 2. 5 Représentation schématique du diffractomètre en géométrie Bragg-Brentano	91
Figure 2. 6 Schéma de détermination de la largeur à mi-hauteur FWHM	92
Figure 2. 7 Diffractomètre Philips X'Pert Pro MPD.	93
Figure 2. 8 Etapes suivies lors d'un affinement par la méthode de Rietveld	96
Figure 2. 9 Schéma représentant les principaux éléments d'un Spectromètre IRTF.....	98
Figure 2. 10 Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier type Bruker Alpha Platinum-ATR.....	99
Figure 2. 11 Diffusion Rayleigh, Raman Stokes et anti-Stokes.	99
Figure 2. 12 Schématisation du fonctionnement du spectromètre Raman.....	101
Figure 2. 13 Spectromètre Raman (TF) Vertex 70 Bruker	102
Figure 2. 14 Schéma de principe du spectrophotomètre	103
Figure 2. 15 Schéma de principe du microscope électronique à balayage.....	105
Figure 2. 16 Interaction entre le faisceau électronique et l'échantillon.....	106
Figure 2. 17 Microscopie électronique à balayage Quattro ESEM.....	107
Figure 2. 18 Schéma du principe de mesure dans le VSM	107
Figure 2. 19 Magnétomètre à échantillon vibrant Micro Mag 3900	109
Figure 3. 1 Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des nanoparticules de ferrites de cobalt dopées par des terres rares	116
Figure 3. 2 Schéma de diffraction des rayons X affiné par Rietveld de CoFe_2O_4	117
Figure 3. 3 Schéma de diffraction des rayons X affiné par Rietveld de $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ho}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_4$	117
Figure 3. 4 Spectres IR-TF pour les nanoparticules de $\text{CoFe}_{1.97}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Ho}_{0.01}\text{O}_4$ et CoFe_2O_4	122
Figure 3. 5 Images MEB et distribution de taille des nanoparticules	123
Figure 3. 6 Spectres EDX (a) et (b) pour CoFe_2O_4 et les ferrites de $\text{CoFe}_{1.97}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Ho}_{0.01}\text{O}_4$	124
Figure 3. 7 Images TEM des nanoparticules de CoFe_2O_4 (a-c), des NPs de $\text{CoFe}_{1.97}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Ho}_{0.01}\text{O}_4$ (d-f) ; et histogrammes de distribution des tailles des NPs (g et h).....	125
Figure 3. 8 Cycles d'hystérésis pour CoFe_2O_4 et $\text{CoFe}_{1.97}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Ho}_{0.01}\text{O}_4$	126
Figure 3. 9 Courbes B-H, J-H et densité d'énergie des échantillons CoFe_2O_4 et $\text{CoFe}_{1.97}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Ho}_{0.01}\text{O}_4$	132
Figure 3. 10 Effet des nanoparticules sur le poids corporel des rats Wistar mâles et femelles après injection intrapéritonéale et administration orale. (a) Poids corporel du mâle (administration orale). (b) Poids corporel de la femelle (administration orale). (c) Poids corporel du mâle (injection intrapéritonéale). (d) poids corporel de la femelle (par injection intrapéritonéale).	133

Figure 3. 11 Analyse histopathologique des organes du foie et des reins avec différentes concentrations de nanoparticules administrées par voie orale. (Organes hépatiques des femelles (A1,:500 mg/kg, B1,:250 mg/kg, C1,:125 mg/kg, D1,, :50 mg/kg) (Organes hépatiques des mâles male (E1,:500 mg/kg, F1,:250 mg/kg, G1,:125 mg/kg, H1,, :50 mg/kg). (Organes rénaux de la femme female (A1 :500 mg/kg,B1 :250 mg/kg, C1 :125 mg/kg, D1 :50 mg/kg). (Organes rénaux du mâle (E1 :500 mg/kg, F1 :250 mg/kg, G1 :125 mg/kg, H1 , :50 mg/kg).	142
Figure 3. 12 Analyse histopathologique des organes du foie et des reins à différentes concentrations par administration intrapéritonéale de nanoparticules. (Organes hépatiques des (A ,:40 mg/kg, B ,:20 mg/kg, C ,:10 mg/kg, D ,, :5 mg/kg). (Organes hépatiques des mâles male (E ,:40 mg/kg, F ,:20 mg/kg, G ,:10 mg/kg, H ,, :5 mg/kg). (Organes rénaux de la femme (A:40 mg/kg,B:20 mg/kg, C:10 mg/kg, D:5 mg/kg). (Organes rénaux de l'homme (E:40 mg/kg, F:20 mg/kg, G:10 mg/kg, H, :5 mg/kg).	143
Figure 3. 13 Étapes de l'utilisation de nos nanoparticules biocompatibles dans une application biomédicale	146
Figure 4. 1 Processus de préparation d'hexaferrite par la voie sol-gel auto combustion... 152	152
Figure 4. 2 Spectres de diffraction des rayons X indexé des particules de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ à différents pH et à différentes températures de calcination.	153
Figure 4. 3 Modèles d'affinement de tous les échantillons de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (a) pH=1.5, (b) pH=4 et (c) pH=7.	155
Figure 4. 4 Organigramme de la synthèse des nanopoudres de $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$	156
Figure 4. 5 Spectre de diffraction des rayons X indexé de $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$ (RE.SrM)	157
Figure 4. 6 Modèles d'affinement Rietveld de $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$ et schéma de la structure hexaferrite.....	158
Figure 4. 7 Variation de la taille des cristallites en fonction de la valeur du pH (a) et de la température de calcination (b).....	162
Figure 4. 8 Spectres IR-TF de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (SrM) et $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$ (RE.SrM)	163
Figure 4. 9 Spectres Raman de $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$ (RE.SrM) et $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (SrM) à température ambiante	164
Figure 4. 10 Energies de substitution pour les configurations étudiées, calculées par les méthodes GGA et GGA+U avec $U_{\text{eff}} = 3, 4$ et 6 eV	167
Figure 4. 11 Images SEM des nanoparticules d'hexaferrite Sr de type M : (a) $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, (b) $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$	170
Figure 4. 12 Analyse des images EDX d'hexaferrite de Sr de type M : (a) $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ et (b) $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$	171
Figure 4. 13 Spectres d'absorption et la bande interdite optique pour $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (SrM) et $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$ (RE.SrM)	171
Figure 4. 14 Boucles d'hystérésis de $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$ (RE.SrM).....	173
Figure 4. 15 M en fonction de la courbe $1/H^2$ pour l'échantillon $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$	174
Figure 4. 16 Représentation schématique des interactions magnétiques de super-échange entre les sites 12k et 4f2.	177
Figure 4. 17 Courbes B-H et J-H de l'échantillon ($\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$)	178
Figure 4. 18 Densité d'énergie en fonction du champ inverse dans le deuxième quadrant pour l'échantillon $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$	179

Figure 4. 19 Magnétisation en fonction de la température $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$...	180
Figure 5. 1 Processus de préparation d'hexaferrite par la voie sol-gel auto combustion...	186
Figure 5. 2 Schéma DRX indexé des nanoparticules de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (SrM) et $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.98}\text{O}_{19}$ (SrM.RE).....	187
Figure 5. 3 Affinement Rietveld des deux échantillons $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (SrM) et $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.98}\text{O}_{19}$ (SrM.RE)	188
Figure 5. 4 Superposition du diagramme de diffraction des rayons X des nanoparticules de (SrM) et (SrM.RE)	189
Figure 5. 5 Spectres IR-TF pour les nanoparticules de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (SrM) et $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.98}\text{O}_{19}$ (SrM.RE)	193
Figure 5. 6 Spectres Raman des nanoparticules $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (SrM) et $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.98}\text{O}_{19}$ (SrM.RE).....	195
Figure 5. 7 Comparaison des intensités des plans et des intersections de ces plans dans la cellule élémentaire.....	198
Figure 5. 8 Images MEB et analyse de la distribution de la taille des particules pour l'échantillon de : (a) (SrM), (b) (SrM.RE).....	200
Figure 5. 9 Analyse d'images EDX pour les échantillons de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (SrM) et $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.98}\text{O}_{19}$ (SrM.RE)	201
Figure 5. 10 Spectres d'absorption et bande interdite optique pour les nanoparticules de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (SrM) et $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.98}\text{O}_{19}$ (SrM.RE).....	202
Figure 5. 11 Cycles d'hystérésis pour les nanoparticules de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (SrM) et $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.98}\text{O}_{19}$ (SrM.RE)	203
Figure 5. 12 Diagramme schématique des interactions magnétiques de super-échange.....	205
Figure 5. 13 Densité d'énergie en fonction du champ inverse dans le second quadrant des nanoparticules $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (SrM) et $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.98}\text{O}_{19}$ (SrM.RE).....	209
Figure 5. 14 Boucle d'hystérésis schématique définissant les grandeurs magnétiques primaires utilisées pour la caractérisation des supports d'enregistrement.....	210
Figure 5. 15 Magnétisation en fonction de la température pour les nanoparticules de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (SrM) et $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.98}\text{O}_{19}$ (SrM.RE).....	211

Liste des tableaux

Tableau 1. 1 Applications des nanotechnologies et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité.....	10
Tableau 1. 2 Moments magnétiques calculés et expérimentaux d'ions isolés des séries de métaux 3d et 4f.....	15
Tableau 1. 3 Constante d'anisotropie et le champ d'anisotropie pour certaines ferrites.....	28
Tableau 1. 4 Récapitulatif pour le Fe^{+2} , Fe^{+3} et Fe^{+4} pour les états bas spin (LS) et haut spin (HS) en différentes configurations (octaédrique, tétraédrique et bipyramide à base triangulaire) ainsi que les valeurs de spin total et du nombre effectif théorique.....	35
Tableau 1. 5 Différents environnements et état de spin pour le Fe^{2+} , Fe^{3+} et Fe^{4+} ainsi que leur rayon ionique issue des tables de Shannon	36
Tableau 1. 6 Différents types des ferrites.....	37
Tableau 1. 7 Distances interatomiques.....	40
Tableau 1. 8 Types d'hexaferrites avec leurs formules chimiques, leur composition et leur séquence d'empilage.....	46
Tableau 1. 9 Positions atomique avec les positions Wyckoff	52
Tableau 1. 10 Longueurs de liaison et les angles entre les atomes	53
Tableau 1. 11 Orientations des spins, les coordinations, le nombre des ions magnétiques par molécule et les positions des cinq sous-réseaux dans la structure de hexaferrite de strontium.....	56
Tableau 1. 12 Propriétés magnétiques d'hexaferrite de strontium synthétisé par la méthode de sol-gel	59
Tableau 1. 13 Propriétés magnétiques d'hexaferrite de strontium synthétisé par la méthode co-précipitation.....	61
Tableau 1. 14 Propriétés magnétiques d'hexaferrite de strontium synthétisé par la méthode de sel-fondu	64
Tableau 1. 15 Propriétés magnétiques d'hexaferrite de strontium synthétisé par la méthode d'hydrothermal.....	66
Tableau 1. 16 Propriétés magnétiques d'hexaferrite de strontium synthétisé par la synthèse à l'état solide.....	67
Tableau 1. 17 Influence des substitutions sur le comportement de l'hexaferrite de strontium.....	69
Tableau 1. 18 Résumé des composites hexaferrite photocatalyseur	73
Tableau 2. 1 Différentes modes de vibrations dans le domaine IR	97
Tableau 3. 1 Produits chimiques et les réactifs utilisés pour la synthèse des nanoparticules.....	113
Tableau 3. 2 Paramètres structuraux et distribution des cations des échantillons.....	119
Tableau 3. 3 Paramètres magnétiques	127
Tableau 3. 4 Valeurs des distances entre les ions.....	130
Tableau 3. 5 Valeurs des angles entre les ions	130
Tableau 3. 6 Effets de l'administration orale de nanoparticules sur les paramètres hématologiques chez les rats Wistar femelles et mâles.....	135
Tableau 3. 7 Effets de l'administration intrapéritonéale de nanoparticules sur les paramètres hématologiques chez les rats Wistar femelles et mâles.....	137
Tableau 3. 8 Effets de l'administration orale de nanoparticules sur les paramètres biochimiques chez les rats Wistar femelles et mâles.	139
Tableau 3. 9 Effets de l'administration intrapéritonéale de nanoparticules sur les paramètres biochimiques chez les rats Wistar femelles et mâles.	140
Tableau 3. 10 Effets de l'administration intrapéritonéale de nanoparticules sur les paramètres biochimiques chez les rats Wistar femelles et mâles.	141

Tableau 3. 11 Effets de l'administration intrapéritonéale de nanoparticules sur les paramètres biochimiques chez les rats Wistar femelles et mâles.	141
Tableau 4. 1 Produits chimiques et les réactifs utilisés pour la synthèse des nanoparticules	151
Tableau 4. 2 Paramètres structuraux de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	154
Tableau 4. 3 Paramètres structuraux de l'échantillon $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$ (RE.SrM) et $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (SrM)	158
Tableau 4. 4 Positions atomiques obtenues par affinement de Rietveld pour l'échantillon $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ et $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$	160
Tableau 4. 5 Longueurs de liaison (Me-O) et angles de liaison Me1-O-Me2 de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ et $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$	161
Tableau 4. 6 Volume des sites cristallographiques de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (SrM) et $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$ (RE.SrM)	168
Tableau 4. 7 Décalage Raman observé et son assignation au site et à la symétrie du cristal pour les échantillons $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$ (RE. SrM) et $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (SrM).	169
Tableau 4. 8 Propriétés magnétiques mesurées de l'échantillon $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$	173
Tableau 5. 1 Produits chimiques et les réactifs utilisés pour la synthèse des nanoparticules	185
Tableau 5. 2 Paramètres du réseau, taille des cristallites et densité des nanoparticules $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (SrM) et $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.98}\text{O}_{19}$ (SrM.RE)	189
Tableau 5. 3 Positions atomiques obtenues à partir de Rietveld pour la nanoparticule (SrM) et (SrM.RE)	190
Tableau 5. 4 Différentes longueurs de liaison et angles de liaison pour les nanoparticules $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (SrM) et $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.98}\text{O}_{19}$ (SrM.RE)	191
Tableau 5. 5 Décalage Raman observé et l'attribution au site et à la symétrie du cristal pour les nanoparticules de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (SrM) et $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.98}\text{O}_{19}$ (SrM.RE)	196
Tableau 5. 6 Volume des différents sites cristallographiques des deux échantillons	199
Tableau 5. 7 Propriétés magnétiques mesurées des nanoparticules de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (SrM) et $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.98}\text{O}_{19}$ (SrM.RE)	204
Tableau 6. 1 Produits chimiques et les réactifs utilisés pour la synthèse des nanoparticules	216
Tableau 6. 2 Paramètres structuraux de l'échantillon de $\text{Sr}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{11.98}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_{19}$ où (M=Ni, Zn, Mn et Mg)	221
Tableau 6. 3 Décalage Raman observé et son assignation au site et à la symétrie du cristal pour les échantillons de $\text{Sr}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{11.98}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_{19}$ où (M=Ni, Zn, Mn et Mg).	226

Table des matière

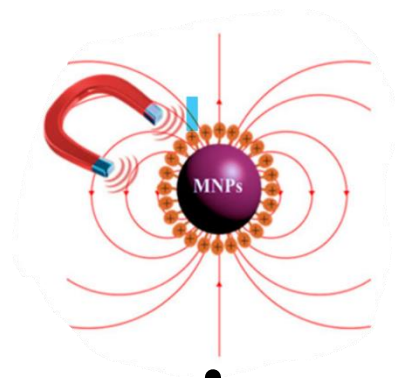
Dédicace	i
Remerciement.....	iii
Résumé	v
Abstract	vi
Liste des figures	vii
Liste des tableaux.....	xi
Table des matière	xiii
Introduction	1
I. Contexte général.....	1
II. Objectif de la thèse.....	5
III. Structuration de la thèse	5
Chapitre 1 : Généralités et Etat de l’art.....	7
1.1 Introduction	8
1.2 Nanoscience, nanomatériaux et nanotechnologie	8
1.2.1 Terminologie et définitions	8
1.2.1.1 Nanomonde	8
1.2.1.2 Nanosciences et nanotechnologies.....	8
1.2.1.3 Nanomatériaux	9
1.2.2 Applications.....	10
1.3 Généralités sur le magnétisme.....	11
1.3.1 Origine des moments magnétiques.....	11
1.3.2 Classification des matériaux magnétiques.....	16
1.3.2.1 Diamagnétisme	17
1.3.2.2 Paramagnétisme	17
1.3.2.3 Ferromagnétisme.....	17
1.3.2.4 Antiferromagnétisme	20
1.3.2.5 Ferrimagnétique	22
1.3.3 Interactions d'échange.....	22
1.3.4 Anisotropie magnétique.....	25
1.3.4.1 Anisotropie magnéto-cristalline	25
1.3.4.2 Anisotropie de forme.....	28
1.3.5 Domaines magnétiques.....	28
1.3.5.1 Structure des domaines	29

1.3.5.2 Energie de la paroi du domaine.....	31
1.3.5 Boucle d'hystérésis	32
1.4 Ferrites et leurs propriétés	33
1.4.1 Classification des ferrites basée sur les propriétés magnétiques	36
1.4.2 Structure cristalline des ferrites	37
1.4.2.1 Ferrite spinelle	37
1.4.2.2 Ferrites hexagonales.....	43
a. Hexaferrite type M	47
b. Hexaferrite type Y	48
c. Hexaferrite type W	49
d. Hexaferrite type Z	50
e. Hexaferrite type X.....	50
f. Hexaferrite type U.....	51
1.4.3 Propriétés d'hexaferrite de Strontium ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$)	51
1.4.3.1 Propriétés structurelles de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	51
1.4.3.2 Propriétés magnétiques de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	53
1.4.3.3 Principales techniques de synthèse des nanoparticules d'hexaferrite	56
a. Méthode Sol-gel.....	57
b. Méthode Co-précipitation	59
c. Méthode Sel-fondu.....	62
d. Méthode d'hydrothermal	64
e. Méthode synthèse à l'état solide	66
1.4.3.4 Substitution de l'hexaferrite de Strontium ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$)	68
1.4.4 Les applications des matériaux d'hexaferrite	69
1.4.4.1 Aimants permanents.....	70
1.4.4.2 Appareils électriques et à micro-ondes	71
1.4.4.3 Stockage et enregistrement des données	71
1.4.4.4 Décontamination et dépollution par photocatalyse	72
1.4.5 Applications des nanoparticules de ferrite de cobalt dans la nanotechnologie biomédicale.....	75
1.4.5.1 Biocapteurs	76
1.4.5.2 Imagerie par résonance magnétique (IRM)	77
1.4.5.3 Hyperthermie	79
1.4.6 Toxicité des nanoparticules de CoFe_2O_4	80

Chapitre 2 : Techniques de préparation et de caractérisation des nanoparticules de ferrite	82
2.1 Introduction	83
2.2 Techniques de préparation des nanoparticules d'hexaferrite	83
2.2.1 Méthode de co-précipitation	83
2.2.2 Méthode de sol-gel	85
2.3 Technique de caractérisation	88
2.3.1 Diffraction des rayons X.....	88
2.3.1.1 Principe de la diffraction des rayons X.....	88
2.3.1.2 Analyse par la méthode Rietveld	93
2.3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	96
2.3.3 Spectroscopie RAMAN	99
2.3.4 Spectroscopie UV-visible	102
2.3.5 Microscopie électronique à Balayage.....	104
2.3.6 Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).....	107
Chapitre 3 : Nouveau nanomatériau biocompatible pour des applications biomédicales : études structurales, magnétiques et biocompatibilité	110
3.1 Introduction	111
3.2 Détails expérimentaux.....	113
3.2.1 Synthèse de nanoparticules de ferrite de Cobalt multi-dopé par Sm^{3+} , Gd^{3+} et Ho^{3+}	113
3.2.1.1 Précurseurs utilisés.....	113
3.2.1.2 Mode opératoire	113
3.2.2 Expériences in vivo	114
3.2.2.1 Groupement d'animaux	114
3.2.2.2 Toxicité orale subchronique.....	114
3.2.2.3 Toxicité intrapéritonéale subchronique.....	115
3.2.2.4 Analyse hématologique et biochimique	115
3.2.2.5 Analyse histopathologique	115
3.3 Etude structurale et morphologique	116
3.3.1 Caractérisation par diffraction des rayons X	116
3.3.2 Analyse par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).....	121
3.3.3 Etude morphologique et analyse élémentaire par EDS	123
3.3.4 Études morphologiques par MET	125
3.4 Étude des propriétés magnétiques	126
3.5 Étude de toxicité et de biocompatibilité	133

3.5.1 Effet de l'administration de nanoparticules sur les paramètres hématologiques	134
3.5.2 Effets de l'administration de nanoparticules sur les paramètres biochimiques	138
3.5.3 Effets de l'administration de nanoparticules sur le poids des organes.....	141
3.5.4 Histologie.....	142
3.5.5 Discussion.....	144
3.6 Conclusion.....	146
Chapitre 4 : Élaboration et caractérisation de nouveau nanomatériau	
SrHo_xGd_ySm_zFe_{(12-(x+z+y))}O₁₉ pour des applications de le traitement magnétique de l'eau	
..... 148	
4.1 Introduction	149
4.2 Synthèse de nanoparticules d'hexaferrite de strontium multi-dope par Sm ³⁺ , Gd ³⁺ et Ho ³⁺	150
4.2.1 Précurseurs utilisés.....	150
4.2.2 Synthèse de nanoparticules de hexaferrite de strontium (SrFe ₁₂ O ₁₉)	151
4.2.2.1 Mode opératoire	151
4.3 Propriétés structurales des nanoparticules de SrFe ₁₂ O ₁₉ synthétisées	152
4.3.1 Analyse structurale par diffraction de rayon X.....	152
4.4 Synthèse des nanoparticules de hexaferrite de strontium dope Sm ³⁺ , Gd ³⁺ et Ho ³⁺	155
4.4.1 Mode opératoire	155
4.5 Propriétés structurales, optiques et magnétiques des nanoparticules de SrFe ₁₂ O ₁₉ dope Sm ³⁺ , Gd ³⁺ et Ho ³⁺	157
4.5.1 Analyse structurale par diffraction de rayon X	157
4.5.2 Analyse par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)	163
4.5.3 Analyse par Spectroscopie RAMAN	164
4.5.4 Etude de la distribution cationique	165
4.5.5 Analyse par microscopie électronique à Balayage.....	170
4.5.6 Analyse par spectroscopie UV-visible	171
4.5.7 Étude des propriétés magnétiques	173
4.6 Conclusion.....	181
Chapitre 5 : Synthèse et caractérisation de nouveau nanomatériau ferrimagnétique Sr_(1-x)La_xGd_ySm_zFe_{(12-(z+y))}O₁₉ pour des applications de support d'enregistrement.....	
..... 183	
5.1 Introduction	184
5.2 Synthèse de nanoparticules d'hexaferrite de strontium multi-dope par Sm ³⁺ , Gd ³⁺ et La ³⁺	185
5.2.1 Précurseurs utilisés	185
5.2.3 Mode opératoire.....	186

5.3 Etude structurale et morphologique	187
5.3.1 Caractérisation par diffraction des rayons X.....	187
5.3.2 Affinement du Diffractogramme des rayons X par la méthode de Rietveld	188
5.3.3 Taille des cristallites par la méthode de Debye-Scherrer	192
5.3.4 Analyse par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).....	193
5.3.5 Analyse par Spectroscopie Raman.....	195
5.3.6 Préférence de site et distribution des cations	197
5.3.7 Etude morphologique et analyse élémentaire par EDS des phases préparées..	200
5.4 Etude Optique par spectroscopie UV-visible	202
5.5 Étude des propriétés magnétiques	203
5.6 Conclusion.....	212
Chapitre 6 : Synthèse et caractérisation d'hexaferrite de strontium multi-dopé aux terres rares et les métaux de transition avec une excellente activité photo-catalytique et des performances recyclables	213
6.1 Introduction	214
6.2 Synthèse de nanoparticules d'hexaferrite de strontium multi-dopé aux métaux des transitions et les terres rares	216
6.2.1 Précurseurs utilisés	216
6.2.2 Mode opératoire.....	216
6.3 Propriétés structurales des nanoparticules de $\text{Sr}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Sm}_{0,01}\text{Gd}_{0,01}\text{O}_{19}$ où (M=Ni, Zn, Mn et Mg) synthétisées	218
6.3.1 Analyse structurale par diffraction de rayons X	218
6.3.2 Analyse par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).....	223
6.3.3 Analyse par Spectroscopie RAMAN.....	224
6.3.4 Analyse par microscopie électronique à Balayage	227
6.3.5 Analyse EDS et Mapping	229
6.3.6 Analyse par spectroscopie électronique des rayons x.....	233
6.4 Étude des propriétés optiques.....	238
6.5 Étude d'activité photo-catalytique	240
6.5.1 Étude cinétique de la photo-dégradation	243
6.5.2 Mécanismes de dégradation.....	244
6.5.3 Stabilité et propriété de recyclage	247
6.6 Conclusion.....	248
Conclusion générale	250
Références générales	253
Liste des publications scientifiques.....	270



Introduction

I. Contexte général

Nous sommes tellement habitués à un environnement où les matières naturelles côtoient divers matériaux de synthèse, et où les produits de haute technologie font partie du quotidien, que nous ne prenons peut-être pas conscience que les nanotechnologies sont déjà intégrées à plusieurs applications et produits familiers. On peut penser aux ordinateurs, dont les microprocesseurs, les disques durs et les écrans plats contiennent des éléments aux propriétés uniques, avec des caractéristiques directement issues de leur nanostructure. Il en va de même pour les cartes de crédit dites « intelligentes », les téléphones cellulaires, les caméras numériques, les systèmes de localisation GPS et les capteurs d'accélération destinés à déclencher les coussins gonflables dans nos voitures. Les nanotechnologies contribuent également à la fabrication de nouveaux matériaux biocompatibles qui sont implantés dans le corps humain – par exemple pour remplacer des os – et à la fabrication de batteries miniatures longue durée pour les stimulateurs cardiaques.

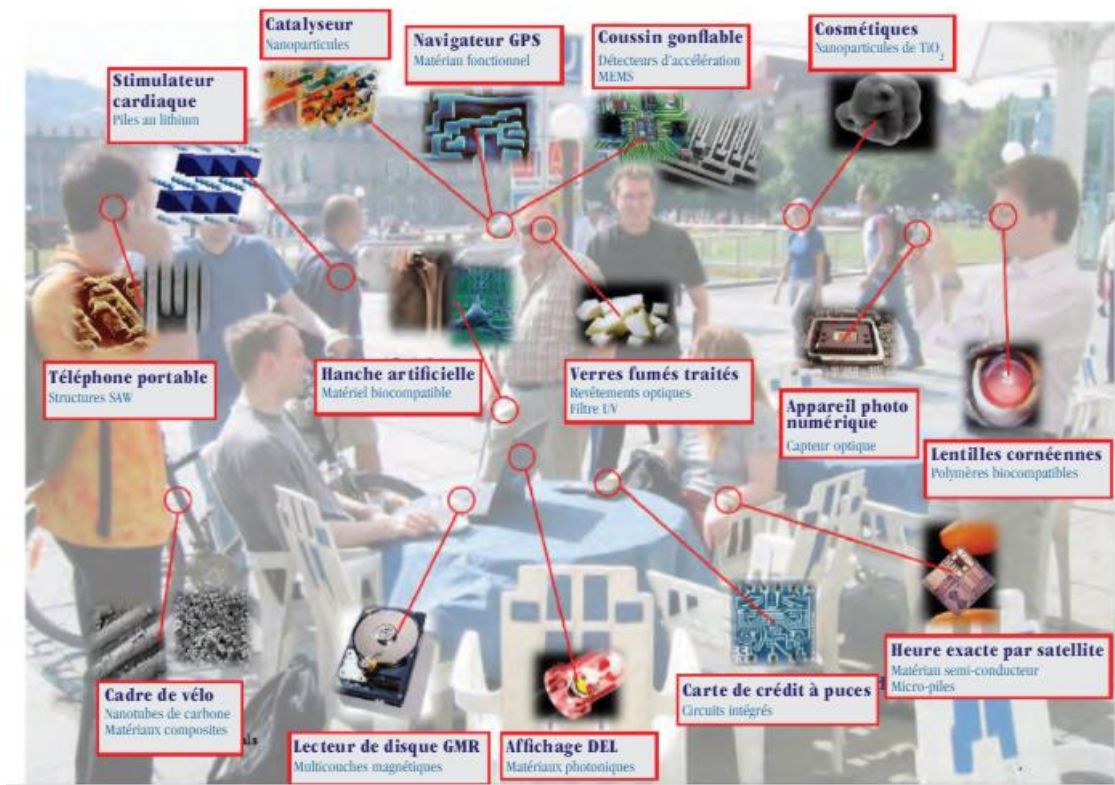


Figure 1. 1 Les nanotechnologies se cachent dans notre monde quotidien

Les nanotechnologies n'offrent donc pas seulement des possibilités d'innovation pour des applications dans le futur, elles ont déjà commencé à transformer le paysage de notre vie quotidienne, qu'on en soit conscient ou non.

Les nouvelles propriétés des matériaux à l'échelle nanométrique diffèrent significativement de celles à l'échelle macroscopique et sont à l'origine du développement de ce qu'il est convenu d'appeler les « nanosciences », au croisement de la physique, de la chimie, et même de la biologie. Les « nanotechnologies » en constituent la branche la plus appliquée, elles s'intéressent à la conception, la caractérisation, la production et l'application de structures et de dispositifs obtenus par un contrôle de la forme et de la taille à l'échelle nanométrique. Les particules dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm possèdent des propriétés physico chimiques particulières. Elles sont dans un état intermédiaire entre celui du solide et celui de la molécule. Dans un solide cristallin, les électrons occupent des bandes d'énergie continues. Au contraire, pour des systèmes de dimension atomique, la densité d'états électroniques devient discrète.

L'utilisation de matériaux à base de nanoparticules offre des avantages majeurs en raison de leur taille unique et de leurs propriétés physico-chimiques. En raison des applications répandues des nanoparticules magnétiques dans les domaines de la biotechnologie, de la biomédecine, de la science des matériaux, et de l'environnement.

Nous nous intéressons particulièrement, dans les travaux menés par notre unité (Nanoscience et Nanotechnologie) aux applications industrielles des nanoparticules magnétiques dans la dépollution par la photocatalyse, la biomédicale, traitement magnétique de l'eau pour l'agriculteur et le support d'enregistrement d'information. Chaque application potentielle des nanoparticules magnétiques nécessite d'avoir des propriétés différentes.

Les fabricants de supports de stockage d'information (disques durs, disques magnéto optiques...) sont tout particulièrement intéressés par les progrès réalisés dans le domaine des nanostructures magnétiques. En effet, dans les disques durs actuels, l'information est codée dans des films minces magnétiques. Ces films comportent des domaines magnétiques dont l'aimantation est alignée dans une direction du plan de la couche et s'oriente soit dans un sens soit dans l'autre. L'information est ainsi codée en binaire. L'augmentation des capacités de stockage passe par la réduction de la taille des bits d'information. Cependant, un phénomène apparaît : le superparamagnétisme qui est une relaxation de la direction d'aimantation due aux fluctuations thermiques. Pour pallier à cet effet, qui dans un disque dur se traduirait par la perte des données, il faut augmenter l'anisotropie magnétique des nano-objets, c'est-à-dire la hauteur de la barrière

d'énergie à franchir pour retourner l'aimantation. Dans ce cadre, les nanoparticules magnétiques sont à l'étude pour leurs propriétés prometteuses à savoir un état magnétique stable et commutable pour représenter des bits d'information qui ne sont pas affectés par les fluctuations de température.

Pour les utilisations biomédicales, l'application de nanoparticules présentant un comportement superparamagnétique à température ambiante est privilégiée. De plus, les applications en thérapie et en biologie et diagnostic médical nécessitent que les nanoparticules magnétiques soient stables dans l'eau à pH neutre et dans un environnement physiologique. En outre, les nanoparticules magnétiques doivent être constituées d'un matériau non toxique et non immunogène, avec des tailles de particules suffisamment petites pour rester dans la circulation après injection et traverser les systèmes capillaires des organes et des tissus, en évitant l'embolie vasculaire. Ils doivent également avoir une forte aimantation pour que leur mouvement dans le sang puisse être contrôlé par un champ magnétique et pour qu'ils puissent être immobilisés à proximité du tissu pathologique ciblé.

Pour l'environnement, la contamination de l'eau par la pollution organique est un problème qui affecte la qualité de l'eau et la santé publique en raison des effets toxiques sur le corps humain, même à de très faibles concentrations. Par conséquent, les colorants réactifs produits par les procédés de teinture nécessitent un traitement approprié avant leur rejet dans l'environnement. Plusieurs stratégies ont été développées pour minimiser la pollution, notamment en éliminant les sources de polluants par traitement biologique, séparation par membrane, adsorption sur charbon actif et dégradation photocatalytique qui présente l'avantage de dégrader de nombreux contaminants organiques en dioxyde de carbone et en eau sous l'effet de la lumière solaire. En raison de sa faible toxicité, de son abondance, de sa photostabilité élevée et de sa grande efficacité, le dioxyde de titane est le catalyseur le plus largement utilisé pour la dégradation des polluants dans le processus de photocatalyse. Cependant, l'application du TiO_2 pur est limitée car sa bande interdite est large et parce qu'il a besoin de lumière ultraviolette (UV) pour générer des électrons pour la réaction photocatalytique. La lumière UV ne représente qu'une petite fraction ($< 4\%$) du spectre solaire total qui atteint la surface de la Terre. Par conséquent, l'identification de semi-conducteurs d'oxyde avec des énergies de bande interdite dans la région de la lumière visible pour récolter la plus grande quantité de lumière solaire visible faciliterait grandement la dégradation des polluants organiques par photocatalyse. De plus, il est difficile d'isoler le catalyseur de la solution dégradée une fois la réaction photocatalytique terminée, les catalyseurs eux-mêmes génèrent des contaminants secondaires et empêchent le processus d'être économiquement viable. Cependant, les semi-conducteurs magnétiques peuvent permettre la séparation des particules catalytiques de la solution en faisant passer le mélange en

écoulement à travers un champ magnétique. Ainsi, les semi-conducteurs magnétiques à base d'oxyde présentent de grands avantages pour la dégradation des contaminants organiques et la séparation ultérieure des catalyseurs par rapport aux semi-conducteurs conventionnels.

Pour les applications l'agriculture et l'irrigation, l'augmentation de la salinité des sols et de l'eau est considérée comme un stress majeur dans le secteur agricole à travers le monde. Ce phénomène se manifeste principalement dans les pays en développement, la pénurie chronique d'eau dans l'Afrique du Nord est un problème complexe, certainement en raison de divers secteurs opérationnels. L'utilisation du traitement magnétique de l'eau est un facteur important dans l'amélioration de la production agricole. Il existe des effets bénéfiques de l'eau d'irrigation traitée magnétiquement, en particulier pour l'eau de faible qualité et l'eau recyclée, sur le rendement et la productivité de diverses plantes. Des chercheurs concentrent sur l'utilisation de l'eau traitée magnétiquement dans le secteur agricole pour modifier la croissance des plantes et la productivité alimentaire. L'irrigation avec l'eau traitée magnétiquement peut améliorer la croissance et le développement des plantes à la fois quantitativement et qualitativement. Il peut améliorer la germination des graines, le développement végétatif précoce des semis et le contenu minéral des graines ou des fruits. De plus l'utilisation du traitement magnétique de l'eau améliore la production des plantes, augmente l'efficacité de l'utilisation de l'eau et réduit le pH du sol. En outre, le traitement magnétique de l'eau a eu un effet positif significatif sur la mobilité et l'absorption de la concentration en micronutriments et a amélioré les critères de croissance, et donc tous ces paramètres se sont reflétés dans l'augmentation de la biomasse et du rendement total. L'eau traitée magnétiquement pourrait être utilisée comme agent de stress abiotique, ou comme inducteur de croissance, de préférence en utilisant des aimants permanents avec un magnétisme soutenu, puisque l'eau traitée par magnétisme peut perdre son magnétisme avec le temps et la distance. Par conséquent, le traitement magnétique de l'eau d'irrigation pourrait être l'un des moyens encouragés à l'avenir pour améliorer la production agricole d'une manière respectueuse de l'environnement. Dans cette optique, les aimants les plus performants utilisant dans le traitement magnétique de l'eau sont à base de terres rares. Cependant, ces éléments posent d'importants problèmes géopolitiques et environnementaux. Ainsi, le développement de matériaux sans terres rares, de forte puissance et présentant une empreinte écologique réduite tout au long de leur cycle de vie, est donc revenu au premier plan des préoccupations scientifiques et technologiques. Dans ce contexte, une approche a été proposée est vise à exploiter les effets dominants à l'échelle nanométrique pour améliorer les performances des matériaux existants. En effet les propriétés intrinsèques des matériaux magnétiques sont fortement dépendantes de leur microstructure. Il est par

exemple possible d'augmenter considérablement leur coercivité en réduisant la taille des particules à des dimensions comparables à la largeur d'un mono-domaine magnétique ou en les façonnant sous formes très allongées. L'assemblage de ces particules de forme et taille optimisées en un aimant macroscopique anisotrope permet d'améliorer grandement leurs performances en comparaison avec des aimants conventionnels.

II. Objectif de la thèse

Actuellement, un grand nombre de recherches se concentre sur l'étude de nanomatériaux multifonctionnels dans lesquels plusieurs propriétés peuvent être potentiellement exploitées. La large gamme de propriétés entièrement nouvelles et les applications liées aux effets de couplage dans ces matériaux multifonctionnels sont très attrayantes pour diverses applications. Dans ce contexte, les nano-ferrites sont des matériaux multifonctionnels uniques possédant des propriétés structurales, magnétiques et électriques intéressantes. Sur la base de la structure cristalline, les ferrites sont classées en deux catégories principales. Ces catégories sont les ferrites spinelle et les ferrites hexagonales (hexaferrite).

Dans cette optique, l'objectif principale de la thèse est la synthèse puis la caractérisation physico-chimique des nouvelles nanoparticules de ferrites spinelle et hexaferrite dopées aux éléments de terres rares. A notre connaissance, ce type de substitutions n'a pas été référencé dans la littérature. L'idée est d'apporter une meilleure compréhension des propriétés structurales, optiques, magnétiques et biocompatibilités et de leur lien dans ces composés et de démontré la possibilité d'utilisation de ces nanoparticules dans des applications nanotechnologiques à savoir la biomédicale, le support d'enregistrement d'information, le traitement magnétique d'eau et la dégradation photo-catalytique de polluants.

III. Structuration de la thèse

Ce manuscrit est constitué de six chapitres en plus d'une introduction générale et d'une conclusion générale.

Le premier chapitre fournit l'état de l'art sur le phénomène de magnétisme et les principales grandeurs magnétiques qui sont utilisées pour caractériser les matériaux magnétiques. Nous y introduisons également les propriétés structurales et magnétiques des ferrites spinelles et hexaferrite et leurs domaines d'applications. Ce chapitre permet ainsi d'apporter les éléments nécessaires pour la compréhension du sujet.

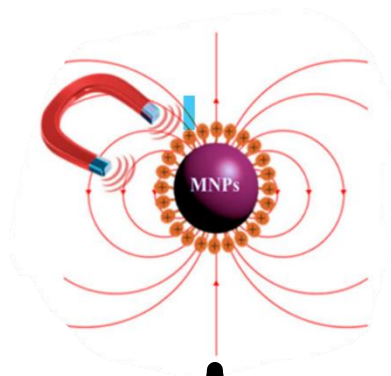
Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des techniques de caractérisations et des méthodes expérimentales utilisées dans le présent travail.

Dans le troisième chapitre, Nous nous intéressons à l'étude des nanoparticules de la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4) ainsi que l'influence du triple dopage des éléments des terres rares sur les propriétés structurales et magnétiques de cette dernière. Nous étudierons aussi la biocompatibilité de ces nanoparticules. Ce chapitre vise à fournir de nouvelles perspectives sur l'élaboration de nanoparticules magnétiques biocompatibles adaptées à des applications spécifiques, notamment biomédicales.

Le quatrième chapitre expose la synthèse de nanoparticules $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ par une méthode simple et des conditions expérimentales pour obtenir une phase pure. Ce chapitre présente aussi l'effet de multi dopage aux éléments des terres rares sur les propriétés structurales, optique et magnétiques de ces nanoparticules et de montre la possibilité d'utilisation de ces nanoparticules dans les applications de traitement d'eau.

Nous présenterons dans **le cinquième chapitre** la modification des propriétés physiques et morphologiques d'hexaferrite de Strontium pour rendre applicable dans le support d'enregistrement pour nombreux avantages qu'il présente. Pour ce faire nous avons choisi à doper l'hexaferrite par Sm^{3+} et Gd^{3+} dans le site de Fe^{3+} et La^{3+} dans le site de Sr^{2+} .

Le sixième chapitre se concentre sur la synthèse de nanoparticules d'hexferrite dopé par des ions de métaux de transition et de terres rares en tant que catalyseur actif à la lumière visible. L'influence de dopage sur les propriétés structurelles, morphologiques, optiques et magnétiques est réalisée dans ce chapitre. Ensuite une étude détaillée des propriétés photocatalytiques et de leur évolution avec le dopage est présentée.



Chapitre 1 Généralités et Etat de l'art

1.1 Introduction

Dans ce chapitre, un bref état des connaissances sur les nanoparticules de ferrite sera présenté. Après un rappel sur leur structure, des notions générales sur le magnétisme seront décrites et les différentes synthèses de nanoparticules à base de ferrite et leurs applications.

1.2 Nanoscience, nanomatériaux et nanotechnologie

1.2.1 Terminologie et définitions

Les nanotechnologies reposent sur la connaissance et la maîtrise de l'infiniment petit. Elles regroupent l'ensemble des techniques qui permettent de fabriquer, de manipuler et de caractériser la matière à l'échelle nanométrique.

1.2.1.1 Nanomonde

L'unité de référence du nanomonde est le nanomètre (noté en abrégé nm). Le préfixe nano vient du grec nanos qui signifie nain. Un nanomètre équivaut à un milliardième de mètre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 0,000000001 \text{ m}$) soit approximativement 1/50 000 de l'épaisseur d'un cheveu humain

1.2.1.2 Nanosciences et nanotechnologies

Les nanosciences désignent l'étude scientifique des phénomènes et des objets à l'échelle nanométrique, dont les propriétés diffèrent parfois par rapport à ce qui est observé à plus grande échelle.

Les nanotechnologies constituent un champ de recherche et de développement multidisciplinaire qui reposent sur la connaissance et la maîtrise de l'infiniment petit. Elles regroupent, plus précisément, l'ensemble des techniques qui permettent de fabriquer, de manipuler et de caractériser la matière à l'échelle nanométrique.

Les nanotechnologies sont la formalisation des concepts et des procédés issus des nanosciences c'est à dire des sciences qui visent à étudier et à comprendre les propriétés de la matière à l'échelle de l'atome et de la molécule.

1.2.1.3 Nanomatériaux

Les nanomatériaux sont des matériaux dont la taille ou la structure comporte au moins une dimension comprise entre 1 et 100 nanomètres environ. Cette petite taille leur confère des propriétés physiques et chimiques différentes des propriétés des matériaux « classique ».

Il existe deux grandes familles de nanomatériaux :

- Les nano-objets qui sont des matériaux dont une, deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique c'est-à-dire approximativement entre 1 et 100 nm. Parmi les nano-objets, il est possible de distinguer trois catégories :
- Les nanoparticules qui désignent des nano-objets dont les trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique : nanoparticules de latex, d'oxyde de zinc, de fer et de cérium, d'alumine, de dioxyde de titane, de carbonate de calcium, etc ;
- Les nanofibres, nanotubes, nanofilaments ou nanobâtonnets qui se rapportent à des nano-objets dont deux dimensions externes sont à l'échelle nanométrique et la troisième dimension significativement supérieure (nanotubes de carbone, nanofibres de polyester, nanotubes de bore, etc.). Ces termes désignent des nano-objets longilignes de section comprise entre 1 et quelques dizaines de nm et de longueur comprise entre 500 et 10 000 nm ;
- Les nano-feuillets, nano-plats ou nano-plaquettes qui définissent des nano-objets dont une dimension externe se situe à l'échelle nanométrique et les deux autres dimensions sont significativement supérieures (nano-feuillets d'argile, nano-plaquettes de séléniure de cadmium, etc.).
- Les nano-objets peuvent être utilisés en tant que tels sous forme de poudre, de suspension liquide ou de gel.

1.2.2 Applications

Tableau 1. 1 Applications des nanotechnologies et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité

SECTEURS D'ACTIVITÉ	EXEMPLES D'APPLICATIONS ACTUELLES ET POTENTIELLES
Automobile, aéronautique et aérospatial	Matériaux renforcés et plus légers ; peintures extérieures avec effets de couleur, plus brillantes, anti-rayures, anti-corrosion et anti-salissures ; capteurs optimisant les performances des moteurs ; détecteurs de glace sur les ailes d'avion ; additifs pour diesel permettant une meilleure combustion ; pneumatiques plus durables et recyclables...
Electronique et communications	Mémoires à haute densité et processeurs miniaturisés ; cellules solaires ; bibliothèques électroniques de poche ; ordinateurs et jeux électroniques ultra-rapides ; technologies sans fil ; écrans plats...
Agroalimentaire	Emballages actifs ; additifs : colorants, anti-agglomérants, émulsifiants...
Chimie et matériaux	Pigments ; charges ; poudres céramiques ; inhibiteurs de corrosion ; catalyseurs multi-fonctionnels ; textiles et revêtements anti-bactériens et ultra-résistants...
Construction	Ciments autonettoyants et anti-pollutions, vitrages autonettoyants et anti-salissures ; peintures ; vernis ; colles ; mastics...
Pharmacie et santé	Médicaments et agents actifs ; surfaces adhésives médicales anti-allergènes ; médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis ; surfaces bio-compatibles pour implants ; vaccins oraux ; imagerie médicale...
Cosmétique	Crèmes solaires transparentes ; pâtes à dentifrice abrasives ; maquillage avec une meilleure tenue...
Énergie	Cellules photovoltaïques nouvelle génération ; nouveaux types de batteries ; fenêtres intelligentes ; matériaux isolants plus efficaces ; entreposage d'hydrogène combustible...
Environnement et écologie	Diminution des émissions de dioxyde de carbone ; production d'eau ultrapure à partir d'eau de mer ; pesticides et fertilisants plus efficaces et moins dommageables ; analyseurs chimiques spécifiques...
Défense	Détecteurs d'agents chimiques et biologiques ; systèmes de surveillance miniaturisés ; systèmes de guidage plus précis ; textiles légers et qui se réparent d'eux-mêmes...

1.3 Généralités sur le magnétisme

La notion de magnétisme est une notion remonte au monde antique, c'est une notion les plus ancien de l'histoire de la science. Les Grecs et les Chinois de d'Antiquité sont considérés comme les premiers à découvrir la pierre d'aimant et à l'avoir utilisée dans la navigation. Depuis ce temps-là, des matériaux magnétiques des différentes sortes ont été profit de l'humanité.

De nos jours, les matériaux magnétiques sont utilisés comme aimants permanents et des applications technologiques moderne. Parmi les matériaux les plus étudiés, nous trouvons Magnétite qui appartient à une classe structurale des composés connus sous le nom des spinelles avec la composition MFe_2O_4 où M est un cation divalent, Fe^{2+} dans le cas de la magnétite. Ces composés ont une structure cubique, mais il existe également un groupe des ferrites à structure cristalline hexagonale, également appelés hexaferrite.

1.3.1 Origine des moments magnétiques

Les atomes d'un solide peuvent avoir un moment magnétique net, qui résulte des électrons dans les orbites atomiques. Le moment magnétique associé à un électron sur une orbite est la conséquence de la présence d'un moment angulaire orbital L et d'un moment angulaire de spin S . Contrairement à la description classique, l'étude des états électroniques par la mécanique quantique a démontré que le moment cinétique d'un électron ne peut prendre qu'un ensemble des valeurs discrètes déterminées par les nombres quantiques correspondants. La mécanique quantique a montré que l'état de chaque électron dans un atome libre est déterminé par un ensemble de quatre nombres quantiques[1], qui sont :

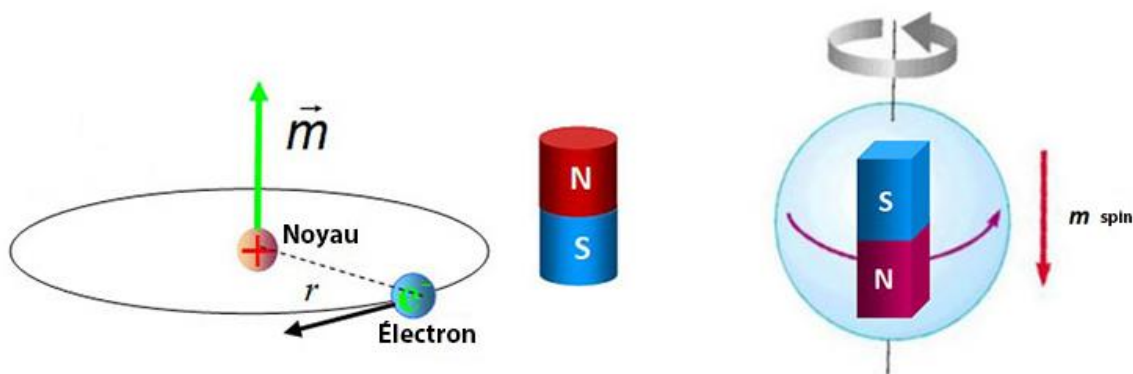


Figure 1. 2 Moment magnétique au niveau atomique

1. Le nombre quantique principal (n) qui prend les valeurs :

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad (1)$$

2. Le nombre quantique secondaire (ou azimutal) (l), qui définit la forme de l'orbitale (moment angulaire orbital), qui prend les valeurs :

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1) \quad (2)$$

Un électron sur une orbite donnée possède un moment angulaire orbital L , la limite de (l) étant ($n-1$).

Les valeurs propres de L sont données par :

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad (3)$$

Avec $\hbar = h/2\pi = 1.054 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ où h c'est la constante de Planck.

3. Le nombre quantique magnétique m_l , qui définit l'orientation de l'orbitale dans l'espace (projection du moment angulaire orbital), qui prend les valeurs :

$$m_l = +l, (l-1), \dots, 0, -1, -2, \dots, -l \quad (4)$$

En conséquence, il existe $(2l+1)$ différents états électroniques associés à chaque couche, caractérisés par un nombre quantique principal n et un nombre quantique orbital l . Ce nombre d'états représente les projections possibles de L sur la direction z , ce qui aboutit à la quantification bien connue de l'espace. Les composantes z du moment angulaire orbital sont données par $L_z = \hbar m_l$.

4. Le nombre quantique de spin s est le résultat de l'introduction d'une correction relativiste de l'équation de Schrödinger, et il n'a pas d'analogue classique. Les valeurs propres de S sont :

$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar \quad (5)$$

Un électron est un fermion de nombre quantique de spin $s = \frac{1}{2}$. La projection de S sur l'axe z est caractérisée par le nombre quantique m_s qui selon l'Eq. (4) prend les valeurs $\pm \frac{1}{2}$. En conséquence, les composantes z du moment cinétique de spin sont données par :

$$S_z = \pm \frac{\hbar}{2} \quad (6)$$

Le moment magnétique orbital d'un électron de moment angulaire orbital L est donné par :

$$\mu_l = -\left(\frac{e}{2m_e}\right)L \text{ (SI)} \quad (7)$$

$$\mu_l = -\left(\frac{e}{2m_e c}\right)L \text{ (cgs)} \quad (8)$$

Où e est la charge de l'électron et m_e est la masse de l'électron.

L'amplitude du moment magnétique associé à un nombre quantique orbital l est donc donnée par :

$$\mu_L = \mu_B \sqrt{l(l+1)} \quad (9)$$

Où μ_B est une constante universelle appelée magnéton de Bohr. Dans le système d'unités SI, le magnéton de Bohr est donné par :

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.27 \cdot 10^{-24} \quad (10)$$

Par contre, le magnéton de Bohr est donné par dans le système international :

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c} = 9.27 \cdot 10^{-21} \frac{egr}{oe} \text{ (ou simplement emu) } \quad (11)$$

De plus, le moment magnétique associé au moment angulaire de spin S est donné par :

$$\mu_s = -\left(\frac{e}{2m_e}\right) \cdot 2S \text{ (SI)} \quad (12)$$

$$\mu_s = -\left(\frac{e}{2m_e c}\right) \cdot 2S \text{ (cgs)} \quad (13)$$

L'amplitude du moment magnétique de spin d'un électron de nombre quantique de spin s est donc donnée par :

$$\mu_s = 2\mu_B \sqrt{s(s+1)} \quad (14)$$

Le moment magnétique total d'un électron est la somme vectorielle des moments magnétiques associés au mouvement orbital et au spin est donnée par :

$$\mu_T = \mu_L + \mu_s = -\left(\frac{e}{2m_e}\right) (L + 2S) \text{ (SI)} \quad (15)$$

Le moment magnétique total est proportionnel au moment cinétique total et généralement exprimé comme suit :

$$\mu_T = j(j+1)\mu_B = \frac{g\mu_B J}{\hbar} \quad (16)$$

Où le facteur g est appelé le facteur de Lande.

En outre, le moment cinétique total d'un électron est donné par la somme vectorielle de son moment angulaire orbital et de spin .

$$J = L + S \quad (17)$$

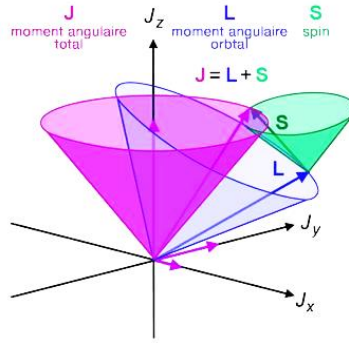


Figure 1. 3 Moment angulaire total

Les valeurs propres du moment angulaire total de l'électron peuvent être données en termes du nombre quantique de moment angulaire total J par :

$$|J| = \sqrt{J(J+1)}\hbar \quad (18)$$

La composante z du moment cinétique total est $J_z = m_J \hbar$ où m_J prend des valeurs de $-J$ à $+J$, comme le suggère l'Eq. (4).

Le facteur g peut être évalué en égalant les produits scalaires de l'Eq. (10) et Eq. (11), où on obtient

$$g\mu_B J \cdot J = \mu_B J \cdot (L + 2S) = \mu_B J \cdot (J + S) \quad (19)$$

En conséquence, nous obtenons le résultat :

$$g = \frac{J \cdot (J+S)}{J \cdot J} = 1 + \frac{J \cdot S}{J \cdot J} = 1 + \frac{L \cdot S + S \cdot S}{J \cdot J} \quad (20)$$

D'où

$$L \cdot S = \frac{1}{2} (J \cdot J - L \cdot L + S \cdot S) \quad (21)$$

Dans Eq. (15), avec les définitions des grandeurs du moment cinétique dans Eq. (3), Eq. (5) et Eq. (13), nous obtenons la valeur de g en termes des nombres quantiques de moment cinétique :

$$g = \frac{3}{2} + \frac{[s(s+1) - l(l+1)]}{2J(J+1)} \quad (22)$$

Dans le cas ($L = 0$) conduisent à $g = 2$. D'autre part, si les spins s'annulent, alors $S = 0$, $J = L$ et $g = 1$. Les moments magnétiques calculés pour les ions libres de la première série de transition et les terres rares sont calculés et comparés aux résultats expérimentaux comme présenter le **Tableau 1**. Veuillez noter que ces calculs s'appliquent uniquement aux atomes ou ions isolés. Lorsqu'une grande quantité d'atomes est ensemble dans un solide, en raison du champ électrique des atomes voisins (ions), c'est-à-dire du champ cristallin, les valeurs calculées de $\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}$ pour la plupart

des éléments 3d sont loin des valeurs expérimentales. Un meilleur accord est observé avec les estimations de moment de spin par $2\sqrt{[S(S+1)]}$, comme si les moments magnétiques orbitaux étaient nul. Cela résulte du champ cristallin, c'est-à-dire que les orbitales sont liées ou couplées fortement au réseau cristallin et donc le champ appliqué n'a presque aucune influence sur eux. Par conséquent, le moment magnétique orbital est ignoré pour la plupart des éléments 3d. Un accord raisonnable entre $\mu_{eff} = g\sqrt{[J(J+1)]}$ et des valeurs expérimentales est obtenu pour les éléments 4f. En effet, les électrons 4f occupent une fraction relativement petite dans ce cas les électrons sont protégés contre l'environnement par des électrons externes 5s et 5p afin de se comporter davantage comme des ions isolés.

Tableau 1. 2 Moments magnétiques calculés et expérimentaux d'ions isolés des séries de métaux 3d et 4f

Ion	Configuration	S	L	J	Moment		
					$g[J(J+1)]^{1/2}$	$g[S(S+1)]^{1/2}$	Exp
Ti ³⁺ , V ⁴⁺	3d ¹	1/2	2	3/2	1.55	1.73	1.8
V ³⁺	3d ²	1	3	2	1.63	2.83	2.8
Cr ³⁺ , V ²⁺	3d ³	3/2	3	3/2	0.78	3.87	3.8
Cr ²⁺ , Mn ³⁺	3d ⁴	2	2	0	0	4.9	4.9
Fe ³⁺ , Mn ²⁺	3d ⁵	5/2	0	5/2	5.92	5.92	5.9
Fe ²⁺	3d ⁶	2	2	4	6.71	4.9	5.4
Co ²⁺	3d ⁷	3/2	3	9/2	6.63	3.87	4.8
Ni ²⁺	3d ⁸	1	3	4	5.59	2.83	3.2
Cu ²⁺	3d ⁹	1/2	1	5/2	3.55	1.73	1.9
Ce ³⁺	4f ¹ 5s ² 5p ⁶	1/2	3	5/2	2.53	1.73	2.4
Pr ³⁺	4f ² 5s ² 5p ⁶	1	5	4	3.58	2.83	3.6
Nd ³⁺	4f ³ 5s ² 5p ⁶	3/2	6	9/2	3.62	3.87	3.62
Pm ³⁺	4f ⁴ 5s ² 5p ⁶	2	6	4	2.68	4.9	0
Sm ³⁺	4f ⁵ 5s ² 5p ⁶	5/2	5	5/2	0.85	5.92	1.54
Eu ³⁺	4f ⁶ 5s ² 5p ⁶	3	3	0	0	6.93	3.6

Gd ³⁺	4f ⁷ 5s ² 5p ⁶	7/2	0	7/2	7.94	7.94	8.2
Tb ³⁺	4f ⁸ 5s ² 5p ⁶	3	3	6	9.72	6.93	9.6
Dy ³⁺	4f ⁹ 5s ² 5p ⁶	5/2	5	15/2	10.65	5.92	10.5
Ho ³⁺	4f ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	2	6	8	10.6	4.9	10.5
Er ³⁺	4f ¹¹ 5s ² 5p ⁶	3/2	6	15/2	9.58	3.87	9.5
Tm ³⁺	4f ¹² 5s ² 5p ⁶	1	5	6	7.56	2.83	7.2
Yb ³⁺	4f ¹³ 5s ² 5p ⁶	1/2	7/2	7/2	4.54	1.73	4.4

Il est nécessaire de noter qu'il existe un moment dipolaire magnétique associé à chaque électron. Lorsque nous avons traité un atome libre de n électrons, le moment angulaire orbital net d'un atome est la somme vectorielle des moments angulaires orbitaux des électrons constitutifs. De même, le moment angulaire net de spin de l'atome est la somme vectorielle des moments angulaires de spin de tous les électrons. Cependant, pour une couche complètement remplie, les moments angulaires nets de l'orbite et du spin s'additionnent pour donner un moment angulaire total nul et le moment magnétique de l'atome disparaît. Le moment magnétique d'un atome résulte donc des contributions orbitales et de spin des électrons dans les couches partiellement remplies. Cela est évident dans le cas des métaux de transition dont les couches 3d, 4d, 5d et 4f sont partiellement remplies.

Le magnétisme est établi dans les matériaux solides à la suite d'un scénario complexe d'interactions d'électrons au sein d'un atome, ainsi que des interactions des électrons d'un atome avec les électrons d'autres atomes. De plus, en raison de leur présence dans un cristal, les moments atomiques interagissent les uns avec les autres de manière à entraîner une variété des comportements magnétiques des différents matériaux magnétiques [2]. Ces interactions en général peuvent modifier les moments magnétiques des atomes individuels et peuvent créer des moments magnétiques supplémentaires. Le degré de modification dépend du type de matériau, (métal, isolant, composé des terres rares, alliage, etc.), ainsi que de l'état existant (température, pression, traitements).

1.3.2 Classification des matériaux magnétiques

Les matériaux magnétiques sont classés en cinq grandes familles ce sont : diamagnétique, paramagnétique, ferromagnétique, ferrimagnétique et antiferromagnétique [3]. Il est courant d'utiliser la réponse du matériau dans la région de réponse linéaire aux champs externes comme base de classification des matériaux. Cette réponse est appelée la susceptibilité (χ), qui est donnée par :

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (23)$$

Puisque la principale préoccupation de cette thèse est les aimants permanents, nous concentrerons notre attention dans la discussion à venir sur les matériaux présentant une aimantation spontanée, à savoir les ferromagnétiques et les ferrimagnétiques. En outre, l'analyse du comportement magnétique des diamagnétique et paramagnétique sera abordée dans certains détails, car une telle analyse est essentielle pour comprendre le comportement magnétique des matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques.

1.3.2.1 Diamagnétisme

Les matériaux diamagnétiques sont des matériaux qui ne comportant pas des moments magnétiques en absence de champ magnétique appliqué. Lors de l'application d'un champ magnétique, ils acquièrent une polarisation magnétique (apparition d'une faible aimantation) de sens opposé à la direction du champ appliqué. Un matériau diamagnétique isotrope est donc caractérisé par une susceptibilité magnétique négative ($|\chi|$ de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6}). Le bismuth, le mercure et l'argent sont des exemples de matériaux diamagnétiques.

1.3.2.2 Paramagnétisme

Les matériaux paramagnétiques sont des matériaux qui possèdent un moment magnétique nul en absence de champ appliqué. A température ambiante, l'agitation thermique est supérieure à l'interaction d'échange, ce qui entraîne un état désordonné des moments magnétiques atomiques. Ces derniers se compensent mutuellement de telle façon que l'aimantation globale s'annule. Si un champ magnétique est appliqué, les moments magnétiques s'alignent avec la direction du champ. Ainsi, les matériaux paramagnétiques se caractérisent par une susceptibilité magnétique positive et faible, elle est comprise entre 10^{-6} et 10^{-3} à température ambiante. L'aluminium, le manganèse et le tungstène sont des exemples de matériaux paramagnétiques.

1.3.2.3 Ferromagnétisme

Dans un matériau ferromagnétique, les interactions intrinsèques favorisent l'alignement parallèle des moments magnétiques. Cet alignement conduit à une forte aimantation spontanée. La susceptibilité d'un matériau ferromagnétique est fonction à la fois de l'intensité du champ magnétique et de la température, typiquement 10^5 supérieures à celle d'un matériau paramagnétique. Les matériaux ferromagnétiques perdent leur ordre magnétique au fur et à mesure que la température augmente jusqu'à une température critique spécifique, appelée température de Curie (**T_c**), à laquelle le matériau

subit une transition de phase du second ordre vers un état paramagnétique. À des températures dépassant cette température de transition critique (dans le régime paramagnétique), la dépendance à la température de la susceptibilité d'un matériau ferromagnétique est accordée avec la loi de Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T-T_c} \quad (24)$$

Pour expliquer ce comportement, Weiss (1907) a utilisé la théorie du paramagnétisme, avec la présence d'interactions entre les moments individuels dans le solide . Ces interactions sont responsables de la magnétisation du matériau, qui était considéré comme un champ interne fictif agissant sur les moments individuels en plus du champ appliqué ($\mathbf{H}_a$) ce champ était appelé le champ moléculaire ($\mathbf{H}_m$). Selon Weiss, le champ magnétique interne est proportionnel à l'aimantation macroscopique est donné par :

$$\mathbf{H}_m = \lambda \mathbf{M} \quad (25)$$

Où λ est la constante de champ moléculaire, qui est une constante caractéristique indépendante de la température. Le champ effectif agissant sur le moment magnétique est donc $\mathbf{H} = \mathbf{H}_a + \mathbf{H}_m$, et l'aimantation pour N atomes par unité de volume donnée par :

$$\mathbf{M} = N\bar{\mu}_Z = NgJ\mu_B B_J(x) \quad (26)$$

Où $x = \frac{g\mu_B J H}{k_B T}$ et $B_J(x)$ est la fonction de Brillouin donnée par :

$$B_J(x) = \left(\frac{2J+1}{2J}\right) \coth \left[\left(\frac{2J+1}{2J}\right) x\right] - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{x}{2J}\right) \quad (27)$$

Donc :

$$\mathbf{M} = N\bar{\mu}_Z = NgJ\mu_B B_J\left(\frac{g\mu_B J}{k_B T} (H_a + \lambda M)\right) \quad (28)$$

En pratique les mesures magnétiques sont normalement effectuée à des températures et des champs modérés ($H \sim 10\,000$ Oe) dans ces conditions x dans l'eq (26) est plus petit, et la développement de la fonction **coth** dans l'Eq. (27) sont petits. Dans ce cas, $(\coth \approx \frac{1}{y} + \frac{y}{3})$ est une bonne approximation.

Donc l'eq. (28) devient :

$$\mathbf{M} = \frac{C}{T} (H_a + \lambda \mathbf{M}) \quad (29)$$

Avec $C = \frac{Ng^2J(J+1)\mu_B^2}{3k_B}$

Après une simple manipulation, $\mathbf{M}$ devient :

$$\mathbf{M} = \frac{C}{T - \lambda C} \mathbf{H}_a \quad (30)$$

En observant que la susceptibilité dans la région linéaire de la fonction de Brillouin est donnée par (M / H_a) on obtient la susceptibilité pour un ferromagnétique sous la forme :

$$\chi = \frac{C}{T - \lambda C} \quad (31)$$

En comparant cette équation avec l'Eq. (24) révèle que la température de transition critique (T_c) dépend de la constante de champ moléculaire qui est en quelque sorte une mesure de la force des interactions magnétiques au sein du matériau. En conséquence, en utilisant la définition de C la température de Curie est donnée par :

$$T_c = \lambda \frac{Ng^2 J(J+1) \mu_B^2}{3k_B} \quad (32)$$

Dans la région ferromagnétique à $T < T_c$, le matériau présente une aimantation spontanée (M_s), qui est idéalement égale à M_0 à 0 K en raison du parallélisme parfait des moments magnétiques individuels. En l'absence de champ appliqué, l'aimantation est donnée par Eq (26).

En utilisant la définition de x dans la fonction de Brillouin, avec $\mathbf{H} = \mathbf{H}_m$, et après peu de manipulation on obtient :

$$\frac{M}{M_0} = \frac{k_B T}{\lambda N g^2 \mu_B^2 J^2} x \quad (33)$$

En combinant cette équation avec Eq. (32) on obtient :

$$\frac{M}{M_0} = \frac{J+1}{3J} \frac{T}{T_c} x \quad (34)$$

De plus, la magnétisation est déterminée par la fonction de Brillouin, où :

$$\frac{M}{M_0} = \left(\frac{2J+1}{2J} \right) \coth \left[\left(\frac{2J+1}{2J} \right) x \right] - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{x}{2J} \right) \quad (35)$$

Dans le cas particulier de $J = 1/2$, où le moment magnétique est déterminé uniquement par le moment de spin, sans que le moment orbital ne joue aucun rôle prise ($g = 2$ et $J = 1/2$), Eq. (34) et Eq. (35) se réduisent aux formes :

$$\frac{M}{M_0} = \frac{T}{T_c} x \quad (36)$$

$$\frac{M}{M_0} = \tanh(x) \quad (37)$$

En traçant un graphique de $M(T)/M_0$ par rapport à T/T_c pour différents matériaux ferromagnétiques, on constate que tous les matériaux ferromagnétiques obéissent à un comportement universel unique. La figure 1.4 illustre ce comportement.

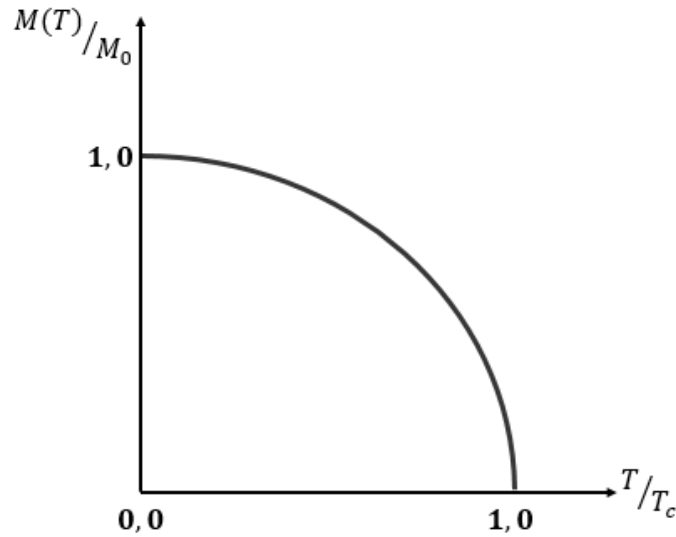


Figure 1. 4 Variation de l'aimantation spontanée avec la température dans les matériaux ferromagnétiques.

1.3.2.4 Antiferromagnétisme

L'antiferromagnétisme est similaire au ferromagnétisme en ce que les moments magnétiques sur les atomes voisins sont fortement ordonnés par une interaction d'échange. Cependant, pour un antiferromagnétisme, J est négatif et l'ordre est anti-parallèle. Le comportement magnétique macroscopique qui en résulte semble être paramagnétique bien que la dépendance à la température soit légèrement différente comme le ferromagnétisme. L'antiferromagnétisme subit une transition ordre-désordre à une température spécifique, connue sous le nom de température de Néel (T_N) en raison de l'agitation thermique croissante. A la température de Néel, la susceptibilité atteint un maximum, ce qui permet de distinguer ces matériaux antiferromagnétiques des matériaux paramagnétiques. Au-dessus de T_N , le matériau revient à un véritable comportement paramagnétique. Les valeurs typiques de sensibilité des matériaux antiferromagnétiques sont $\approx 10^{-5}$ à 10^{-3} .

Les propriétés des matériaux antiferromagnétiques peuvent être expliquées par la théorie de Néel. Les matériaux antiferromagnétiques ont deux sous-réseaux magnétiques identiques. Une hypothèse similaire, selon laquelle deux champs moléculaires, $\mathbf{H}_A$ et $\mathbf{H}_B$, agissent sur chaque sous-réseau, peut être formulée pour les matériaux antiferromagnétiques :

$$\mathbf{H}_A = \omega_{AA}\mathbf{M}_A - \omega_{AB}\mathbf{M}_B \quad (38)$$

$$H_B = \omega_{BB}M_B - \omega_{BA}M_A \quad (39)$$

Où ω_{AA} , ω_{BB} , ω_{AB} et ω_{BA} sont des constantes de champ moléculaire, M_A et M_B sont la magnétisation des sous-réseaux A et B respectivement. La susceptibilité peut être exprimée par :

$$\chi = \frac{c}{(T-\theta)} \quad (40)$$

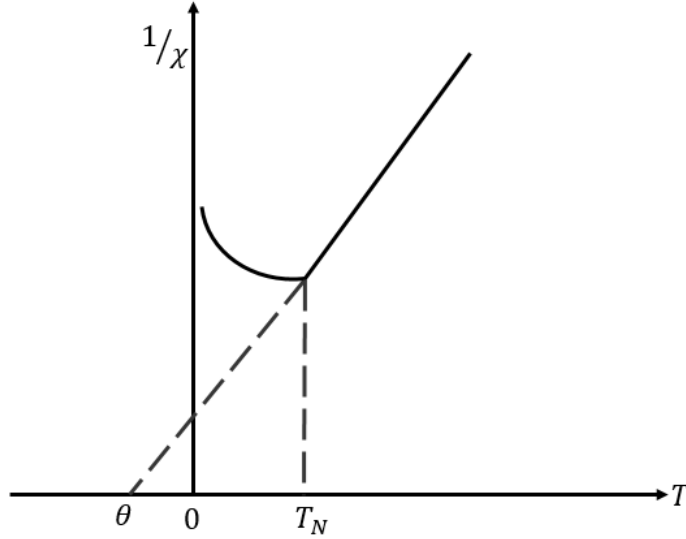


Figure 1. 5 Représentation schématique de $1/\chi$ pour un matériau antiferromagnétique en fonction de la température. T_N et θ sont les températures de Néel et asymptotiques respectivement.

La figure 1.5 est l'extrapolation de la relation linéaire pour $T > T_N$ sur l'axe T . À $T > T_N$, la susceptibilité paramagnétique des matériaux antiferromagnétiques suit une loi de Curie-Weiss avec une température critique négative. À $T < T_N$, la susceptibilité dépend de l'orientation du champ appliqué par rapport à l'axe antiparallèle, après une certaine approximation, lorsque le champ extérieur est perpendiculaire à cet axe, on peut le montrer :

$$\chi_{\perp} = \frac{c}{2\theta} \quad (41)$$

Alors que pour le champ appliqué est parallèle :

$$\chi_{\parallel} = \frac{2N\mu^2 B'(J,y)}{2kT + 2N\mu^2 B'(J,y)} \quad (42)$$

Où N est le nombre de moments magnétiques par unité de volume, μ le moment magnétique atomique, B' est la dérivée de la fonction de Brillouin (Eq.35).

1.3.2.5 Ferrimagnétique

Un matériau ferrimagnétique est constitué d'au moins deux sous-réseaux magnétiques non équivalents, dont les moments s'ordonnent de manière ferromagnétique, ce qui donne un moment magnétique net pour chaque sous-réseau. De plus, les moments magnétiques nets des différents sous-réseaux sont antiparallèles, et le fait que les différents sous-réseaux ont des moments magnétiques nets différents conduits à un moment magnétique net dans le matériau, et à une magnétisation spontanée correspondante comme dans le cas d'un matériau ferromagnétique. Dans un matériau à deux sous-réseaux comme les ferrites cubiques MO. Fe₂O₃ (M est un ion métallique divalent tel que Mg, Mn, Ni, Co, Zn), les petits ions métalliques occupent deux sites cristallographiques interstitiels différents entre les grands anions d'oxygène. Il s'agit des sites tétraédriques (A) et octaédriques (B). Selon Néel[4], l'interaction entre un ion magnétique sur un site A et un autre sur un site B favorise l'alignement antiparallèle des moments de ces ions, ce qui est responsable de la structure ferrimagnétique et de l'aimantation spontanée des ferrites. Si les magnétisations macroscopiques des sous-réseaux A et B sont respectivement $M_A(T)$ et $M_B(T)$, alors l'aimantation nette du matériau est $M(T) = |M_A(T) - M_B(T)|$. L'aimantation dépendante de la température est maintenue dans le matériau jusqu'à la température de transition critique, également appelée température de Curie, au-dessus de laquelle le matériau subit une transition de phase vers l'état paramagnétique.

1.3.3 Interactions d'échange

L'interaction d'échange est l'interaction essentielle qui est responsable de l'ordre magnétique observé dans les solides. L'origine de ce type d'interaction provient des interactions de Coulomb entre les électrons des atomes voisins, en tenant compte de l'impossibilité de distinguer les électrons conformément au principe d'exclusion de Pauli [5]–[7]. Mais, avant d'introduire une expression pour l'énergie d'échange correspondante, faisons une estimation élémentaire de sa magnitude qui peut indiquer les sources possibles de cette interaction dans les solides.

Dans les solides, l'ordre magnétique est déterminé par deux effets concurrents, les interactions qui sont responsables de l'ordre des moments magnétiques, et l'effet thermique randomisant. À la température critique (qui est la température au-dessus de laquelle le matériau perd son ordre), l'énergie des deux interactions est égale. Pour le fer, la température critique $T_c \sim 1400 \text{ K}$, et l'énergie thermique correspondante à cette température $E_{th} \sim k_B T \sim 0,1 \text{ eV}$. Si nous supposons que l'interaction dipôle-dipôle est le mécanisme responsable de l'ordre magnétique du fer, l'énergie d'interaction correspondante entre deux dipôles séparés par une distance r_{ij} est donnée par :

$$E_{d-d} \approx \frac{2\mu_0}{4\pi} \frac{\mu_{eff}^2}{r_{ij}^2} \quad (43)$$

Où μ_{eff} est le moment magnétique effectif d'un atome de fer ($\mu = 2,2 \mu_B$ pour Fe). À une distance interatomique typique de $\sim 2 \text{ \AA}$, $E_{d-d} \sim 10^{-4} \text{ eV}$. Cette énergie est trop faible par rapport à l'énergie thermique, et ne peut donc pas être responsable de l'ordre magnétique à des températures juste inférieures à la température de Curie.

Une autre interaction possible qui pourrait être responsable de l'ordre magnétique est le couplage spin-orbite (c'est-à-dire le couplage $\vec{S} \cdot \vec{L}$). Mais le moment angulaire orbital des métaux de transition 3d est nul, et dans le meilleur des cas, les estimations indiquent que l'énergie d'interaction correspondante est inférieure à 10^{-2} eV . Cette énergie est également trop faible pour expliquer l'ordre magnétique juste en dessous de la température de Curie du fer.

Une autre interaction présente dans les solides est l'interaction électrostatique de Coulomb entre les électrons des solides. Dans ce cas l'énergie est donnée par :

$$E_c = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad (44)$$

Où ϵ_0 est la permittivité du vide, e est la charge d'un électron et r est la distance entre deux électrons $e-e$ ($\sim 2 \text{ \AA}$). Cette énergie est de $\sim 7 \text{ eV}$, qui doit être corrigée pour l'interaction répulsive à courte portée résultant du principe d'exclusion de Pauli. Bien que cette dernière interaction réduise légèrement l'énergie nette, l'énergie corrigée reste sensiblement importante par rapport à l'énergie thermique, et ce type d'interaction électrostatique est très probablement le candidat responsable de l'ordre magnétique.

En 1928, Heisenberg et Dirac ont tous deux proposé indépendamment un hamiltonien, basé sur les interactions électrostatiques en tenant compte du principe de Pauli qui exige des fonctions d'onde antisymétrique pour les électrons. L'Hamiltonien proposé qui prend en compte l'interaction spin-spin est donné par :

$$H = - \sum_{i \neq j} J_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (45)$$

Où $J_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ est l'intégrale d'échange, et $\mathbf{r}_i$ et $\mathbf{r}_j$ sont les positions de l'atome i et de l'atome j , respectivement, et $\mathbf{S}_i$ et $\mathbf{S}_j$ sont le spin total de l'atome i et de l'atome j , respectivement. La forme de l'hamiltonien dans l'équation (45) suggère que le signe de l'intégrale d'échange, qui minimise l'énergie, détermine le parallélisme ou l'antiparallélisme dans le rangement du spin. À ce stade, il est intéressant de présenter quelques caractéristiques importantes de l'intégrale d'échange J_{ij} .

L'amplitude de $J_{ij}(r_i - r_j)$ représente le degré de chevauchement entre les fonctions d'onde des électrons. À des grandes distances interatomiques, l'intégrale d'échange est positive et faible. À mesure que les atomes se rapprochent, le degré de chevauchement des orbitales des électrons augmente, et la force relative de J_{ij} augmente jusqu'à un maximum, puis diminue avec une nouvelle diminution des distances interatomiques, comme le montre la courbe de Bethe-Slater sur la **Figure 1.6**. À des petites distances interatomiques, le signe de l'intégrale d'échange devient négatif.

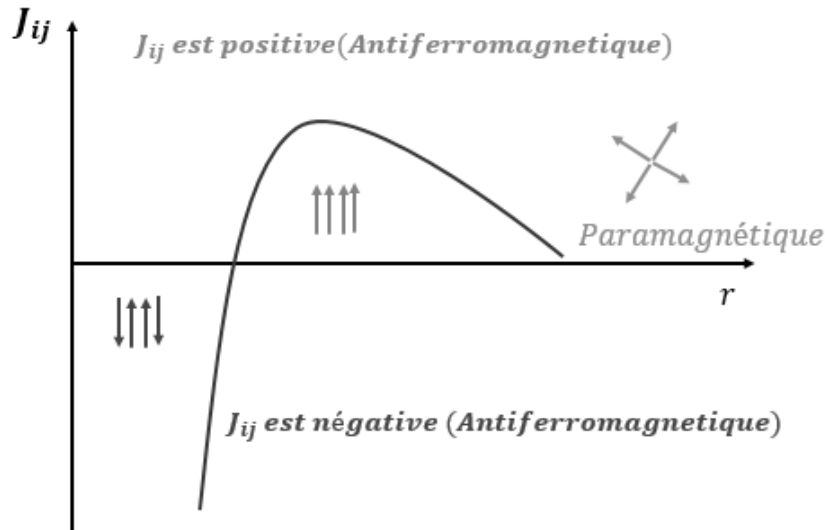


Figure 1. 6 Variations de J_{ij} avec la distance interatomique r_{ij}

J_{ij} diminue rapidement à mesure que la distance entre l'atome i et l'atome j augmente, puisque la fonction d'onde se désintègre de façon exponentielle avec la distance. Cela signifie que l'interaction d'échange est de courte portée, et la simplification du problème est obtenue en remplaçant la somme de Eq. (45) par le nombre des voisins les plus proches.

La force de l'interaction d'échange détermine la valeur de la température critique et l'intensité de ce qu'on appelle le champ d'échange.

L'Hamiltonien en éq. (45) est un problème à plusieurs corps qui suppose des moments localisés. Même avec la simplification imposée en ne considérant que les interactions du plus proche voisin, le problème du calcul de l'énergie d'échange dans les métaux de transition magnétiques n'est pas encore résolu à partir des calculs *ab-initio*. En conséquence, les scientifiques ont recours à une sorte de modélisation. Dans le processus la valeur de J_{ij} est traitée comme un paramètre pour s'adapter aux données expérimentales.

L'interaction d'échange pourrait être de nature directe, ce qui se produit entre les atomes les plus proches, généralement du même type, comme dans le cas des métaux de transition 3d ou de nature indirecte entre des moments localisés, dans certains matériaux sont responsables de leur comportement magnétique. L'une d'entre elles est l'interaction indirecte entre les moments magnétiques localisés des atomes voisins via la polarisation oscillatoire des électrons de conduction. Ce type d'interaction, connu sous le nom d'interaction RKKY, se produit dans les métaux des terres rares, où les moments des électrons 4f des atomes voisins interagissent par la polarisation des électrons de conduction 5s et 5p [8].

Un autre type indirect est connu sous le nom d'interaction de super-échange, qui se produit entre deux ions magnétiques via un ion non magnétique, souvent l'anion oxygène, comme dans les ferrites. L'intensité de cette interaction dépend des distances interatomiques, ainsi que de l'angle M-O-M, où M est l'ion magnétique et O l'ion oxygène qui est le médiateur de l'interaction. Dans la plupart des cas, l'intégrale d'échange est négative, ce qui favorise un couplage antiferromagnétique des moments[9] . En conséquence, à des distances interatomiques fixes, l'interaction devient plus forte lorsque l'angle se rapproche de 180° , et plus faible lorsque l'angle se rapproche de 90° . Cette interaction est assez forte dans les ferrites.

1.3.4 Anisotropie magnétique

La magnétisation de la plupart des matériaux magnétiques dépend de l'orientation, c'est-à-dire qu'ils ont des directions de magnétisation préférées, ce phénomène magnétique important est connu sous le nom d'anisotropie magnétique. Il existe plusieurs types d'anisotropie, qui sont magnéto-cristallines liées à la structure cristalline (anisotropie intrinsèque) et les autres anisotropes extrinsèques ou induites dues à la forme, la contrainte et la déformation plastique, etc.

1.3.4.1 Anisotropie magnéto-cristalline

L'anisotropie magnéto-cristalline est une propriété intrinsèque du matériau est extrêmement importante. On peut dire que l'anisotropie régit tous les processus de magnétisation. Dans un cristal magnétique, les différentes directions cristallographiques nécessitent différents champs appliqués pour magnétiser le matériau à saturation. La direction qui nécessite le plus petit champ est définie comme la direction facile et ce sont généralement les axes cristallographiques (100) ou (111) dans les cristaux cubiques et (0001) dans les composés hexagonaux **Figure 1.7**.

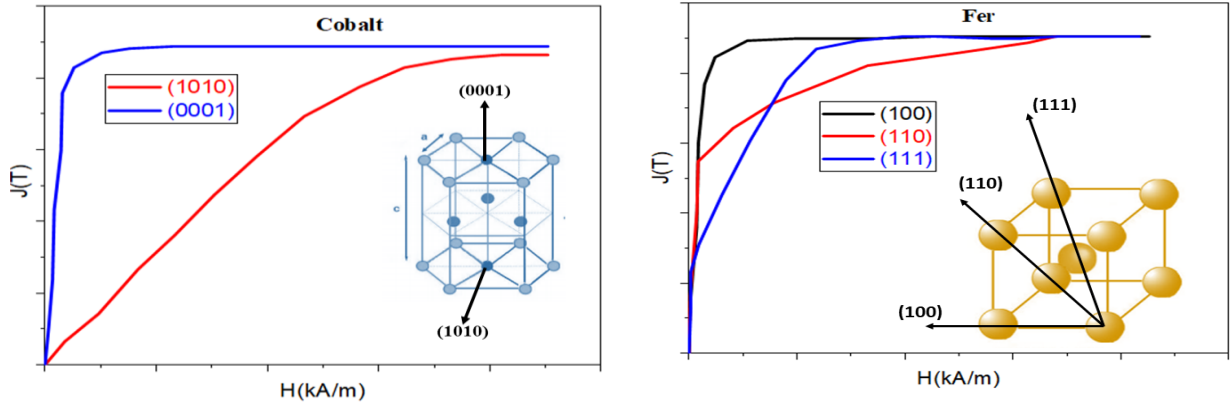


Figure 1. 7 Anisotropie magnétocristalline du cobalt et du fer

L'origine de l'anisotropie magnéto-cristalline provient du couplage spin-orbite et du fort couplage (couplage orbite-réseau) entre le mouvement orbital des électrons et le réseau cristallin. Lorsqu'un champ magnétique appliqué tente d'aligner le spin d'un électron parallèlement au champ, l'orbite de cet électron aura également tendance à être alignée en raison du couplage spin-orbite. Cependant, l'orbite est fortement couplée au réseau cristallin et une énergie connue sous le nom d'énergie d'anisotropie est nécessaire pour surmonter ce couplage.

Pour un cristal hexagonal uniaxial (**Figure 1.8**), l'énergie d'anisotropie dépend uniquement de l'angle θ entre le vecteur d'aimantation et l'axe facile (c). De plus, en raison de la symétrie d'inversion, seules les puissances égales dans l'expansion donnent des contributions non négligeables à l'énergie du cristal, qui peut être exprimée sous la forme :

$$E_a = \sum_{i=0} k_i \sin^{2i}(\theta) \quad (46)$$

Où k_i sont les constantes de l'anisotropie. En négligeant les ordres supérieurs, l'énergie d'anisotropie d'un uniaxe est donnée par :

$$E_a = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta = K_0 + \sin^2 \theta (K_1 + K_2 \sin^2 \theta) \quad (47)$$

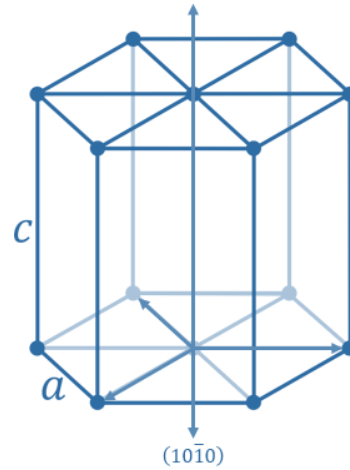


Figure 1. 8 Maille hexagonale unitaire

Eq. (47) indique que les signes et les magnitudes relatives de K_1 et K_2 déterminent les directions d'aimantation facile dans le cristal. Plus précisément :

1. Si K_1 et K_2 sont tous deux positifs, alors E_a est minimum à $\theta = 0$, et l'axe (c) est l'axe facile.
2. Si K_1 et K_2 sont tous deux négatifs, alors E_a est minimum à $\theta = 90^\circ$, et nous avons donc un plan facile perpendiculaire à l'axe c.
3. Lorsque K_1 et K_2 ont des signes opposés, alors leurs amplitudes relatives définissent les directions faciles.

Pour une petite rotation de la direction de l'aimantation par rapport à la direction facile, l'anisotropie du cristal agit comme un champ magnétique qui essaie de faire tourner l'aimantation pour la ramener à la direction facile. Ce champ est connu sous le nom de champ d'anisotropie (H_A) [9]. Les champs d'anisotropie pour les différentes directions faciles dans le cas d'un cristal cubique, sont les suivants

$$H_A = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s} \quad \text{Pour l'axe facile (100)} \quad (48)$$

$$H_A = \frac{-4(3K_1 + K_2)}{9\mu_0 M_s} \quad \text{Pour l'axe facile (111)} \quad (49)$$

Où μ_0 est la perméabilité de l'espace libre et M_s est la magnétisation de saturation. La constante d'anisotropie et le champ d'anisotropie pour certaines ferrites sont donnés dans le **Tableau.2**

Tableau 1. 3 Constante d'anisotropie et le champ d'anisotropie pour certaines ferrites

Ferrite	K_1 (Ka/m) (300K)
Fe_3O_4	24.3
$NiFe_2O_4$	24.4
$CoFe_2O_4$	500
$MnFe_2O_4$	8
$SrFe_{12}O_{19}$	350

1.3.4.2 Anisotropie de forme

L'anisotropie de forme est une anisotropie due uniquement aux dimensions de l'échantillon ou des particules. Si l'échantillon polycristallin sphérique présente une anisotropie magnéto-cristalline qui est en moyenne nulle sur l'ensemble de l'échantillon, un champ appliqué la magnétisera de la même manière dans n'importe quelle direction. En revanche, si l'échantillon n'est pas sphérique, il sera plus facilement magnétisé le long de son axe long que de son axe court. Cela est dû au fait que le champ de démagnétisation le long de l'axe court est plus important que celui le long de l'axe long. Ainsi, la forme induit également une anisotropie magnétique.

L'énergie associée à l'anisotropie de forme est une énergie magnétostatique et est exprimée par

$$E_{ms} = K_s \sin^2 \theta = N_d M^2 / 2 \quad (50)$$

Où K_s est la constante d'anisotropie de forme, θ l'angle entre la magnétisation et la direction facile, M la magnétisation et N_d le facteur de démagnétisation.

1.3.5 Domaines magnétiques

Pour expliquer l'absence de magnétisation spontanée dans un morceau de matériau ferromagnétique en dessous de sa température de Curie, P. Weiss [10], [11] a supposé que l'échantillon à l'état démagnétisé soit divisé en petites régions, appelées domaines magnétiques. Cette division est essentielle pour la minimisation de l'énergie. Chaque domaine magnétique est spontanément magnétisé par le champ moléculaire fort, mais les directions de magnétisation des domaines individuels créent une fermeture de flux (**Figure 1.9**) de sorte que les orientations des domaines sont aléatoires, elles se compensent mutuellement et le moment magnétique net de l'échantillon est donc nul. Les domaines adjacents sont séparés les uns des autres par des couches appelées parois de

domaine. Les moments magnétiques dans la couche changent progressivement de direction, passant de la direction de magnétisation d'un domaine à celle du domaine voisin de l'autre côté de la paroi.

1.3.5.1 Structure des domaines

Les domaines sont des régions de matériel magnétique dont les moments magnétiques sont alignés dans la même direction à l'intérieur de la région. La taille typique d'un domaine est de 10^{-12} à 10^{-8} m³. La structure du domaine peut être comprise en termes des diverses énergies impliquées. La configuration saturée, c'est-à-dire avec tous les spins parallèles et orientés dans une direction facile, conduit effectivement à un minimum d'énergies d'échange et d'anisotropie, E_{ex} et E_A respectivement. Cependant, un flux magnétique à l'extérieur de l'échantillon représente une énergie magnétique supplémentaire c'est l'énergie magnétostatique. L'énergie magnétostatique due au flux magnétique généré par la magnétisation de l'échantillon est :

$$E_m = \frac{1}{2} N_d M_s^2 \quad (51)$$

Où M_s est la magnétisation de saturation et N_d le facteur de démagnétisation, qui dépend de la forme de l'échantillon. Si l'échantillon se divise en deux domaines **Figure 1.9 (b)**, l'énergie magnétostatique diminue sensiblement, tandis que les contributions E_{ex} et E_A conduisent toujours à un état d'énergie minimum. Une subdivision supplémentaire entraîne une réduction de E_m

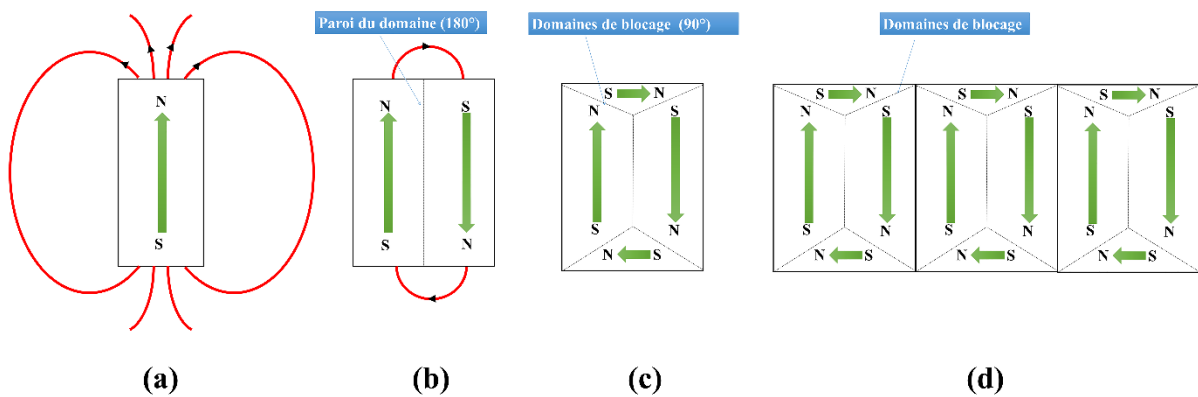


Figure 1. 9 (a)-(c) Réduction de l'énergie magnétostatique, E_m par subdivision en domaines magnétiques. d) Élimination virtuelle des E_m par création de domaines de blocage.

L'énergie magnétostatique peut être pratiquement éliminée en formant des domaines de blocage (qui retiennent tout le flux magnétique dans l'échantillon), qui sont plus susceptibles de se former en structure cubique. Seule une faible contribution à l'énergie totale apparaît aux limites entre les domaines. Les limites sont connues sous le nom de "parois de domaine". **Figure 1.10**

Dans les parois de domaine, la magnétisation doit tourner d'une direction d'un domaine (une direction facile) à celle du domaine voisin (une autre direction facile), comme le montre la **Figure 1.11**, la rotation est de 180° et ce type de parois de domaine est connu sous le nom de paroi de Bloch. Dans une paroi de Bloch normale, la magnétisation tourne dans un plan perpendiculaire aux magnétisations des domaines

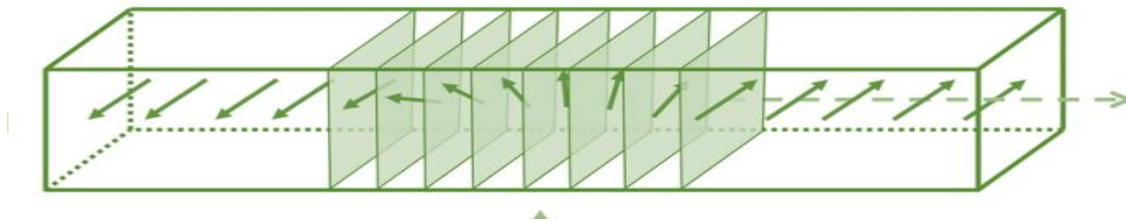


Figure 1. 10 Modèle de domaine Bloch

Les structures des parois des domaines peuvent être complexes dans des matériaux non-uniaxiaux, en plus d'une paroi de 180° , les parois du domaine de Blocage dans les matériaux présentant une anisotropie $\langle 111 \rangle$ devraient faire des angles de 71° et/ou 109° , qui sont les angles entre la direction adjacente $\langle 111 \rangle$.

Les structures des parois des domaines dans les films minces et les petites particules sont différentes de celles des échantillons massifs, car certaines contributions énergétiques peuvent devenir importantes lorsque les dimensions de l'échantillon sont réduites. Dans les films minces, le vecteur de magnétisation a tendance à rester parallèle au plan du film pour éviter toute contribution à l'énergie magnétostatique. Les spins à l'intérieur d'une paroi de domaine tournent également avec dans le plan du film, ce qui conduit aux parois de Neel, **Figure 1.10**.

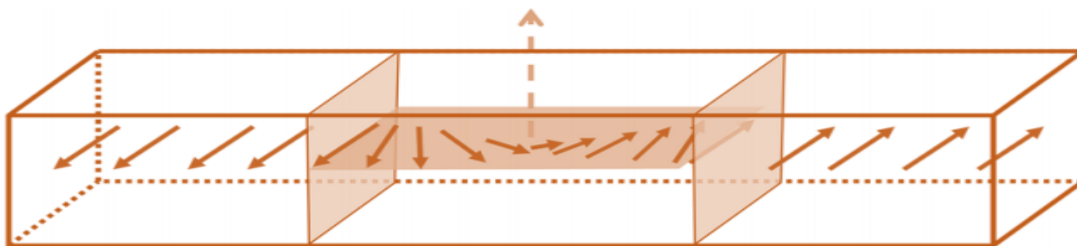


Figure 1. 11 Modèle de domaine Néel

Pour les petites particules, il existe un diamètre critique (D) en dessous duquel la création d'une paroi de domaine entraîne une contribution énergétique plus importante que l'énergie magnétostatique d'une configuration à domaine unique et les particules à domaine unique sont préférables. La plupart des calculs résultent en des expressions de la forme :

$$D = \frac{\eta \gamma_w}{M_s} \quad (52)$$

Où η est un facteur numérique qui dépend de la géométrie supposée, γ_w est l'énergie de la paroi du domaine et M_s est l'aimantation de saturation. Les diamètres critiques expérimentaux sont de l'ordre de 0,1 μm et 1 μm pour les ferrites spinales et hexagonales, respectivement.

1.3.5.2 Energie de la paroi du domaine

Les parois des domaines est associée une énergie dont la magnitude dépend de deux facteurs opposés. Premièrement, l'énergie d'échange est minimisée lorsque les moments magnétiques adjacents sont parallèles. Cela favorise la formation de parois épaisses. Inversement, l'anisotropie magnéto-cristalline favorise la formation de parois minces, car l'énergie est minimisée lorsque les moments se situent le long d'un axe facile. Un équilibre entre ces contributions détermine l'épaisseur de la paroi et donc l'énergie. De plus, la taille du domaine est déterminée par l'équilibre entre l'énergie magnétostatique et l'énergie de la paroi du domaine associée à la limite du domaine. Considérant l'énergie magnétostatique, un grand nombre des domaines sont énergétiquement favorisés afin de réduire les champs parasites, mais cela ne se produit qu'à condition que l'augmentation de l'énergie de la paroi du domaine γ_w ne dépasse pas la diminution de l'énergie magnétostatique. La taille réelle d'un domaine est déterminée par un équilibre entre la réduction de l'énergie causée par la division d'un domaine et l'augmentation de l'énergie associée aux nouvelles parois de domaine qui sont créées.

L'énergie de la paroi du domaine et l'épaisseur pour une paroi de 180° , calculée à partir du minimum en échange et les contributions d'anisotropie, peuvent être exprimées respectivement sous forme de :

$$\gamma_w = 2(AK_1)^{1/2} \quad (53)$$

$$\delta_w = (AK_1)^{1/2} \quad (54)$$

Où γ_w est l'énergie de la paroi du domaine par unité de surface, δ_w l'épaisseur de la paroi, K_1 la constante d'anisotropie et A la constante d'échange. La constante d'échange A peut être exprimée approximativement comme suit :

$$A = \frac{K_1 T_c}{a} \quad (55)$$

Où K_1 est la constante d'anisotropie, T_c est la température de Curie et a est le paramètre de maille.

5.1 Mouvement de la paroi du domaine

Les parois du domaine ne sont pas fixées de manière rigide. Dans un champ appliqué le volume des domaines dont l'orientation est proche de celle du champ appliqué (qui ont une énergie plus faible,

déterminée par $(E_H = -\mathbf{H} \cdot \mathbf{M})$ augmentera au détriment des autres avec l'orientation opposée (qui ont une énergie plus élevée), comme le montre la **figure 1.12 (a) à (b)**. Lorsque le champ est suffisamment élevé, le matériau devient un domaine unique (**Figure 1.12 (c)**). Une augmentation supplémentaire du champ appliqué (pour surmonter le champ d'anisotropie et produire une inversion de spin) entraînera une rotation cohérente des moments magnétiques qui s'éloigneront de l'axe cristallographique "facile" dans la direction du champ. Il en résulte un domaine unique aligné avec le champ externe, comme le montre la **Figure 1.12**.

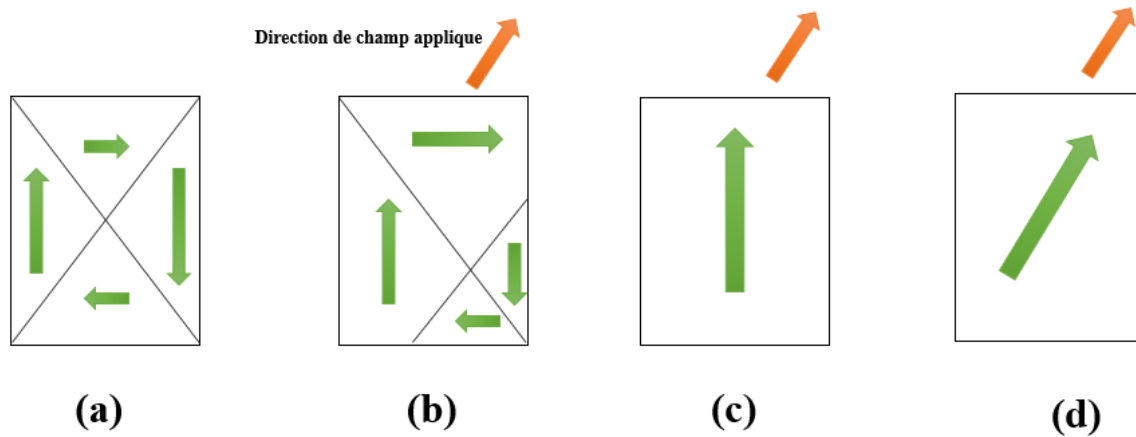


Figure 1. 12 Mouvement de la paroi du domaine : croissance de (a) à (c), rotation de (c) à (d)

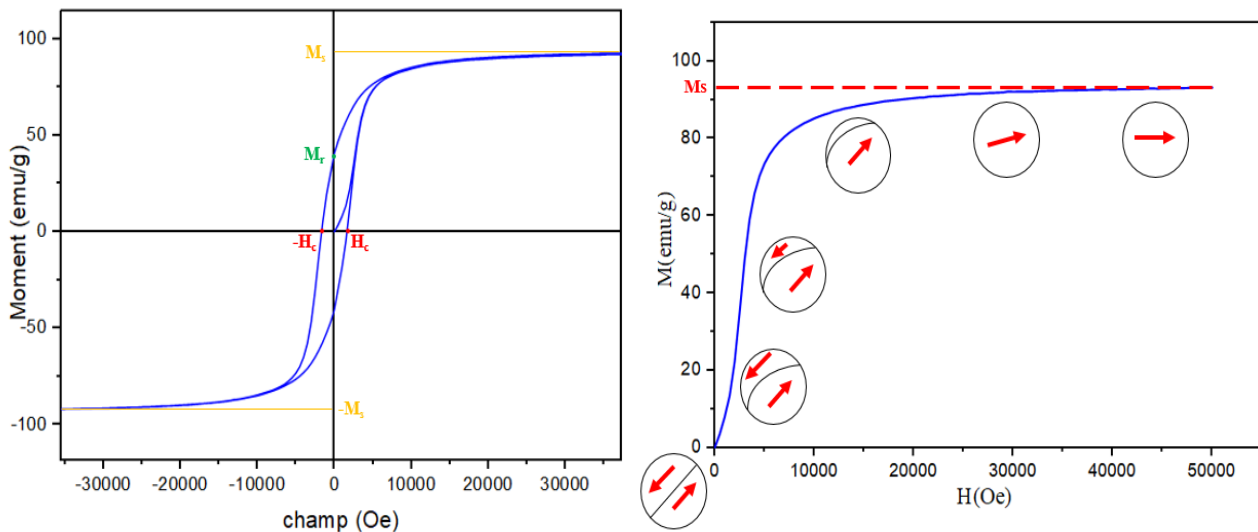
1.3.5 Boucle d'hystérésis

L'une des principales caractéristiques d'un matériau ferromagnétique est son hystérésis magnétique. Une boucle d'hystérésis consiste en un ensemble des points des données de magnétisation (M) en fonction de l'intensité du champ magnétique H , ou du flux magnétique correspondant B en fonction de H . Ces deux représentations peuvent être dérivées l'une de l'autre, en utilisant la relation suivante :

$$B = H + 4\pi M \text{ (cgs)} \quad (56)$$

L'aimantation de l'échantillon démagnétisé commence au point O, où les moments des domaines sont orientés de façon aléatoire, et le moment net est nul. Lorsqu'on lui applique un champ magnétique H , l'aimantation M croît selon la courbe connue sous le nom de courbe de première aimantation jusqu'à atteindre la valeur la plus élevée du cycle appelée l'aimantation à saturation M_s . Puis l'aimantation décroît avec la diminution de l'intensité de H . Quand ce champ appliqué est nul, la valeur de l'aimantation porte le nom d'aimantation rémanente M_r . Si l'on diminue le champ, la valeur minimale de l'aimantation atteinte est $(-M_s)$. À partir de ce point, un processus de croissance se poursuit, l'aimantation augmente jusqu'à s'annuler à une valeur de champ magnétique appliqué dit champ coercitif H_c . La courbe fermée se nomme alors cycle d'hystérésis.

Figure 1. 13 Boucle d'hystérésis et Courbe de première aimantation



Par ailleurs, il est possible d'expliquer la formation de l'hystérèse par évolution des domaines de Weiss et les parois de Bloch en fonction du champ appliqué. En effet, ce champ magnétique H déplace les parois en modifiant la forme et la taille des domaines de Weiss du matériau (**Figure 1.13**). Initialement, les moments des domaines sont orientés aléatoirement, l'aimantation et l'induction résultante sont nulles. Lors de l'application d'un champ, les domaines dont le moment ayant une orientation voisine de celle du champ appliqué commencent par s'aligner aux dépens des domaines ayant un moment dans le sens inverse. Ce phénomène continue avec l'augmentation de l'intensité du champ, jusqu'à ce que le matériau ait un seul domaine à moment résultant qui est parallèle au champ. M_s est alors atteinte lorsque ce moment s'oriente par rotation suivant l'orientation du champ H .

Le champ coercitif H_c est un champ magnétique appliqué dans une direction donnée aux particules aimantées pour annuler leur aimantation. Les matériaux magnétiques comme les ferrites peuvent être répartis selon leurs coercivités en deux familles. Les matériaux qui présentent une faible coercivité sont dit doux, et ceux qui présentent une forte coercivité sont dit durs. Les matériaux doux s'aimantent et se désaimantent facilement et présentent un cycle d'hystérésis très étroit. Ils sont caractérisés par une grande perméabilité initiale et un faible champ coercitif.

1.4 Ferrites et leurs propriétés

Les ferrites sont les matériaux ferrimagnétiques qui se constituent d'oxyde de fer et des oxydes métalliques. L'oxyde de fer est le principal composant des ferrites. La ferrite est un matériau magnétique très important de point de vue commercial ayant des propriétés électriques, magnétiques

et diélectriques. Le terme ferrite vient du mot latin "fer", qui a une signification différente selon le domaine scientifique. Dans le domaine de la science et de la technologie des matériaux, le terme ferrite signifie fer pur. Les géologues décrivent les ferrites comme un groupe de minéraux qui contiennent de l'oxyde de fer comme composant principal. L'ingénieur électricien définit que les ferrites sont également un groupe des matériaux à base d'oxyde de fer ayant des propriétés magnétiques et diélectriques utiles.

Le fer est l'un des éléments les plus abondants, il arrive en quatrième position des éléments les plus présents sur Terre. En effet, il constitue une grande part du noyau terrestre. On le retrouve essentiellement à l'état naturel sous forme de fer-nickel d'origine magmatique, d'oxyde comme l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ou encore la magnétite (Fe_3O_4). Il est aussi très intéressant car il peut se présenter sous différents degrés d'oxydation allant de +2 à +6 pour les oxydes pouvant donner lieu à une valence formelle mixte au sein de la structure. Cependant les degrés d'oxydation les plus courants pour le fer sont +2, +3 et +4. Il adopte aussi un nombre de coordination allant de 4 à 6 lui permettant de se présenter sous plusieurs environnements (plan carré, tétraédrique, pyramidal et octaédrique). De plus, il possède plusieurs états de spin pour chaque environnement suivant la valeur du champ de ligand Δ . Les différents états de spin pour le fer (+2, +3 et +4) en environnement octaédrique, tétraédrique et bipyramidale à base triangulaire sont résumés dans le **Tableau 1.3**.

La valeur du champ de ligand Δ peut être : soit inférieure aux répulsions interélectroniques (champ faible), soit supérieure à ces répulsions (champ fort).

- En champ faible ou spin fort (HS), la différence d'énergie entre les niveaux des orbitales est faible. Les électrons se répartiront dans les différents niveaux de la couche d avec le plus de spins parallèles possibles en suivant la règle de Hund.
- En champ fort ou spin faible (LS), la différence d'énergie entre le niveau des orbitales est grande. L'orbitale la plus basse se remplira en premier.

Le tableau 1.3 regroupe les différentes configurations électroniques possibles que ce soit en champ fort ou en champ faible. Pour chacune d'entre elles, la valeur du spin total S ($S = \sum m_s$ avec $m_s = 1/2$ ou $-1/2$) ainsi que le nombre effectif théorique de magnétons de Bohr (μ_{eff}) sont données pour une contribution de spin seule en considérant les moments orbitaux bloqués.

Comme annoncé précédemment le fer peut former plusieurs environnements différents grâce à ces divers nombres de coordination (4 à 6). On le retrouve le plus souvent dans un environnement tétraédrique, pyramidal ou octaédrique. **Le tableau 1.4** résume les différents environnements que le fer peut présenter ainsi que le rayon ionique pour le Fe^{2+} , Fe^{3+} et Fe^{4+} . En effet dans les composés au

fer (oxydes), les distances fer-oxygène dépendent du rayon ionique du fer qui tient compte de l'environnement, du degré d'oxydation et de l'état de spin dans lequel l'ion se trouve. Les distances Fe-O concernant les environnements octaédriques et pyramidaux sont généralement comprises entre 1,90 Å et 1,98 Å et entre 1,83 Å et 1,90 Å pour l'environnement tétraédrique.

Comme on peut le remarquer dans le **tableau 1.4**, le fer (Fe^{2+} et Fe^{3+}) se présente très souvent sous la configuration haut spin à l'exception pour le Fe^{4+} qui ne se montre que sous la configuration bas spin.

Le fer présente donc des nombreuses configurations électroniques auxquelles viennent s'ajouter la possibilité de spins intermédiaires, ce qui fait de lui un élément à la fois très riche mais aussi compliqué. Il peut être à l'origine de nombreuses propriétés physiques (magnétisme, résistivité, conductivité thermique...) dues à ses différents degrés d'oxydation, ses états de spin mais aussi à ses divers environnements.

Tableau 1. 4 Récapitulatif pour le Fe^{+2} , Fe^{+3} et Fe^{+4} pour les états bas spin (LS) et haut spin (HS) en différentes configurations (octaédrique, tétraédrique et bipyramide à base triangulaire) ainsi que les valeurs de spin total et du nombre effectif théorique

		$\text{Fe}^{2+} (3d^6)$		$\text{Fe}^{3+} (3d^5)$		$\text{Fe}^{4+} (3d^4)$	
Etat de spin		Champ fort - LS	Champ faible - HS	Champ fort - LS	Champ faible - HS	Champ fort - LS	Champ faible -HS
Octaédrique	Configuration électronique						
	Spin total S	0	2	1/2	5/2	1	2
	$\mu_{eff}(\mu_B)$	0	4.90	1.73	5.92	2.83	4.90
Tétraédrique	Configuration électronique						
	Spin total S	1	2	1/2	5/2	0	2
	$\mu_{eff}(\mu_B)$	2.83	4.90	1.73	5.92	0	4.90
Bipyramide a base triangulaire	Configuration électronique						
	Spin total S	1	2	1/2	5/2	0	2
	$\mu_{eff}(\mu_B)$	2.83	4.90	1.73	5.92	0	4.90

Tableau 1. 5 Différents environnements et état de spin pour le Fe^{2+} , Fe^{3+} et Fe^{4+} ainsi que leur rayon ionique issue des tables de Shannon

	Fe^{2+} ($3d^6$)			Fe^{3+} ($3d^5$)				Fe^{4+} ($3d^4$)
Environnement	Tétraédrique	Octaédrique		Tétraédrique	Pyramidal	Octaédrique		Octaédrique
Etat de spin	HS	LS	HS	HS	HS	LS	HS	LS
Rayon ionique (Å)	0.63	0.61	0.78	0.49	0.58	0.55	0.64	0.58

1.4.1 Classification des ferrites basées sur les propriétés magnétiques

En fonction de leurs propriétés magnétiques, les ferrites sont classées en deux catégories telles que :

- Ferrite douce
- Ferrite dure

a. Ferrite douce

Les ferrites douces sont les matériaux magnétiques qui possèdent un champ coercitif faible et une résistivité élevée. Ils peuvent être facilement magnétisés et démagnétisés avec une petite application de champ. En raison de faible coercivité et haute résistivité des ferrites doux, la magnétisation peut facilement s'inverser sans perdre beaucoup d'énergie ou avoir une faible hystérésis. La faible perte de Ces matériaux en fera donc des candidats intéressants pour les applications à haute fréquence. Les ferrites douces les plus courants sont la ferrite manganèse-zinc, la ferrite cobalt-zinc, le nickel-zinc ferrite, etc. Une magnétisation à saturation élevée, une résistivité élevée et une perméabilité élevée, font les ferrites utilisables dans le noyau de transformateur, la tête d'enregistrement magnétique, l'inducteur, etc.

b. Ferrite dure

Les ferrites dures sont des aimants permanents qui ont une grande valeur de coercivité et de rémanence après magnétisation. Une coercivité élevée signifie une valeur élevée de l'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline ce dernier est la propriété la plus importante de la ferrite dure. Elles ne peuvent pas être facilement magnétisées ou démagnétisées avec une petite application de champ. Les ferrites dures sont composées d'oxydes de fer et de baryum ou de strontium ayant une grande valeur de perméabilité magnétique. L'aimant dur a tendance à stocker plus de champ magnétique que

le fer et est largement utilisé dans les produits ménagers, principalement comme aimant de réfrigérateur. Les exemples courants de ferrites dures sont la ferrite de strontium, la ferrite de baryum et la ferrite de cobalt qui sont utilisées dans des nombreuses applications telles que les aimants permanents, les enregistrements magnétiques, etc .

1.4.2 Structure cristalline des ferrites

Les ferrites sont des composés dominants de Fe_2O_3 , divisés en quatre groupes, à savoir les ferrites spinelles, grenat, ortho et hexagonales ou magnétoplumbites. Ces ferrites se distinguent par le rapport molaire de Fe_2O_3 aux autres composants d'oxyde présents dans la céramique, comme le montre le **tableau 1.6**.

Tableau 1. 6 les différents types des ferrites

Types	Rapport molaire	Representations
Spinel	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-1MeO}$	MeO est un oxyde de métal de transition
Garnet	$5\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-3Me}_2\text{O}_3$	Me_2O_3 est un oxyde de métal de terre rare
Ortho	AFeO_3	A est des éléments de terres rares comme Ho, Dy, Er, Y, Yb
Hexaferrite	$6\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-1MeO}$	MeO est un oxyde de métal divalent du groupe IIA, par ex. BaO, CaO, SrO

1.4.2.1 Ferrite spinelle

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg et Nishikawa, une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs, désigne au départ la structure cristalline du minéral de formule brute MgAl_2O_4 et par analogie les composés de formule générale AB_2O_4 [12].

La structure du spinelle est constituée de huit molécules de MFe_2O_4 par maille élémentaire. La maille élémentaire est donc constituée de 8 ions métalliques divalents (M^{2+}), 16 ions Fe^{3+} et 32 ions oxygène (c'est-à-dire $\text{M}_8\text{Fe}_{16}\text{O}_{32}$). Ces éléments cristallisent dans des systèmes cubiques dont la structure a été déterminée par Bragg et Nishikawa .

Les ions oxygène ont un grand rayon d'environ $1,32\text{\AA}$ et forment idéalement un réseau cubique à face centrée, définissant deux types des sites interstitiels, des sites tétraédriques (site A) et des sites octaédriques (site B). Les cations de site A sont entourés de quatre ions oxygène et les cations de site B sont entouré de six ions comme le montre **la figure 1.14**. La maille primitive (**figure 1.14**) du réseau contient huit cubes d'arrêt $a/2$ et possède ainsi 32 sites octaédrique dont 16 sont occupés et 64 site tétraédrique dont 8 seulement sont occupés.

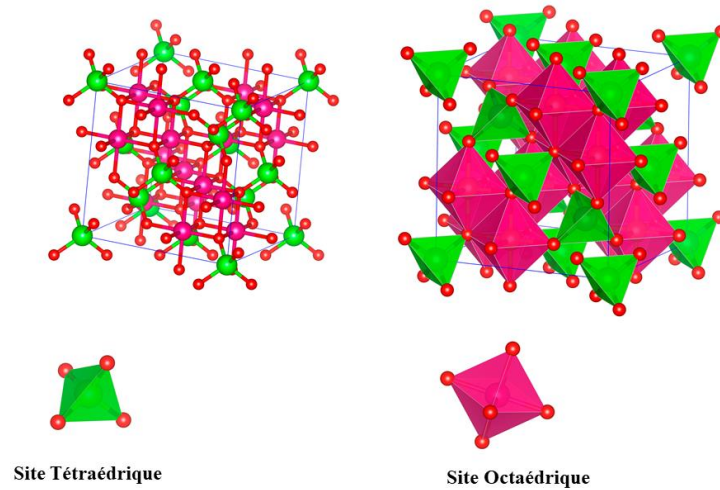


Figure 1. 14 Représentation de la structure spinelle

Pour bien illustré la structure, on divise la maille de paramètre a en 8 cubes, d'arêtes $a/2$, appelés octants comme le montre **la figure 1.14**. Les anions oxygène sont positionnés de la même façon dans tous les octants, ils forment les sommets d'un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête $a/4$. Les sites (A) occupés se situent au centre d'un octant sur deux, ainsi que sur la moitié des sommets de tous les octants. Ainsi les sites tétraédriques forment dans la maille cubique deux sous réseaux cubiques à face centrées d'arête a translatés l'un par rapport à l'autre de $\frac{a\sqrt{3}}{4}$ le long de la direction $[111]$. Les sites (B) occupés se situent dans un octant sur deux. Comme les atomes d'oxygène, ils sont situés au quart de la diagonale de l'octant en partant du quart des huit sommets de l'octant. Ils forment un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête $\frac{a}{4}$.

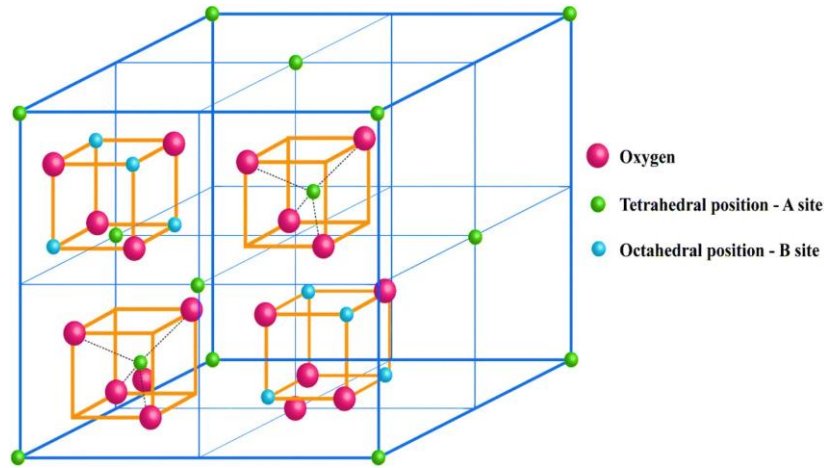


Figure 1. 15 Représentation de deux cubes adjacents

L'ensemble de la structure peut être décrite aussi par un enchainement de polyèdres (**Figure 1.15**). Où les octaèdres sont liés entre eux par des arêtes, et forment des chaînes alors que les tétraèdres sont isolés les uns des autres. La couche unitaire du réseau spinelle peut alors se résumer en un ensemble de trois octaèdres et d'un tétraèdre ayant un atome d'oxygène en commun. Chaque oxygène de structure est en effet commun à 3 octaèdres et 1 tétraèdre comme l'illustre la **Figure 1.15**.

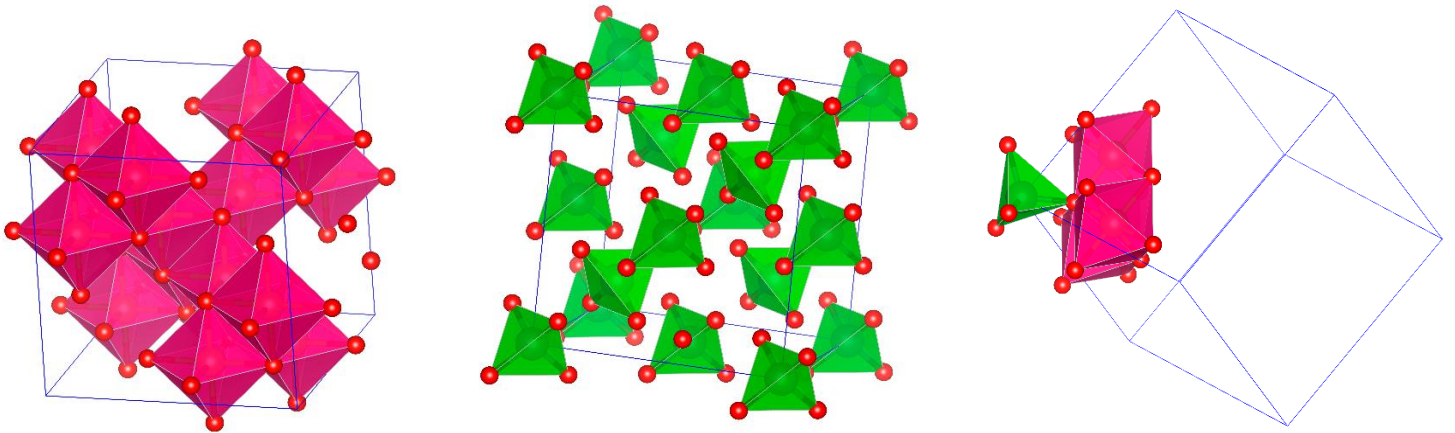


Figure 1. 16 représentations de la structure spinelle par polyèdres

Dans la structure spinelle les atomes d'oxygène ne sont pas situés en position exact du réseau CFC leurs positions est déterminées par un paramètre de position d'oxygène noté **u** (paramètre interne). Ce paramètre permet également à quantifier la distorsion du réseau, qui reflète des ajustements de la structure pour adapter les différences dans les sites tétraédrique et Octaédrique, que ce soit avec une symétrie en $43m$ ou en $3m$, le premier atome d'oxygène a pour coordonnées (u, u, u).

Par contre, la valeur théorique de **u** change en fonction de symétrie : elle sera de 0.25 pour une symétrie en 3m et 0.375 pour une symétrie en 43m pour un arrangement idéal d'un empilement cubique d'atomes d'oxygènes. La position idéale n'est jamais presque réalisée, les valeurs de **u** pour la majorité des spinelles connus se situe entre 0.375 et 0.395 pour une symétrie en 43m, et entre 0.25 et 0.26 pour une symétrie en 3m.

Tableau 1. 7 Distances interatomiques

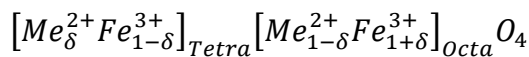
Td-O	$a [8(u - 1/8)]^{\frac{1}{2}}$
Oh-O	$a[3(u^2 - 2u + (3/8))]^{\frac{1}{2}}$
Td-Td	$\frac{a\sqrt{3}}{4}$
Oh-Oh	$\frac{a\sqrt{2}}{4}$
Oh-Td	$\frac{a\sqrt{11}}{8}$

Les distances interatomiques sont données en fonction du paramètre de maille **a** et du paramètre **u** comme indique dans le **Tableau 1.6**.

a. Type de Ferrites spinelles

Selon la distribution des cations, il y a des structures ferrite spinelles normales, inverses et mixtes. Les spinelles contenant des ions divalents et trivalents sont classés par rapport au spinelle $MgAl_2O_4$ selon que le cation divalent occupe les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B) [13].

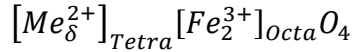
La formule générique pour des ferrites de structures spinelles est :



Avec δ est le degré d'inversion

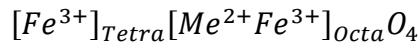
a. Ferrites de spinelles normales

La structure normale pour $\delta=1$. Les ions divalents occupent les sites tétraédriques et les ions trivalents occupent les sites octaédriques. C'est le cas de la ferrite de zinc ($ZnFe_2O_4$)



b. Ferrites de spinelles d'Inverses

La structure inverse pour $\delta=0$. Cette structure est plus répandue puisqu'elle semble plus stable. Les ions divalents (plus gros que les ions trivalents) vont sur des sites octaédriques (plus grands que les sites tétraédriques). C'est le cas des ferrites $NiFe_2O_4$.



c. Ferrites de spinelles mixtes

Il existe des structures intermédiaires ou mixtes dans lesquelles δ peut varier entre 0 et 1 en fonction des ions présents et des conditions de préparation de ferrite. La nature et la répartition des cations métalliques sont déterminantes sur les propriétés magnétiques de ferrite. A l'échelle nanométrique la nature de la structure spinelle peuvent change en raison des effets nanométrique. Les spinelles tels que les ferrites de cobalt $CoFe_2O_4$ possèdent une distribution ionique de cette nature, la distribution des cations peut s'écrire :



La distribution des cations peut être déterminée par la méthode de diffraction des rayons X , la méthode de diffraction des neutrons et la spectroscopie de Mössbauer [14], [15].

La méthode la plus utilise dans la littérature est la méthode de diffraction des rayons X (méthode de Bertaut)[16]. Dans cette méthode, les rapports d'intensité observés sont comparés aux rapports d'intensité calculés. Cette méthode sélectionne quelques paires de réflexions en fonction de l'expression suivant :

$$\frac{I_{hkl}^{Obs}}{I_{h'k'l'}^{Obs}} \sim \frac{I_{hkl}^{Calc}}{I_{h'k'l'}^{Calc}} \quad (57)$$

Où I_{hkl}^{Obs} et I_{hkl}^{Calc} sont respectivement les intensités de réflexion observées et calculées respectivement. Dans cette méthode, les intensités des plans de réflexion (220), (400) et (440) ont été considérées comme sensibles à la distribution cationique. Ces plans sont calculés par la formule suivante :

$$I_{hkl} = |F|_{hkl}^2 PL_p \quad (58)$$

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 à l'aide de la formule suivante :

$$L_p = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin^2(\theta)\cos(\theta)} \quad (59)$$

Un programme informatique peut utiliser pour calculer théoriquement les rapports d'intensité en utilisant l'équation (56) et en les comparant aux rapports d'intensité expérimentaux observés dans les données DRX. La validité de la distribution de cations est jugée par les rapports pour lesquels la plus petite différence entre les valeurs calculées et observées est acceptée. La validité de la distribution de cations proposée peut également être examinée en calculant la constante de réseau théorique.

En générale il y a plusieurs facteurs influençant la distribution des cations dans la structure spinelle[17]–[19].

➤ **Rayon ionique :**

Dans le réseau de spinelle, le site tétraédrique (A) a un faible rayon ionique par rapport au site octaédrique [B], c'est pourquoi les grands cations comme Co, Ni préfèrent généralement occuper le site octaédrique [B]. Par analogie, les plus petits cations préfèrent occuper le site tétraédrique (A). Généralement, les ions trivalents sont plus petits que les ions divalents, ce qui tend à favoriser la structure inverse.

➤ **Configuration électronique :**

Il est observé que les ions ayant la couche d totalement remplies ont souvent tendance à former une orbite hybride sp³ et à occuper les sites tétraédriques (A) dans a structure spinelle (par exemple Zn²⁺, Ge⁴⁺), où comme les ions avec configuration électronique d³ et s⁸ ont tendance à former une orbite hybride d³ sp³ et à occuper les sites octaédriques dans la structure spinelle (par exemple Cr³⁺ et Ni²⁺).

➤ **Energie électrostatique**

En fonction de la répartition des cations sur les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B), les ferrites spinelles sont classés en spinelle normal et en spinelle inverse. La classification dépend également de la stabilité du réseau (l'énergie de réseau la plus faible).

Il s'agit de l'énergie électrostatique obtenue lorsque les ions sont regroupés pour former le réseau de spinelle. Dans la disposition normale, les ions métalliques ayant la plus petite charge positive sont entourés de quatre ions oxygène, et les ions métalliques ayant une charge positive plus élevée entourés de six ions oxygène, ce qui est électro-statiquement plus favorable avec un paramètre oxygène supérieur à la valeur idéale. Cet état sera encore plus favorable de point de vue énergétique. Selon

les calculs de Verwey et Boer [20], lorsque $u < 0,379$ la structure inverse est correspondant à la plus faible énergie et lorsque $u > 0,379$ la structure normale correspondant à la plus faible énergie.

➤ Méthode de préparation

La méthode de préparation peut également influencer sur la distribution des ions métalliques sur le site tétraédrique (A) et octaédrique (B). La distribution des cations est fortement dépendue du traitement thermique du matériau et les paramètres de préparation tels que la température de frittage. Les matériaux de même composition préparés par deux techniques différentes peuvent présenter des propriétés magnétiques et électriques différentes.

L'estimation de la distribution cationique de la structure spinelle permet de calculer le paramètre de maille théorique et le rayon de le site octaédrique et tétraédrique à partir de l'expression suivante :

$$a_{th} = \frac{8}{3\sqrt{3}} ((r_A + R_o) + \sqrt{3}(r_B + R_o)) \quad (60)$$

Où R_o est le rayon de l'ion oxygène ($R_o=1,32\text{\AA}$). r_A et r_B sont respectivement les rayons des sites tétraédriques et octaédriques qui peuvent être calculés à l'aide des équations suivantes

$$r_A = \delta r_{Me^{2+}} + (1 - \delta) r_{Fe^{3+}} \quad (61)$$

$$r_B = \frac{1}{2} ((1 - \delta) r_{Me^{2+}} + (1 + \delta) r_{Fe^{3+}}) \quad (62)$$

1.4.2.2 Ferrites hexagonales

L'hexaferrite est un matériau appartient à la famille des minéraux magnétoplumbite, qui sont découverts pour la première fois en 1925[21]. Les matériaux d'hexaferrite sont aussi appelés les ferrites hexagonaux car ils cristallisent dans le système hexagonal. Ainsi, elle possède un axe préférentiel majeur appelé axe c et un axe mineur appelé l'axe a. Dans le système d'hexaferrite les ions d'oxygène sont très proches les uns des autres comme dans la structure spinelle, mais il existe des couches d'oxygène qui peuvent être remplacées par les ions Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} ou Ca^{2+} qui ont à peu près les mêmes rayons ioniques que les ions d'oxygène. L'hexaferrite se distingue à la fois par leurs structures cristallines, ils se classent en six familles nommées M, Y, W, Z, X et U comme le montre la **Figure 1.17**.

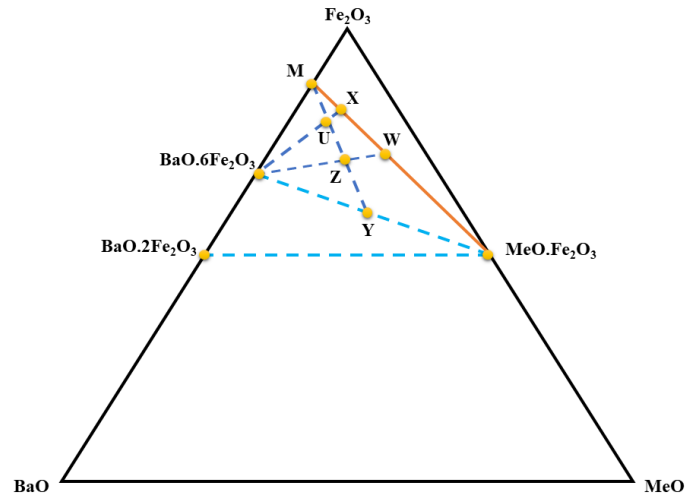


Figure 1. 17 Diagramme de composition des ferrites

Les sommets du diagramme correspondent aux oxydes SrO , Fe_2O_3 et MeO (Me est un ion trivalent ou un arrangement d'ions bivalents et tétravalents). L'ions de Sr peut être partiellement ou complètement remplacé par Ba, Pb ou Ca. Dans le diagramme il est clair que la droite SrO et Fe_2O_3 contient deux points l'un représente la ferrite de Sr (SrFe_2O_4) non ferromagnétique et l'autre représente l'hexaferrite de type M. Le point situé à la droite MeO et Fe_2O_3 représente le spinelle $2(\text{MeFe}_2\text{O}_4)$. Les autres pointes situées à l'intérieur du diagramme sont les autres types d'hexaferrite.

Dans la structure d'hexaferrite il existe plusieurs blocs désignés par S, T et R, contiennent respectivement 2, 3 et 4 couches d'oxygènes. Ainsi que des petits cations dans les cavités interstitielles. Dans les deux blocs R et T des grand cations sont présents dans les couches internes. En outre, il y a des petits sites des cations à la limites des blocs, qui sont partagés par deux blocs adjacents.

Le blocs S peut être considéré comme une tranche de structure spinelle cubique. Il contient deux couches d'oxygène, des petits cations occupants des cavités tétraédriques et deux cavités octaédriques. Dans la structure spinelle, tous les sites octaédriques sont équivalents, mais dans le bloc S il y a des sites situés à la limite du bloc, qui sont partagés par des blocs adjacents, de ceux situés à l'intérieur du bloc comme le montre la **Figure 1.18**.

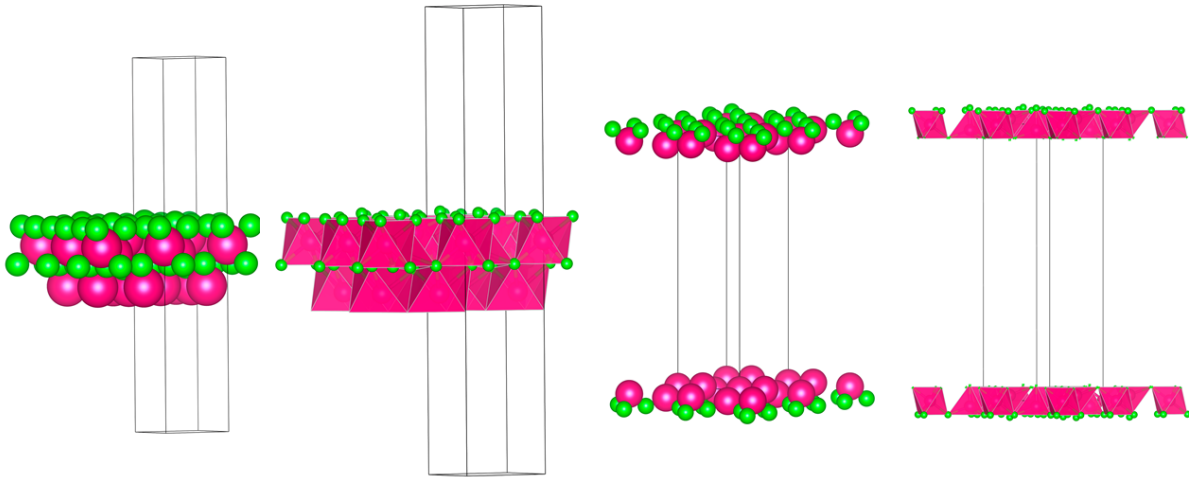


Figure 1. 18 Structure de bloc S

Le bloc R est constitué de trois grandes couches d'ions, les couches extérieures contiennent des anions d'oxygène tandis que la couche centrale contient des grands cations. Les petits cations occupent deux types de cavités octaédriques et un type de cavité bipyramidale à 5 coordonnées, qui peuvent également être considérées comme des cavités tétraédriques à deux faces communes comme le montre la **Figure 1.19**.

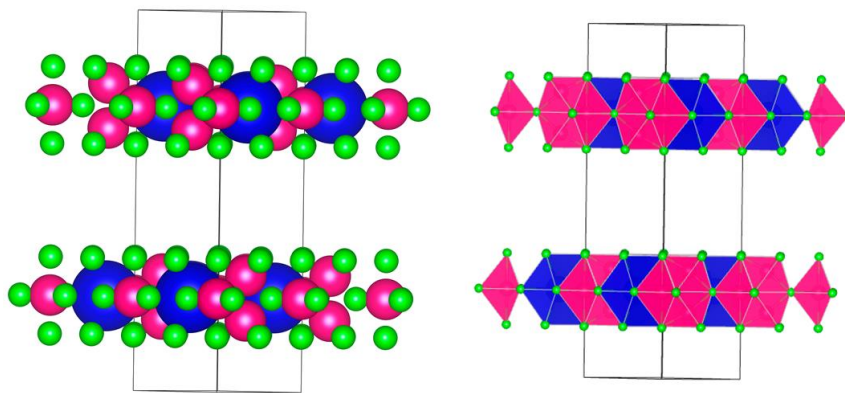


Figure 1. 19 Structure de bloc R

Le bloc T est le plus grand avec 4 grandes couches d'ions, les couches externes sont uniquement composées d'oxygène alors que les deux couches internes contiennent des anions d'oxygène ainsi que des grands cations. Les petits cations se trouvent dans deux types des cavités octaédriques et un type de cavités tétraédriques comme le montre la **Figure 1.20**.

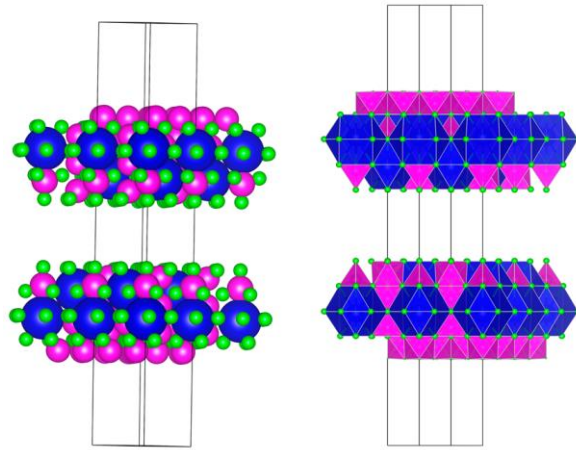


Figure 1. 20 Structure de bloc T

La séquence d'empilement de ces blocs aboutit à la formation des différents types d'hexaferrite à savoir M, Y, W, Z, X et U. Ces types d'hexaferrites peuvent être visualisés comme étant construits à partir des combinaisons du types M, du type Y et du bloc S. les structures hexaferrites de tous ces composés sont des structures complexes. La dimension des mailles unitaires des différents types varie principalement le long de l'axe *c* de l'hexagone alors que le paramètre *a* de leur réseau est similaire (environ 5.88 Å)[17]. De plus, le type des petits ions métalliques aux sites interstitiels de la structure d'hexaferrite a un petit effet sur les paramètres du réseau d'un type d'hexaferrite donné. Les formules chimiques et les séquences d'empilement de ces types d'hexaferrite sont présentées dans le **tableau 1.8**. Le symbole (*) indique que le bloc correspondant a fait l'objet d'une rotation de 180° autour de l'axe hexagonal.

Tableau 1. 8 Types d'hexaferrites avec leurs formules chimiques, leur composition et leur séquence d'empilage

Type	Combinaison	Formules chimique	Empilement structurel
M	M	$\text{MeFe}_{12}\text{O}_{19}$	RSR*S*
Y	Y	$\text{Me}_2\text{M}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$	TSTSTS
W	M+S	$\text{MeM}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$	RSSR*S*S*
Z	M+Y	$\text{Me}_3\text{M}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$	RSTSR*S*T*S*
X	2M+S	$\text{Me}_2\text{M}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$	RSR*S*S*
U	2M+Y	$\text{Me}_4\text{M}'_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$	RSR*S*T*S*

a. Hexaferrite type M

Les ferrites à structure magnétoplumbite ayant une formule chimique $MFe_{12}O_{19}$ ou M représente un ion divalent tel que Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} ou Pb^{2+} , sont le premier matériau d'hexaferrite de type M découvert. L'hexaferrite de type M a une structure hexagonale composée des couches ioniques de spinelle empilées avec des couches ioniques intercalées de M^{2+} , O^{2+} et Fe^{3+} . Ces types des ferrites ont une anisotropie magnéto-cristalline importante en raison de leur faible symétrie cristalline. La maille unitaire d'hexaferrite de type M contient dix couches, dont deux contiennent M^{2+} et trois ions d'oxygène, quatre couches contiennent quatre ions d'oxygène et quatre couches contiennent neuf ions d'oxygène. Les ions de Fe^{3+} sont situées dans les interstices de ces dix couches. Il y a des sites octaédriques et sites tétraédriques et un autre site entouré par 5 ions d'oxygène formant une bipyramide trigonale dans la couche qui contient les ions M^{2+} (bivalente).

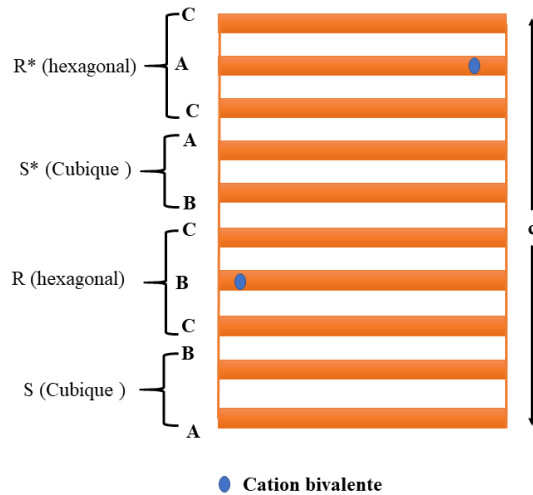


Figure 1. 21 Séquence d'empilement dans l'hexaferrite de type M

Dans la **Figure 1.21** les ions bivalente M^{2+} dans les couches interne de bloc R sont indiqué par des sphères, on remarque la séquence d'empilement des couches présente deux symétries cristallines distinctes à savoir le type d'empilement ABC ABC cubique (bloc S), et le type d'empilement ABAB hexagonal (Bloc R).

La **Figure 1.22** montre la structure cristalline d'hexaferrite de type M ($MFe_{12}O_{19}$, $M=Sr, Ba$ et Ca). L'hexaferrite de type M cristallise dans une structure hexagonale avec 64 ions par unité de maille sur 11 sites de symétrie différents (group d'espace $P6_3/mmc$). La structure de type M est empilée alternativement par deux bloc S ($Fe_6O_8^{2+}$) et bloc R ($MFe_6O_{11}^{2-}$). Les ions O^{2-} existent sous forme de couche très compacte. M^{2+} remplaçant un O^{2-} dans la couche hexagonale. Les 24 atomes de Fe^{3+} sont répartis sur cinq sites distincts : trois site octaédrique (12k, 2a et 4f₂), un site tétraédrique (4f₁) et un

site bipyramide trigonal (2b). Les flèches sur les ions Fe représentent la direction de la polarisation du spin. La maille élémentaire contient 38 ions d'oxygène, 2 ions de Fe^{3+} des sites 12k, 2a et 2b (16 ions par maille) ont leur spin vers le haut (spin-up) tandis que les ions Fe^{3+} des sites 4f₁ et 4f₂ (8 ions par maille) ont donc leur spin vers le bas (spin-down)[21].

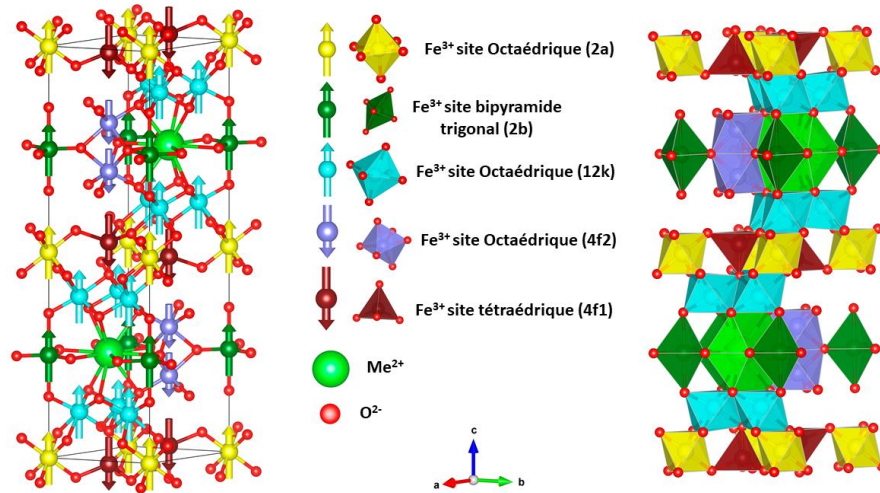


Figure 1. 22 Structure d'hexaferrite de type M avec les orientations des spins et les différents sites

b. Hexaferrite type Y

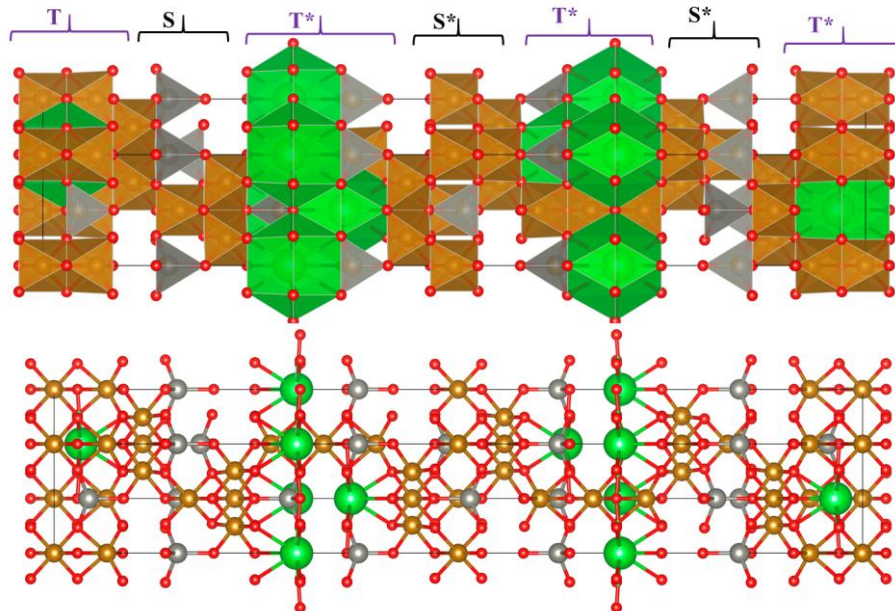


Figure 1. 23 Structure d'hexaferrite de type Y

L'hexaferrite de type Y a une formule chimique $\text{Me}_2\text{M}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ou Me est un ion bivalente comme Ba^{2+} et Sr^{2+} . M est un ion métallique bivalente tel que Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} ou Mn^{2+} . Ce matériau est

caractérisé par un axe facile dans le plan **c** à température ambiante. L'hexaferrite de type Y est magnétiquement doux. Par conséquent ce matériau ne présente pas d'intérêt pour l'industrie des nanoparticules. Ce matériau contient différentes combinaisons des blocs S et T. La maille élémentaire est composée de la séquence TSTS' T'S''T'' ou (') et (') indiquent des rotations des blocs de 120° autour de l'axe c. La composition chimique de bloc S est ($M_2^{2+}Fe_4^{3+}O_8^{2-}$) tandis que celle du bloc T est ($Me_2^{2+}Fe_8^{3+}O_{14}^{2-}$). La maille élémentaire est composée de 18 couches hexagonales avec des petits ions métalliques (M^{2+} , Fe^{3+}) occupent 6 tétraèdres différents ($6c_{IV}$, $6c_{IV}$) et octaèdres ($3a_{VI}$, $6c_{VI}$, $3b_{VI}$, $18h_{VI}$) les sites $3a_{VI}$ et $6c_{IV}$ sont situés dans le bloc S. Les sites $3b_{VI}$, $6c_{IV}$ et $6c_{IV}$ dans le bloc T et le site $18h_{VI}$ situé à l'intersection des blocs S-T comme montre la **Figure 1.23**. La valeur des paramètres de maille de ce matériau est varié légèrement à partir de leur valeur typique de $a=b=5.88 \text{ \AA}$ et $c=43.56 \text{ \AA}$ selon le type d'ion M .leur group d'espace est R3m [22] .

c. Hexaferrite type W

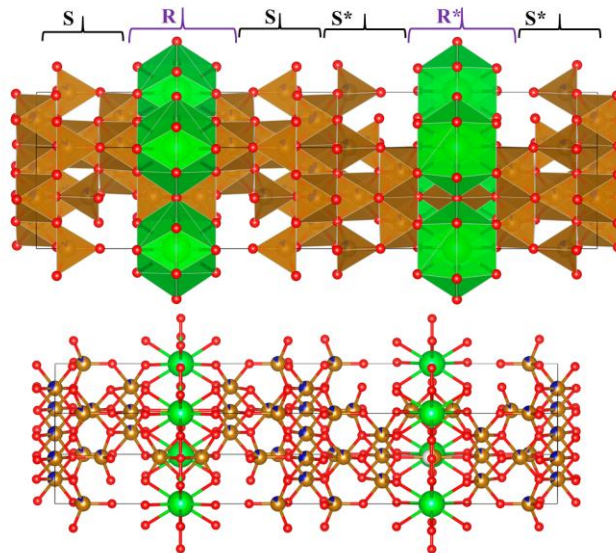


Figure 1. 24 Structure d'hexaferrite de type W

L'hexaferrite de type W de formule chimique $MeM_2Fe_{16}O_{27}$ présente une anisotropie uni-axial le long de l'axe **c**. Comme dans le cas d'hexaferrite de type M la maille élémentaire composée de la séquence RSSR*S*S*. La maille élémentaire constituée d'une couche contient des cations Me (Sr^{2+} , Ba^{2+}) pour chaque sept couche d'oxygène. Les petits cations métallique (M, Fe^{3+}) occupent sept sites cristallographique différents connus sous les noms de $4f_{VI}$, 2b, 12k, 6g, f4, $4f_{IV}$ et 4e. Les paramètres de maille de cette structure son $a=b= 5.90 \text{ \AA}$ et $c=32.96 \text{ \AA}$. Leur group d'espace P63/mmc [23] .

d. Hexaferrite type Z

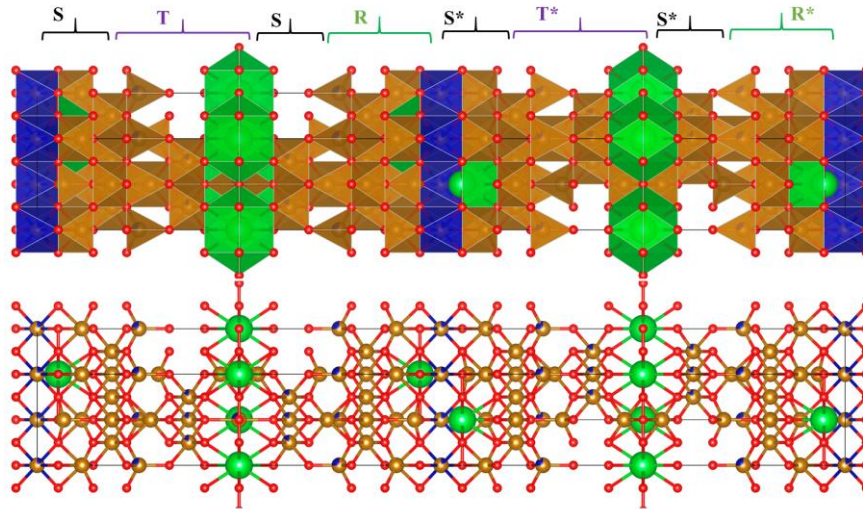


Figure 1. 25 Structure d'hexaferrite de type Z

L'hexaferrite de type Z de formule chimique $\text{Me}_3\text{M}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ avec un groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{mmc}$. Cette structure est la somme d'hexaferrite de type M et Y, se compose donc des blocs ST+SR avec un plan miroir dans le bloc R et une distance de répétition de 11 couches d'oxygène. Il faut donc deux unités moléculaires pour former une maille élémentaire. Ce dernier est composé par la séquence $\text{STSRS}^*\text{T}^*\text{S}^*\text{R}^*$ avec une axe c de longueur 52.30 Å [24].

e. Hexaferrite type X

L'hexaferrite de type X a été découverte pour la première fois en 1952 comme une phase mixte avec l'hexaferrite de type M et W. Leur formule chimique est $\text{Me}_2\text{M}_2\text{Fe}_{26}\text{O}_{46}$. Ce matériau présente une anisotropie magnétique uni-axial le long de l'axe c . Toutes les ferrites présentent cette anisotropie uni-axiale à température ambiante, à l'exception le type X présente un cône d'aimantation formant un angle de 74° par rapport à l'axe c . La structure de type X est similaire à celle de type W, il se compose d'une unité moléculaire de type M et d'une unité moléculaire de type W, pour former la séquence $\text{SRS}^*\text{S}^*\text{R}^*$. Avec les blocs de type W sont tourné de 180° par rapport à le type M. La maille élémentaire est construite à partir de 3 unités identiques pour former la structure cristalline 3 ($\text{SRS}^*\text{S}^*\text{R}^*$) de groupe d'espace $\text{R}\bar{3}\text{m}$ et le paramètre de maille $c=84.11$ Å [25].

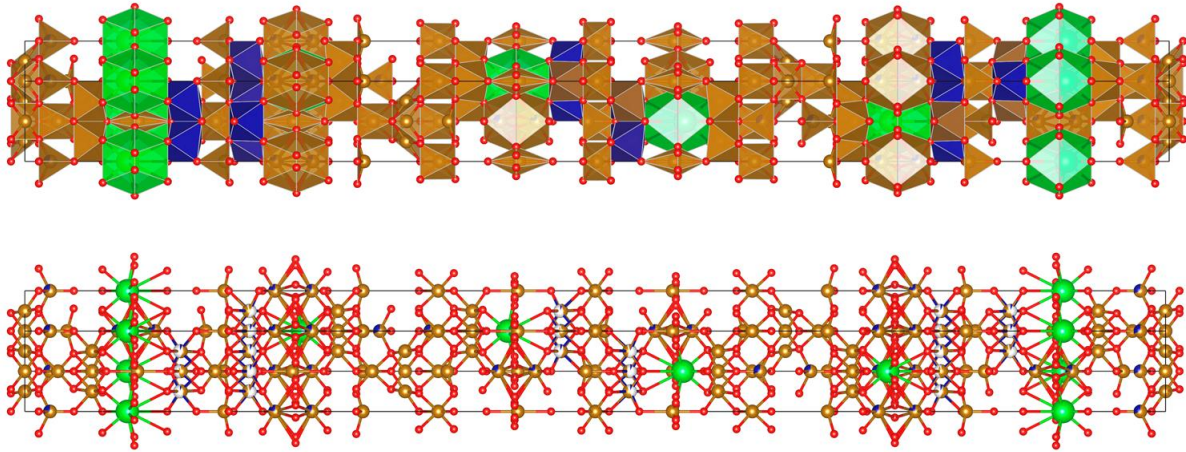


Figure 1. 26 Structure d'hexaferrite de type W

f. Hexaferrite type U

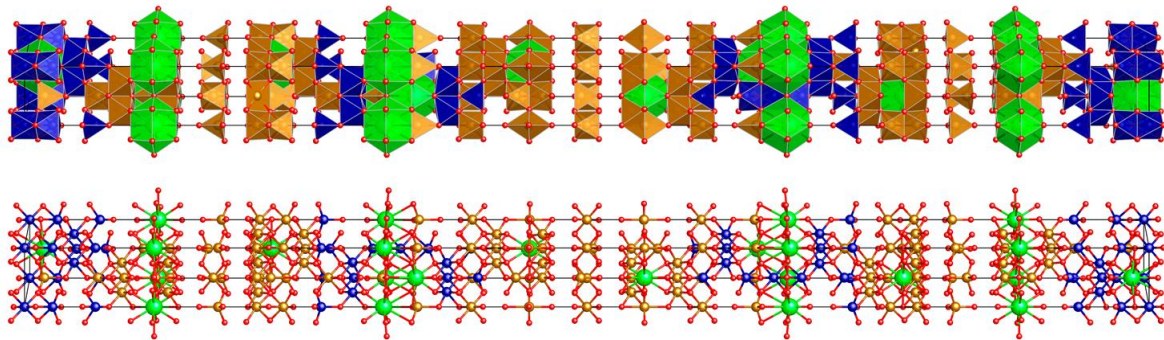


Figure 1. 27 Structure d'hexaferrite de type U

L'hexaferrite de type U de formule chimique $\text{Me}_4\text{M}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$, même si elle est identique à l'autre type mentionné précédemment, n'était pas très caractérisée ni structurelle ni magnétiquement jusqu'à présent. Ce matériau présente une anisotropie plane à température ambiante. L'hexaferrite de type U est constituée des unités moléculaires Z+M ou M+Y+M pour former la structure du bloc SRS*R*ST. les paramètres de maille de ce matériau sont $a=b=5.86\text{\AA}$ et $c=112.3\text{\AA}$ avec un groupe d'espace $R3m$ [26].

1.4.3 Propriétés d'hexaferrite de Strontium ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$)

1.4.3.1 Propriétés structurelles de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

L'hexaferrite de strontium de formule chimique $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ présente une grande aimantation à saturation, une grande anisotropie magnéto-cristalline un-axial et une température de curie élevée. Ce matériau est largement utilisé comme aimant permanent .la couleur de poudre d'hexaferrite de strontium est marron forcé, leur densité est d'ordre $5.41\text{-}5.51\text{g/cm}^3$. La maille élémentaire de ce

matériau à des paramètres $a=b= 5.9\text{\AA}$ et $c=23.2\text{\AA}$. Les positions atomique (x,y,z) avec les postions Wykaff , les longueur de liaison et les angles entre les atomes sont représenté sur **le Tableau 1.9** et **le Tableau 1.10** [27].

Tableau 1. 9 Positions atomique avec les postions Wykaff

Atome	Postsion de wykaff	X/a	Y/b	Z/c
Sr	2d	0,66667	0,33333	0,25000
Fe1	2a	0,00000	0,00000	0,00000
Fe2	2b	0,00000	0,00000	0,25000
Fe3	4f ₁	0,33333	0,66667	0,02710
Fe 4	4f ₂	0,33333	0,66667	0,30890
Fe5	12k	0,17200	0,34400	0,88950
O1	4e	0,00000	0,00000	0,16500
O2	4f	0,33333	0,66667	0,93500
O3	6h	0,18600	0,37100	0,25000
O4	12k	0,16000	0,84000	0,05600
O5	12k	0,48900	-0,0220	0,15350

Tableau 1. 10 Longueurs de liaison et les angles entre les atomes

Site	Type de liaison	Longueur de la liaison (Å)
Fe1 (2a)	Fe1–O4	2,13601
Fe2 (2b)	Fe2–O1	1,93
	Fe2–O3	1,18781
Fe3 (4f _i)	Fe3–O2	2,2378
	Fe3–O4	1,84586
Fe4 (4f ₂)	Fe4–O3	2,00081
	Fe4–O5	1,85637
Fe 5(12k)	Fe5–O1	2,16
	Fe5–O2	1,90865
	Fe5–O4	2,11564
	Fe5–O5	1,96745
	Sr–O3	2,9434
	Fe4–Fe4	2,599
	Fe5–Fe5	2,835

Type de liaison	Angles de liaison
Fe1–O4–Fe3	120,199
Fe1–O4–Fe5	93,888
Fe2–O1–Fe5	126,000
Fe2–O3–Fe4	139,481
Fe3–O2–Fe5	120,838
Fe4–O3–Fe4	81,038
Fe4–O5–Fe5	132,197
Fe5–O2–Fe5	96,076
Fe5–O5–Fe5	92,336

1.4.3.2 Propriétés magnétiques de SrFe₁₂O₁₉

Les propriétés magnétiques de l'hexaferrite de Strontium dépendent des moments magnétiques des ions Fe³⁺. Elles sont régies par les règles de la théorie du super-échange développée par Kramers et Anderson (1950) [28], [29]. Ces règles sont basées sur les relations de symétrie et de nombre d'électrons qui occupent les orbitales atomiques en recouvrement. Généralement, le super-échange s'effectue par l'intermédiaire des ions oxygène et conduit à une configuration stable des moments

antiparallèles. Son intensité est inversement proportionnelle à la distance entre les ions métalliques M et l'ion oxygène.

Dans le cas d'hexaferfite de strontium les ions magnétiques occupent cinq sites cristallographiques différents (2b, 4f₁, 4f₂, 2a et 12k), dont trois sont octaédriques, un tétraédrique et une bipyramide à cinq coordonnées comme mentionné précédemment. Les interactions de super-échange entre ces ions par l'intermédiaire des ions O²⁻ donnent naissance à la structure magnétique d'hexaferfite de type M, et l'intensité de ces interactions déterminer leurs propriétés magnétiques unique.

Les ions magnétiques dans le réseau hexaferfite sont trop éloignés pour interagir via les forces d'échange normales entre les moments magnétiques localisés. En conséquence, les interactions indirectes de super-échanges entre les ions magnétiques sont dominantes. Si deux ions magnétiques (M₁ et M₂) interagissent via un ion O²⁻. La force de l'interaction est déterminée par l'angle de liaison M₁-O-M₂, qui est important aux angles de liaison proches de 180°, et faible aux environs de 90° comme le montre **la Figure 1.28**.

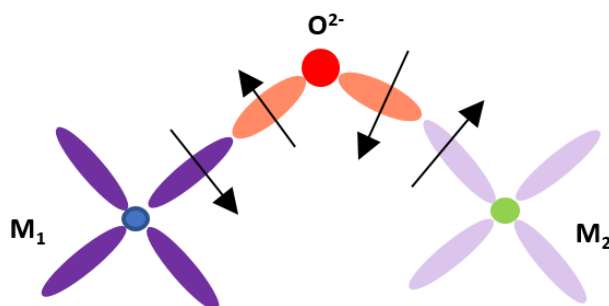


Figure 1. 28 Liaisons super-échange M1-O-M2

Selon la **Figure 1.28** le moment de spin-up de M₁ localisé près d'un ion O²⁻ repousse l'orbite de spin-up de l'ion O²⁻, ce qui entraîne une séparation spatiale de ses orbitales de spin-down. Si l'angle de liaison est proche de 180° les interactions de super-échange forcent le moment magnétique de l'ion M₂ à être antiparallèle à l'orbite de spin la plus proche de l'ion O²⁻. C-a-d antiparallèle à l'orientation de moment magnétique de M₁, ce qui entraîne un couplage antiferromagnétique entre les deux ions. D'autre part, le cas extrême d'un angle de liaison de 90° ne force pas l'alignement antiparallèle des moments magnétique de M₁ et M₂. Si on considère les interactions magnétiques entre deux sous-réseau magnétique voisins A et B, l'angle de liaison M-O-M entre deux ions magnétiques dans le même sous-réseau (interaction de type A-A ou B-B) est généralement proche de 90°. Par exemple, l'angle de liaison de deux ions 4f₂ dans l'hexaferfite de strontium (4f₂-O-4f₂) est de 83.8° et les angles

entre les liaisons (12k-O-12k) se situent dans la plage 88.2° - 97.8° [27]. Cela entraînerait que les interactions intra sous-réseaux plus faibles que les interactions inter sous-réseau de type A-B, ou l'angle entre les liaisons (12k-O-4f₂) est de 128.1° . Ce qui montre que les interactions de super-échange sont dominées par les interactions inter sous-réseau. **La figure 1.29** montre qu'un ion magnétique du site 2b est couplé par des interactions de super-échange aux deux ions 4f₂ du bloc R par même ion O²⁻, formant des angles de 132.9° et 143.3° . Cette interaction de super-échange est la plus forte dans la structure d'hexaferrite de type M. les interactions 2b-4f₂ est interaction d'orientation forçant un coulage antiparallèle entre les sites 2b (spin-up) et 4f₂ (spin-down). D'autre part, l'interaction 12k-4f₂ est plus forte que l'interaction 2b-12k comme montre le **tableau.9** et le **tableau.10**. Les interactions 12k-4f₁ et 2b-4f₁ sont plus fortes que les interactions 2b-12k ce qui oblige le 4f₁ à former un sous-réseau de spin-down et le 2b à former un sous-réseau de spin-up.

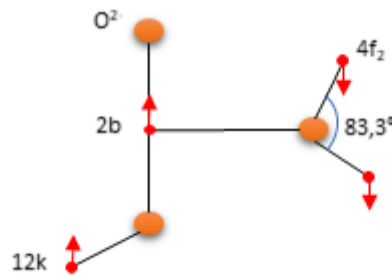


Figure 1. 29 Schéma des interactions de la superéchange 2b - 4f

Les forces relatives des interactions de super-échange discutées ci-dessus sont responsable de de la structure magnétique d'hexaferrite de strontium. À température 0 K les effets thermiques sont négligeables et les interactions de super-échange dans l'hexaferrite de strontium donnent une structure magnétique colinéaire[30]. Les orientations des spins, les coordinations, le nombre des ions magnétiques par molécule et les positions des cinq sous-réseaux dans la structure de hexaferrite de strontium sont représenté dans **le tableau 1.11**.

Tableau 1. 11 Orientations des spins, les coordinations, le nombre des ions magnétiques par molécule et les positions des cinq sous-réseaux dans la structure de hexaferrite de strontium

Sous-réseau	Coordination	Bloc	Ions/Molécule	Orientation de spin
2a	Octaédrale	S	1	up
4f ₁	Tétraédrales	S	2	down
4f ₂	Tétraédrales	R	2	down
2b	Bi-pyramidale	R	1	up
12k	Octaédrale	R-S	6	up

La structure magnétique alors donnée grâce à la théorie de Néel [31] sur le ferrimagnétisme pour ces cinq sites dont trois sont parallèles (12k, 2a et 2b) et deux sites antiparallèles (4f₁ et 4f₂) qui sont couplés par les interactions de super-échange à travers les ions d'oxygènes. Le moment magnétique résultant est alors déduit de la somme algébrique des moments magnétiques de Fer dans des positions différents selon la formule :

$$M = M(12k + 2b + 2a) \uparrow - M(4f_1 + 4f_2) \downarrow \quad (63)$$

Sachant que le moment magnétique du Fe³⁺ égal à cinq magnétons de Bohr (5 μ_B), le moment résultant est égal à 20 μ_B à 0 K. Ce moment est correspondu à une aimantation à saturation de 100 emu/g à 0 K.

1.4.3.3 Principales techniques de synthèse des nanoparticules d'hexaferrite

Comme nous avons vu dans la partie précédent les propriétés magnétiques des nanoparticules dépendent fortement à l'énergie de magnéto-cristalline de surface et de la forme. Pour adapter les propriétés magnétiques des nanoparticules à des nombreuses applications industriels il est donc nécessaire de modifier la nature de matériau, la forme et la tailles des nanoparticules.

La synthèse d'hexaferrite purs, homogènes et de taille nanométrique est une tâche toujours difficile pour les chercheurs. La clé pour obtenir des ferrites ayant les propriétés magnétiques et électriques souhaitées pour leur utilisation dans l'industrie consiste à modifier leurs compositions et la technique de préparation. La modification de la voie de synthèse ou le remplacement de l'ion Fe³⁺ dans

l'hexaferrite par un cation approprié de taille presque égale donne la poudre de ferrite finale avec des propriétés entièrement différentes. Les caractéristiques des poudres, telles que la taille et la forme des cristallites, la distribution des tailles, l'état d'agglomération, la porosité, la composition chimique et de phase, etc. déterminent les microstructures finales développées de la calcination dans le four. Les méthodes des préparations sont généralement classées en deux catégories : les méthodes de voie sèches et les méthodes de voie humides. Synthèse à l'état solide et le broyage des billes à haute énergie tombent dans la catégorie des méthodes sèches. La coprécipitation, synthèse hydrothermale, microémulsion, procédé sol-gel, etc. se retrouvent sous la catégorie de méthode humides. Aucun instrument complexe n'est requis dans les méthodes sèches, mais le mélange mécanique des matières premières nécessite un chauffage prolongé à haute température conduisant à des produits non homogènes avec une taille des particules plus grande. De plus, les produits humides donnent un mélange homogène grâce au mélange chimique des matières premières. Ces méthodes impliquent la synthèse au niveau moléculaire. Des nanoparticules distribuées de manière homogène sont formées avec une grande pureté, une taille des particules uniforme, une forme bien contrôlée et une les propriétés requises pour l'application de matériaux optimisés [21].

a. Méthode Sol-gel

La méthode de sol-gel est une méthode efficace pour synthétiser des nanoparticules d'hexaferrite à des températures de calcination relativement basse [21]. Dans cette méthode l'optimisation des conditions expérimentales est nécessaire pour produire des nanopoudres d'hexaferrite d'haute qualité, notamment le rapport Fe:Sr, le pH et la température de calcination. Ces conditions, avaient des effets significatifs sur les tailles des particules et les propriétés magnétiques d'hexaferrite. Plusieurs chercheurs rapportant que synthèse d'hexaferrite avec un excès de Sr permet de produire des nanoparticules d'hexaferrite pur à une température de 800°C. Une étude rapporte que l'hexaferrite de Sr monophasé a été obtenu à une température de 850°C avec un rapport molaire Fe:Sr de 10.5 et un pH de solution égale 1 comme le montre **la Figure 1.30**, l'échantillon présentait une aimantation à saturation de 56 emu/g et une valeur de coercivité d'ordre 6600 Oe [32].

Alamolhord et al rapportant que des nanocristallins ayant une taille de cristallite de 40-50 nm ont été obtenus avec la méthode de sol-gel avec un rapport molaire Fe:Sr de 10 et une température de calcination de 900°C [33]. D'autre étude réalisée par Nina et al montrant la formation de monocristallines d'hexaferrite de forme de plaque de diamètre moyen compris entre 130 et 185 nm et d'épaisseur moyenne de 45 à 55 nm ont été obtenus par cette méthode avec la présence de NaCl dans la matrice, l'approche proposée dans cette étude permet de synthétiser des monocristallines d'hexaferrite ayant des propriétés magnétiques excellentes [34].

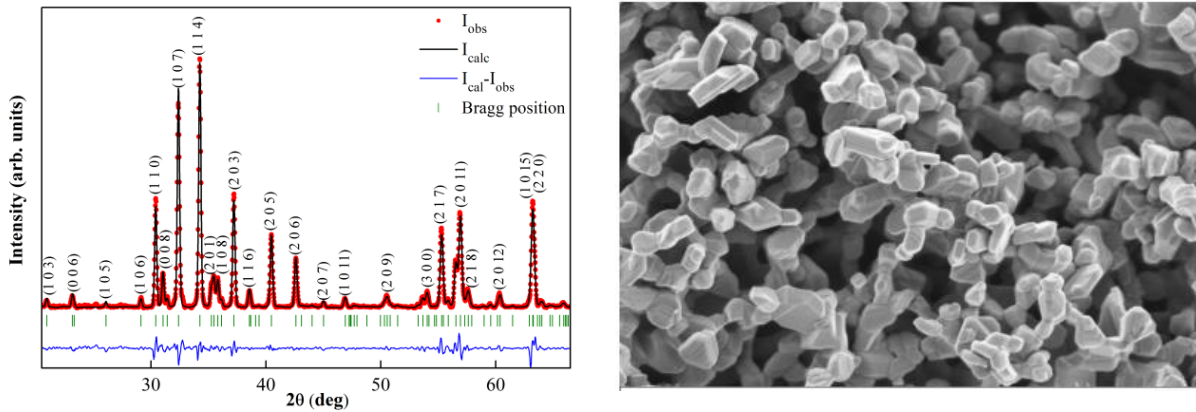


Figure 1. 30 Affinement Rietveld du modèle XRD et la morphologie d'hexaferrite synthétisées par la méthode de sel-gel[32]

Raba'oh et al rapportant que la variation de pH de solution à un effet sur le comportement structural et magnétique d'hexaferrite. Cette étude permet de conclure que le pH joue un rôle important sur la formation d'hexaferrite monophasé qui ne nécessite pas un pH supérieur à 7. La formation d'hexaferrite est favorisée en augmentant le pH de 0 à 3. Les propriétés magnétiques optimales des nanoparticules ont été observée dans l'échantillon de pH nul qui présentait la meilleure aimantation à saturation (44.18 emu/g) et une coercivité d'ordre 6430 Oe [35].

Ghobeiti-Hasab et al[36] ont obtenu une poudre de hexaferrite à haute coercitive (6238Oe) en utilisant des nitrates comme matière première à un pH de 7 et une température de calcination inférieure de 800°C en utilisant de l'acide citrique comme combustible. Une taille moyenne de cristallite de 27 nm a été obtenue. En plus d'hexaferrite, des impuretés γ -Fe₂O₃ et α -Fe₂O₃ ont été observées en dessous de 800°C. Les échantillons calcinés à 900°C ont montré une aimantation à saturation maximum de 63,44emu/g.

Wong et al [37] ont synthétisé des nanoparticules de d'hexaferrite par la méthode sol-gel en utilisant de l'éthylène glycol comme précurseur et des nitrates métalliques comme matériaux de départ, à deux températures de calcination 800°C et 1000°C. Ils ont constaté que l'hématite existe comme impureté dans l'échantillon calciné à 800°C, cet échantillon présentait des meilleures propriétés magnétiques telles qu'une coercivité de 6250 Oe, par rapport à l'échantillon pur obtenu à 1000°C qui avait une coercivité de 4500 Oe. Une taille moyenne des particules de 200 nm a été obtenue aux deux températures

L'effet du rapport d'acide citrique /nitrate métalliques (R) sur les propriétés magnétiques d'hexaferrite montré que les conditions optimales étaient R=3 et pH=9 [38]. La variation de la température de calcination de poudre d'hexaferrite s'est avérée avoir peu d'effet sur la taille des particules, mais un effet significatif sur les propriétés magnétiques, ce qui donne des nanoparticules avec une aimantation à saturation de 60.75 emu/g et coercivité de 5692 Oe à une température de calcination de 1000°C .de plus une valeur remarquable de la coercivité (5689 Oe) mais avec des valeurs faible d'aimantation à saturation (40.4 emu/g) ont été obtenu par Dhage et al une température de calcination de 900°C et R=2 [46].

Tableau 1. 12 Propriétés magnétiques d'hexaferrite de strontium synthétisé par la méthode de sol-gel

Les reactifs	A=B	C	Agent de complexation	Température de calcination (°C)	Duree de calcination	Taille des cristallites (NM)	Proprietes magnetiques (300K)			REF
							Hc (Oe)	Ms (emu/g)	Mr/Ms	
Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O Sr(NO ₃) ₂	5.8812	23.0486	C ₆ H ₈ O ₇	1100	5h	55.1	4336.3	77.2	--	[39]
	5.8841	23.0611	C ₆ H ₈ O ₇	950	6h	31.29	950	43.30	0.335	[40]
	5.86	23.06		950	8h	--	511.10	62.64	0.33	[37]
	5.8861	23.0418		1185	1.5h	59.94	1094.1	70.63	0.39	[41]
	5.863	23.012		1000	5h	48	5672	74.26	0.451	[42]
	5.88	23.07				--	1359	68.31	0.55	[43]
	5.8844	23.050		800	6h	37.63	5446.3	64.29	0.54	[44]
	5.8818	23.088		1100	12h	91	4290	59.33	0.64	[45]

b. Méthode Co-précipitation

Cette méthode est utilisée depuis le début des années 1960 et consiste à agiter vigoureusement différents sels métalliques (carbonates, nitrates, sulfates, chlorures, etc.), puis à ajouter un agent précipitant qui peut être une solution alcaline de NaOH, NH₄OH ou (NH₄)₂CO₃ pour porter le pH de la solution à une valeur supérieure à 10. Cette méthode donne un rendement élevé de 75% et permet un bon contrôle de la taille des grains avec une formation de produit très homogène et pure. Toutefois, la taille moyenne des particules est relativement élevée, allant de 70 à 120 nm.

Des nombreux chercheurs dans le monde entier ont utilisé un mélange non stœchiométrique déficient en fer au lieu du rapport stœchiométrique correct 12. Hessien et al[47] ont synthétisé l'hexaferrite par co-précipitation en utilisant une solution de NaOH (5M) comme agent de précipitation. Ils ont

constaté qu'un rapport Fe:Sr de 9,23 donnait des poudres de hexaferrite monphasé à un pH de 10 à une température de calcination de 1000°C. Cependant, un rapport Fe:Sr de 12, 10,9, 10 et 8 a entraîné la formation d'une grande quantité de phase Fe_2O_3 en plus d'hexaferrite qui persiste même lors du calcination à des températures plus élevées. L'hexaferrite préparé avec un rapport Fe:Sr de 9,23 a été calciné à différentes températures, la phase d'hexaferrite pure avec une valeur de coercivité de 5158Oe a été obtenue dans la poudre calciné à une température relativement basse de 900°C qui avait également une taille de cristallite relativement plus petite de 98 nm. Une valeur d'aimantation à saturation de 84.15emu/g ont été obtenus pour les poudres calcinées à 1000°C. Ces valeurs obtenues étaient plus élevées que celles obtenues par d'autres méthodes similaires. Les poudres avaient une taille de cristallite de 118,8 nm.

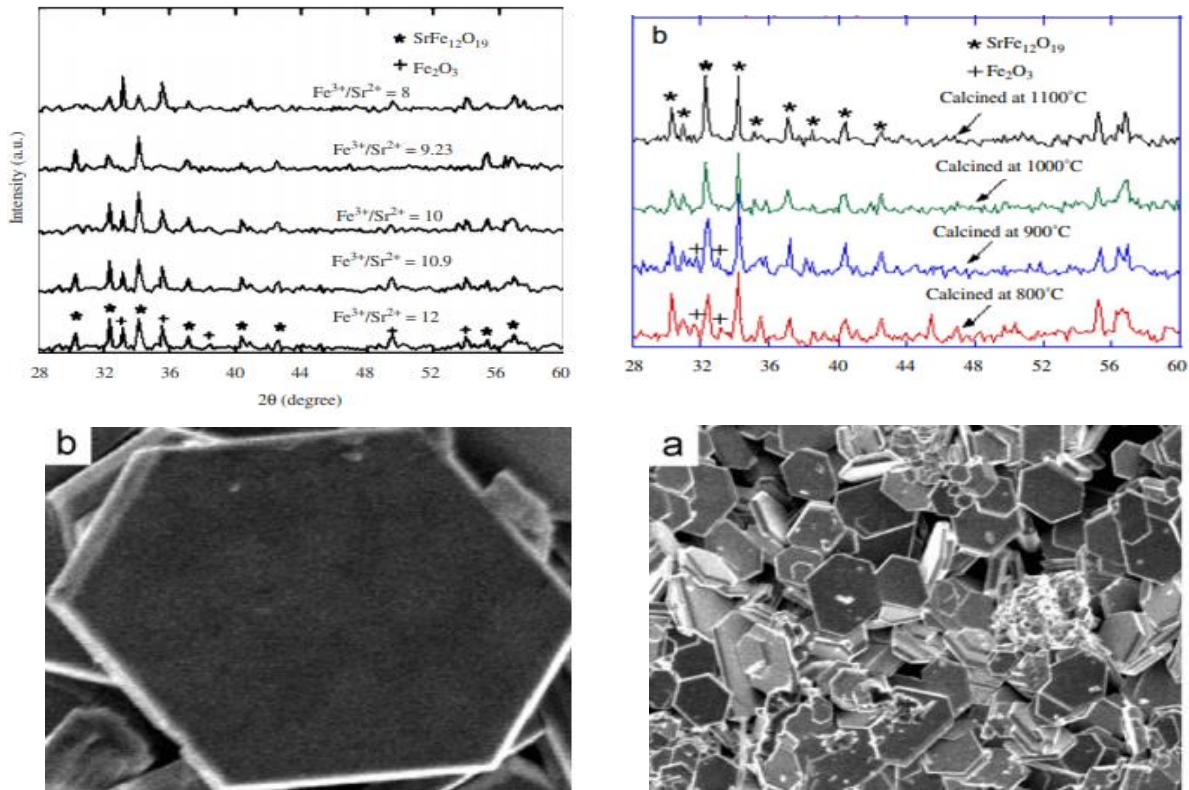


Figure 1. 31 Modèles XRD et la morphologie d'hexaferrite synthétises par la méthode de co-précipitation[32]

De plus, les propriétés d'hexaferrite ont été étudiées à trois valeurs de pH différentes de 10, 11, 11,5 et la taille de cristallite la plus faible de 128,3 nm avec une coercivité de 5168Oe a été obtenue à un pH de 10. À ce pH, 30 % de Fe_2O_3 était présent sous forme d'impureté. L'augmentation du pH a cependant réduit l'impureté hématite. Le pH 11 a réduit l'impureté hématite à 10 % et a entraîné une augmentation de la taille des cristallites à 141,3 nm tandis que le pH 11,5 a réduit l'impureté hématite à 5 % et une augmentation de la taille des particules à 147,4 nm avec un valeur d'aimantation à

saturation de 64,32emu/g. Ainsi, il a été rapporté qu'une petite variation du rapport Fe:Sr et du pH modifiait la pureté, la taille des cristallites et les propriétés magnétiques des hexaferrites.

Ganjali et al. [48] ont préparé des poudres d'hexaferrite avec des tailles des cristallites plus petite en utilisant NaOH (10M) comme agent de précipitation. La calcination de l'échantillon à 800°C donné des tailles de 38 nm et montré des pics d'impuretés de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dans le spectre de diffractions des rayons X. L'hexaferrite monophasé pur a été obtenu en augmentant la calcination à 1000°C qui avait une taille de cristallite de 57nm. Il y avait une importante augmentation dans l'aimantation à saturation (28,34 à 60,53 emu/g) et la coercivité (4900 à 5000Oe) en augmentant la température de calcination de 800 à 1000°C. Par conséquent, par rapport au NaOH (10M) le NaOH (5M) donne de meilleurs résultats magnétiques bien que la taille de la cristallite soit inférieure au premier cas.

Zi et al [49] ont synthétisé des particules d'hexaferrite par la méthode de co-précipitation en utilisant des précurseurs des nitrates avec un rapport molaire 12, et un agent de neutralisant $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dans cette étude l'hexaferrite monophasé a été obtenu à une température de 1100°C à 8h. Des plaquettes hexagonales régulières ont été obtenues comme le montre la **Figure 1.31**. Le comportement magnétique d'échantillon préparé dans cette étude montre une transition ferrimagnétique à paramagnétique avec une température de Curie de 737 K, une aimantation à saturation de 55.73 emu/g et une coercivité de 1060 Oe. Le **Tableau 1.13** résume les différents résultats de cette méthode de synthèse rapportés dans la littérature.

Tableau 1. 13 Propriétés magnétiques d'hexaferrite de strontium synthétisé par la méthode co-précipitation

Les réactifs	a=b (Å)	c (Å)	pH	Agent de complexation	Température et la durée de calcination (°C)	$\text{Fe}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$	TAILLE DES CRISTALLITES (nm)	Propriétés magnétiques (300K)			REF
								Hc (Oe)	Ms (emu/g)	Mr/Ms	
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	--	-	13	NaOH	750°C, 2h	12	--	4733	51	28.5/51	[50]
	5.87	23	--		900, 10h	11	66.22	5352.3	56.5	0.49	[51]
$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3	--	-	12.5		1000°C, 2h	12	120	5000	60.53	36.23/60.53	[48]
	--	-	11		800°C, 2h	12	--	3411	56.9	--	[52]
	--	-	9		1000, 2h	9.23	105	2604	43.6	0.54	[53]
	--	-	8		1000, 2h	12	--	5612	51.8	0.54	[54]
			8		850, 4h	12	--	2153	68	0.60	[55]

c. Méthode Sel-fondu

La synthèse de sel-fondu, une des méthodes de préparation des poudre céramiques, nécessite l'utilisation d'un sel fondu comme milieu de réaction pour la synthèse des oxydes complexes à partir de leurs matières premières (oxydes et carbonates). Les sels-fondus sont utilisés depuis longtemps comme additifs pour augmenter la vitesse des réactions à l'états solide. La quantité des sels utilisé généralement faible quelques pourcents du poids totale. Au contraire, dans la synthèse des sels-fondus une grande quantité de sel est utilisé comme solvant pour contrôler les caractéristiques de la poudre (taille, forme, etc.). Le rôle des sels-fondu sont :

- Augmenter la vitesse de réaction et abaisser la température de réaction
- Augmenter le degré d'homogénéité de la poudre
- Contrôler les tailles des particules
- Contrôler l'état d'agglomération

Xuemin et *al* [56] ont préparé des nanopoudres d'hexaferrite à haute performances, dans leurs processus des précurseurs de Fe_2O_3 et SrCO_3 commerciaux de grand pureté ont utilisés et Na_2SO_4 comme agent du flux, avec un rapport molaire $\text{Fe}/\text{Sr}=5,4$. Les effets de température et le temp de calcination sur la structure cristalline, la taille des particules, la morphologie et les propriétés magnétiques de la nanopoudre ont été étudiés. Ils ont trouvé que la température et le temp de calcination optimales sont 1150°C et 2h comme le montre la **Figure 1.32**. Des meilleures propriétés magnétiques ont été obtenu. Ce que confirme que les paramètre de ce procédé est adapté et pratique **Figure 1.33**.

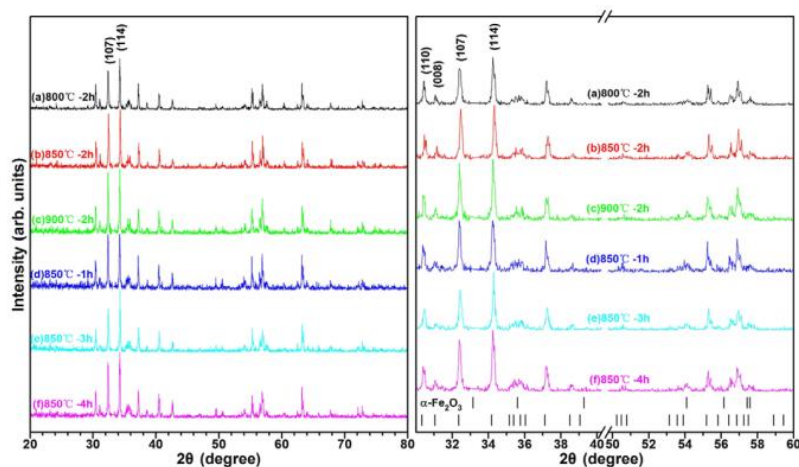


Figure 1. 32 Modèles XRD pour les échantillons préparés par la méthode de sel fondu[56]

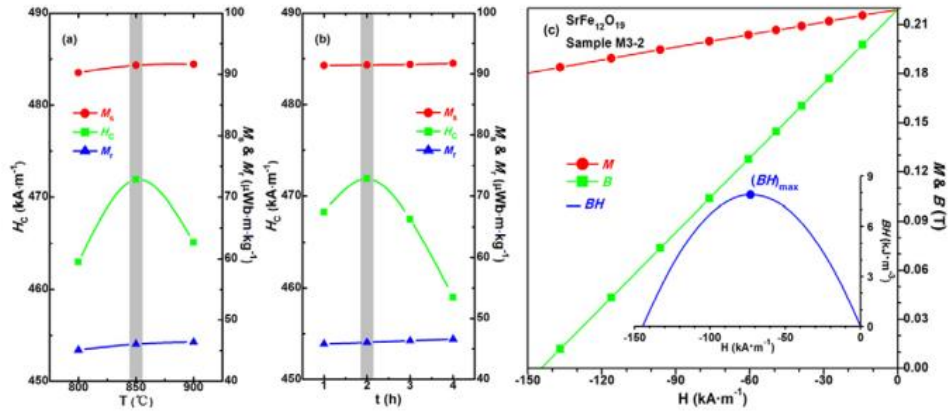


Figure 1. 33 Effet de température et la durée de calcination d'hexaferrite de strontium synthétisée par la méthode de sel -fondu[56]

Brightlin et al[57] ont préparé une série d'expériences avec les mélanges des différents chlorures des métaux alcalins (LiCl + NaCl, LiCl + KCl, LiCl + CsCl, NaCl + CsCl et KCl + CsCl) en utilisant SrCO_3 et Fe_2O_3 comme matières premières pour obtenir des nanoparticules d'hexaferrite. Ils ont constaté que les différents flux utilisés dans le processus de synthèse sont sensibles à la formation de phase d'hexaferrite. Les poudres calcinées sous flux LiCl mélange avec les autres sels ont révélé des phases mixtes ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ et Fe_2O_3). La poudre calcine sous flux (NaCl+CsCl) montré la formation d'hexaferrite avec des grains hexagonaux en forme de plaque des différentes nanométrique, ce qui révélé le comportement typique d'un ferromagnétique dur (avec un M_s de 64,55 emu/g et $H_c = 3680$ Oe) à température ambiante.

Dans la méthode de coprécipitation, la solubilité relativement élevée du $\text{Sr}(\text{OH})_2$, lorsque NaOH a été utilisé comme précipitant, perturbe la stoechiométrie du hexaferrite. Cette méthode a été modifiée pour devenir la méthode de coprécipitation assistée par le sel fondu. Liu et al [58] ont utilisé des sels fondus des réactifs et un mélange de NaOH et de Na_2CO_3 comme agents de précipitation. Un rapport Fe:Sr de 10 et 9,23 pour les poudres calcinées à 950°C a donné des poudres de hexaferrite monophasées. Cependant, lors de la calcination de ces poudres à différentes températures, ont observé que la phase d'hexaferrite pure était obtenue pour un rapport Fe:Sr de 10 à 900, 950 et 1000°C alors que le rapport Fe:Sr de 9,23 entraînait la formation d'impuretés de Fe_2O_3 à toutes les températures. Ils ont constaté que la taille des particules augmentait avec l'augmentation de la température de calcination. A 950°C une morphologie hexagonale des particules avec une taille moyenne de 1,2µm a été observé. Indiquait que 950°C était la température de calcination optimale dans cette méthode. Un maximum de corecivte de 4310 Oe et d'aimantation à saturation de 62 emu/g ont été obtenus à

cette température. Le **Tableau 1.13** résume les différents résultats de cette méthode de synthèse rapporter dans la littérature.

Tableau 1. 14 Propriétés magnétiques d'hexaferrite de strontium synthétisé par la méthode de sel-fondu

Les réactifs	a=b (Å)	c (Å)	Sel utilise	Température et la durée de calcination (°C)	Fe ³⁺ /Sr ²⁺	Taille des cristallites (NM)	Propriétés magnétiques (300K)			REF
							Hc (Oe)	Ms (emu/g)	Mr/Ms	
SrSO ₄ , Fe ₂ O ₃	--	--	Na ₂ CO ₃	1000°C,2h	5.5	--	4390	70.7	--	[59]
SrO,Fe ₂ O ₃	--	--	NaCl-KCl	1050°C,2h	5.7	--	3749.8	35	--	[60]
SrCO ₃ , Fe ₂ O ₃	--	--	NaCl	850°C,0.5h	6	--	651	66	--	[61]
	--	--	NaCl	850°C,2h	6	--	11569	72.5	--	[62]
	--	--	NaCl	1050°C,2h	5.7	--	3216.3	72.6	37.6/72.6	[63]
	--	--	NaCl-KCl	1100°C,2h	5.3	--	4043	60.77	0.56	[64]

d. Méthode d'hydrothermal

Dans cette méthode, les solutions aqueuses des nitrates métalliques sont mélanges avec des solutions de base forte comme le NaOH ou le KOH avec les ratios OH⁻:NO³⁻ et Fe:Sr appropriés. Normalement, le rapport hydroxyde/nitrate est choisi pour être de 2, et des rapports beaucoup plus élevés ont été utilisés par certains chercheurs. Les ratios Fe:Sr utilisés dans cette technique sont normalement inférieurs à les rapports stœchiométriques . La solution contenant les précipités métalliques est alors traitée thermiquement dans un autoclave à des températures comprises entre 150 et 290 °C. Pour améliorer les caractéristiques du produit, la poudre séchée est frittée à des températures de 1100 - 1200° C. Il a été démontré que le frittage à 1100° C du hexaferrite synthétisé hydrothermiquement une poudre avec un rapport Fe:Sr de 8 conduit à une amélioration de l'aimantation de saturation de 46 ému/g à 64 ému/g, et la coercivité atteint 2,3 kOe à la température de frittage de 1000°C [65].

Jing et al [66] ont préparé des poudres d'hexaferrite par une méthode hydrothermale modifiée. Les effets de l'environnement alcalin et de la concentration des réactifs sur la formation des phases, la croissance des grains et les propriétés magnétiques de l'hexaferrite de strontium ont été étudiés et aussi le mécanisme correspondant. Les résultats ont indiqué qu'une concentration initiale appropriée

d'alcali favorisait la nucléation et la croissance cristalline de l'hexaferrite et inhibait la formation du sous-produit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Les particules hexagonales avec une phase d'hexaferrite pure et une distribution de taille uniforme ont été synthétisées par le procédé optimisé. Ils ont également été constaté que la concentration initiale d'ions de strontium pouvait moduler efficacement la croissance des grains et les propriétés magnétiques. Ainsi, l'optimisation des conditions de synthèse hydrothermale, en particulier la concentration initiale en alcali et la concentration initiale en ions strontium, peut améliorer la préparation de l'hexaferrite de type M pour les applications micro-ondes et ondes millimétriques.

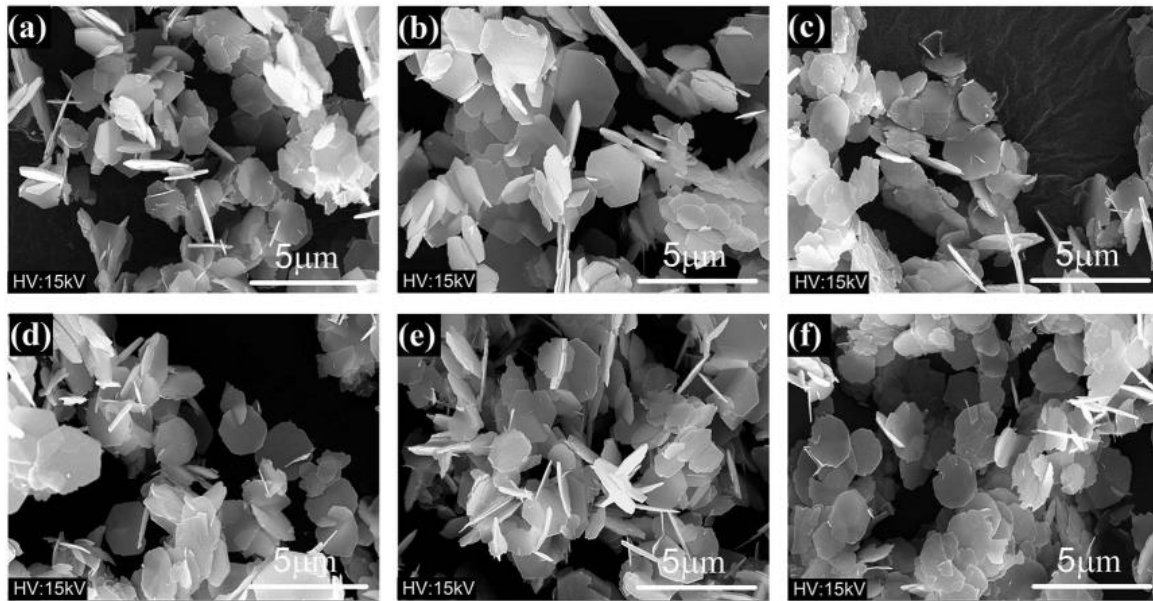


Figure 1. 34 Morphologie des nanoparticules d'hexaferrite synthétisées par hydrothermal [66]

Eikeland et al [67] ont synthétisé des cristallites d'hexaferrite en forme des plaquettes par voie hydrothermale dans un autoclave pour étudier l'effet du rapport molaire Fe/Sr, du choix de la base NaOH/KOH et de la concentration en base. L'influence de ces paramètres sur le produit final est évaluée en ce qui concerne la composition des phases et sur les propriétés magnétiques. Ils ont constaté que lorsque le NaOH est utilisé comme base, les échantillons se composent principalement (>95 % en poids) de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ jusqu'au même rapport molaire Fe/Sr = 8, indépendamment de la concentration de la base. En revanche, lorsque l'on utilise du KOH, la composition de la phase dépend à la fois du rapport molaire Fe/Sr et de la concentration de KOH. Des concentrations élevées de Sr^{2+} et de OH^- (Fe/Sr = 1 et $\text{OH}^-/\text{NO}_3^- = 4$) entraînent la croissance de larges cristallites (>400 nm). L'épaisseur des cristallites est dans tous les cas d'environ 40 nm, ce qui donne aux cristallites une forme anisotrope, qui peut s'aligner sans appliquer de champ magnétique externe. Dans le cas du KOH comme base au lieu de NaOH, ils ont observé une expansion de la maille unitaire, qui peut être

attribuée au fait que K^+ remplace Sr^{2+} dans la structure. Ceci est confirmé par l'augmentation de la microdéformation lors de l'augmentation du rapport KOH/NO_3^- . Ils ont constaté aussi que Les variations de la coercivité observée peuvent être attribuées à la substitution de Sr^{2+} par K^+ . **Tableau 1.15** résume les différents résultats de cette méthode de synthèse rapporté dans la littérature.

Tableau 1. 15 Propriétés magnétiques d'hexaferrite de strontium synthétisé par la méthode d'hydrothermal

Les réactifs	a=b (Å)	c (Å)	PH	OH=NO ₃	Température et la durée de calcination (°C)	Fe ³⁺ /Sr ²⁺	Taille des cristallites (nm)	Propriétés magnétiques (300K)			REF
								Hc (Oe)	Ms (emu/g)	Mr/Ms	
Fe(NO ₃) ₃ ,Sr(NO ₃) ₂			--	2	1100°C,2h	8		990.2	31.6	--	[68]
			5	16	--	3	25	559	19.6	--	[69]
	5.88	23.0 5	--	--	1000°C	12	75	1880	76	--	[70]
	5.88	22.2 0	13	--	--	12	80	3291	44	--	[71]
	--	--	--	--	--	8	--	897.2	53.6	--	[66]
	--	--	--	3	--	12	--	5665	60	--	[72]
	5.88	23.0 78	--	3	1100°C,1h	12	92.1	1114.5	51.98	0.75	[73]

e. Méthode synthèse à l'état solide

La synthèse à état solide est une méthode simple qui comprend le mélange et le frittage des poudres des précurseurs d'oxydes et des carbonates qui doivent être présents dans des rapports molaires appropriés[21]. Rehman et al [74] rapportant que la synthèse d'hexaferrite de strontium par cette méthode à un température de calcination de 1220°C, permet de produit des microstructure d'hexaferrite de forme des plaquettes hexagonale comme le montre la **Figure 1.35** , avec un produit énergétique d'ordre 5.37 kJ/m³. D'autre part Kiani et al [75] montrant que la synthèse d'hexaferrite avec un rapport molaire ($\frac{Fe}{Sr} = 12$) entraîné une meilleur saturation et une coercivité modérée d'ordre 3kOe a une températures de calcination de 1200°C. D'autres études confirmant que des propriétés intéressant d'hexaferrite est obtenu à des températures de calcination supérieur à 1100°C . Le **tableau.1.16** résume les différents résultats de cette méthode de synthèse rapporté dans la littérature.

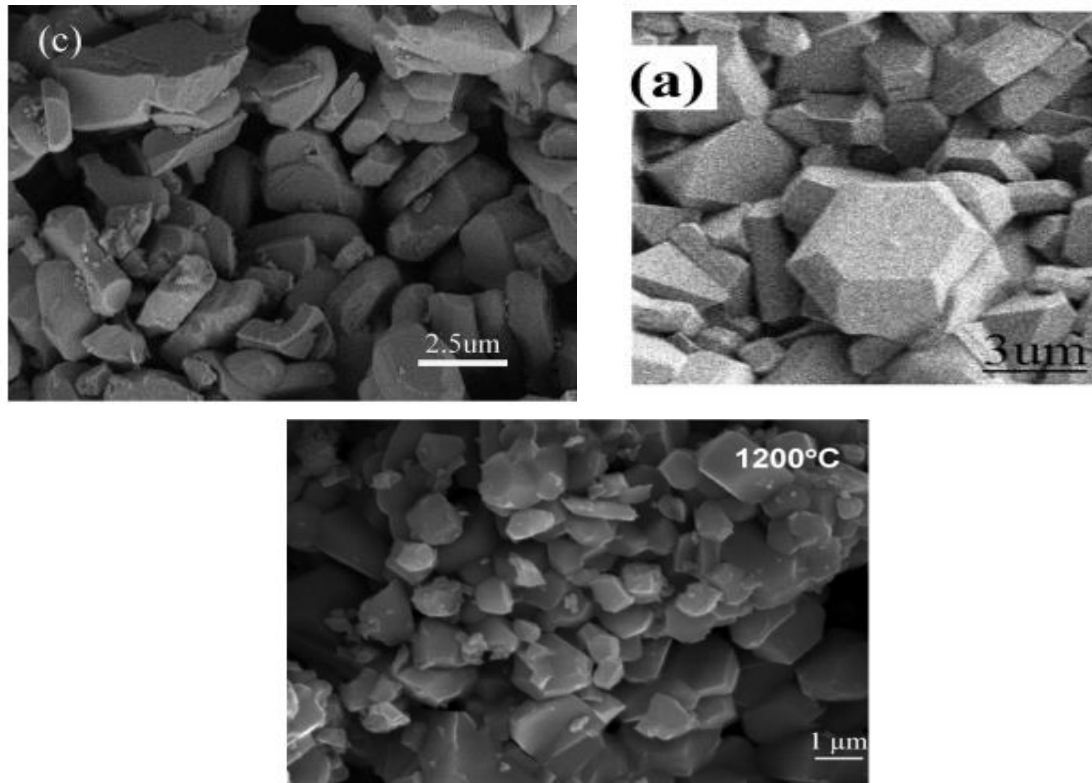


Figure 1. 35 Morphologie des particules d'hexaferrites synthétisées par la synthèse à l'état solide

Tableau 1. 16 Propriétés magnétiques d'hexaferrite de strontium synthétisé par la synthèse à l'état solide

Les réactifs	a=b (Å)	c (Å)	Température de calcination (°C)	Durée de calcination	Propriétés magnétiques (300K)			REF
					Hc (Oe)	Ms (emu/g)	Mr/Ms	
$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	--	--	1200	3h	4493	66.4	0.49	[75]
$\text{SrCo}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$	5.878	22.98	1280	2h	265.8	60.3	0.25	[76]
	5.88	23.06	1200	2h	1650	62.4	0.53	[77]
	5.89	23.0255	1250	3h	2493	57.71	--	[78]
	--	--	1100	4h	2846	73.7	--	[74]
	5.88	23.05	1246	2h	531.8	63.06	0.15	[79]
	5.887	23.002	1625	2h	198.8	73.11	0.11	[80]

1.4.3.4 Substitution de l'hexaferrite de Strontium ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$)

Plusieurs substitutions dans l'hexaferrite de Strontium ont été réalisées. La hexaferrite est généralement modifiée par l'ajout d'un ou de plusieurs cations qui vont substituer les sites cristallographiques de la maille hexagonale. La nature de ces cations de substitution modifie les paramètres de la maille (a et c), et les caractéristiques magnétiques des poudres obtenues.

La substitution des terres rares dans l'hexaferrite de type M augmenté de manière significative depuis plusieurs années, car le dopage des ions des terres rares dans l'hexaferrite de strontium améliore non seulement l'anisotropie magnéto-cristalline mais améliore également les propriétés électromagnétiques. Les ions des terres rares ont des électrons non appariés 4f. Ils ont de forts couplages de moment angulaire 4f-3d qui améliore les propriétés électromagnétiques, tandis que la couche 4f est protégée par 5s2 5p6 et presque pas affecté par le champ potentiel des ions voisins conduisant à l'enrichissement du couplage. De nombreux essais ont été réalisés sur la substitution d'ions des terres rares tels que Sm^{+3} [81], La^{+3} [82], Nd^{+3} [83], Gd^{3+} , Dy^{3+} [84] etc. par de nombreux chercheurs pour obtenir de meilleures performances de l'hexaferrite de type M. Liu et al [85] ont rapporté que le dopage La^{+3} dans le système d'hexaferrite Strontium améliorer remarquablement de la magnétisation de saturation (M_s), et de la coercivité intrinsèque (H_c). Grössinger et al [86] ont indiqué que la substitution de Sm^{+3} dans l'hexaferrite de Strontium augmentait la coercivité de 18 %. D'autre chercheur ont été étudiés dans une certaine mesure, le résultats montrent que la phase hexaferrite pure est obtenue avec un dopage de Sm^{3+} dans le site de Sr^{2+} de 25% ou moins [87]. Dans cette phase d'hexaferrite, les rapports indiquent que si le champ coercitif augmente légèrement, il y a une réduction significative de l'aimantation de saturation, attribuée à le changement de valence de Fe^{3+} à Fe^{2+} , afin de compenser les valences de Sm^{3+} [86].

L'analyse des résultats de la littérature montre que l'insertion des terres rares dans le réseau d'hexaferrite inhibe la croissance des grains, réduit la taille des grains et contrôle ainsi la force coercitive pour de larges applications pratiques. Récemment, un group des chercheurs rapportant l'amélioration substantielle de la coercivité de 300% dans le système $\text{SrFe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$ par rapport à celle de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ pure [45]. Cette augmentation de la coercivité est attribuée à la croissance des particules mono-domaines. Comme la taille des ions de l'élément des terres rares est inférieure à celle du Sr^{2+} (1,18 Å) [88], le Fe^{3+} serait plus proche dans le réseau O-Fe-O et une interaction plus forte pourrait être anticipée, ce qui entraînerait une modification des propriétés magnétiques des nanoparticules d'hexaferrite de strontium dopé par ions des terres rares. En plus, une faible concentration de substitution des terres rares par l'ion Sr^{2+} s'est avérée efficace pour améliorer l'aimantation de l'hexaferrite de strontium [89]. Ainsi, la substitution des terres rares magnétique par le Sr^{2+} et de Al^{3+}

par le Fe^{3+} améliore la coercivité d'hexaferrite de strontium [45]. Le **Tableau .16** récapitule quelques substitutions dans l'hexaferrite de strontium étudié dans des travaux précédents.

Tableau 1. 17 Influence des substitutions sur le comportement de l'hexaferrite de strontium

Méthode de synthèse	Phase	Magnétique propriétés				REF
		Champ applique (KOe)	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (oe)	
Sol-gel	Undoped $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	± 13	46.9	34	46.9	[90]
	$\text{Sr}_{0.975}\text{Ce}_{0.025}\text{Fe}_{11.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_{19}$	± 10	59.80	17.30	256.09	[91]
	$\text{SrAl}_4\text{La}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Fe}_7\text{O}_{19}$	± 10	53.271	22.313	623.286	[92]
	$\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.3}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	± 10	72.55	45.29	1987.40	[93]
	$\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Al}_{0.3}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{11.09}\text{O}_{19}$	± 10	42.73	25.48	2700	[94]
	$\text{Sr}(\text{NdLa})_{0.4}\text{Fe}_{11.2}\text{O}_{19}$	--	47.7	--	6308	[95]
Co-precipitation	$\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{Fe}_{11.80}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{19}$	± 7	--	--	2790	[96]
	$\text{Sr}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{Fe}_{11.85}\text{Cu}_{0.15}\text{O}_{19}$	± 12	59.96	--	6862	[97]
	$\text{Sr}(\text{CeNd})_{0.25}\text{Fe}_{11.5}\text{O}_{19}$	± 15	52.36	30.90	5010	[98]
Etat solide	$\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{11.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_{19}$	± 5	67.2	--	2685	[99]
	$\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.44}\text{Gd}_{0.16}\text{Fe}_{11.84}\text{O}_{19}$	± 20	63.80	26.44	1332.7	[100]
	$\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.44}\text{Nd}_{0.16}\text{Fe}_{11.84}(\text{NbZn})_{0.08}\text{O}_{19}$	± 30	60.915	17.359	617.7	[101]

1.4.4 Les applications des matériaux d'hexaferrite

En raison de leur faible prix, les aimants en ferrite sont utilisés pour un certain nombre d'applications allant des outils de maintien magnétique aux moteurs et générateurs. Les ferrites ont remplacé d'autres matériaux magnétiques dans les systèmes existants, avec ou sans modification du système. C'est notamment le cas des applications statiques où de petits champs de démagnétisation sont impliqués. Un exemple typique est l'application d'un anneau plat au lieu d'aimants à noyau central métallique élevé dans les systèmes de haut-parleurs. Le Hc élevé a stimulé le développement du nouveau système, en particulier dans l'application dynamique où des champs démagnétisant périodiquement élevés sont présents. Les matériaux magnétiques les plus utilisés sont les métaux ferromagnétiques,

les alliages ou les céramiques ferrimagnétiques. Les ferrites hexagonales sont les plus utilisées et leurs multiples applications sont illustrées à la **Figure 1.36**.

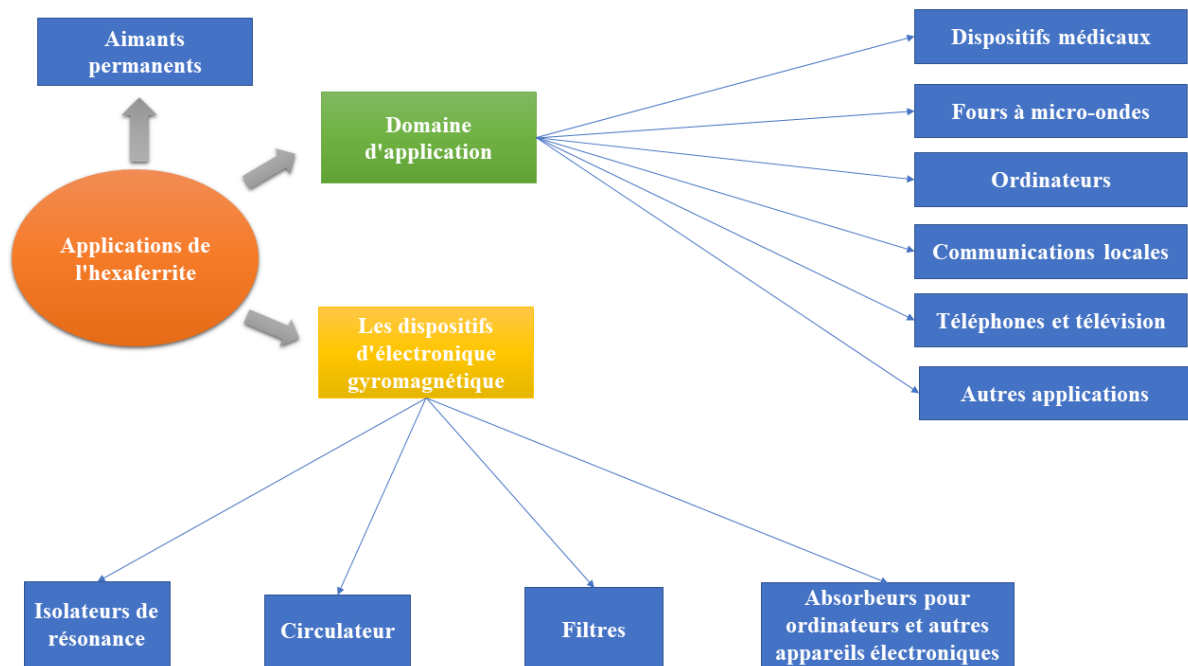


Figure 1. 36 Applications pratiques des hexaferrites

Les applications de la ferrite dur autres que les aimants permanents sont dans le domaine des micro-ondes, des mémoires à bulles magnétiques, l'enregistrement sur bande magnétique et de la magnéto-optique. Les ferrites de type M présentent un intérêt pour les dispositifs à micro-ondes, par exemple les isolateurs, les filtres et les circulateurs. En dessous de 20 GHz, ces dispositifs utilisent normalement du grenat ou de la ferrite de spinelle en combinaison avec les aimants de polarisation. À haute fréquence, le champ de polarisation requis devient irréalisable (>570 kA/m). Les ferrites de type M sont alors favorisé en raison de leur grand champ anisotrope, qui agit comme un champ de polarisation intégré et fournit une fréquence de résonance d'environ 50 GHz dans un petit champ. Pour une couverture de fréquence plus large, diverses substitutions peuvent être réalisées en modifiant le champ appliqué.

1.4.4.1 Aimants permanents

Le néodyme est l'une des plus importantes sources d'aimants permanents, mais en raison de la pénurie croissante et à l'existence d'une source de production plus ou moins unique, le coût l'élément terre rare a augmenté de 500 % récemment et continuera d'augmenter. Pour surmonter ces problèmes, des ferrites dures sont donc introduites dans le marché. Bien que les aimants permanents en ferrite

hexagonale ne soient pas performants mais ils sont bien moins chers et plus faciles à fabriquer. Ces ferrites sont utilisées dans toutes les applications mentionnées dans **la figure 1.36**.

Pendant ces dernières années, les ferrites dures ont fait un grand bond en avant sur le marché des alliages dans la production mondiale, avec 80 000 tonnes fabriquées. Les ferrites de type M sont le plus souvent utilisées dans les haut-parleurs, les moteurs d'éoliennes et d'essuie-glaces et d'autres petits moteurs électriques. Comme nous avons déjà dit que la rareté et le coût des aimants au néodyme augmentent, les ferrites dures deviendront des aimants plus attrayants sur le plan économique pour ces applications, malgré leurs propriétés inférieures, notamment pour les petites éoliennes.

1.4.4.2 Appareils électriques et à micro-ondes

Le monde actuel connaît une explosion de la demande de dispositifs de traitement des signaux dans les domaines des communications mobiles, des instruments de détection radar, des satellites GPS, des communications sans fil, de la défense, de l'aérospatiale et de l'automobile. De plus, les fréquences de fonctionnement passent toujours progressivement des micro-ondes aux ondes millimétriques. Selon les applications, les ferrites dures sont aussi utilisant dans ce domaine.

Les hexaferrites de Strontium sont largement utilisés pour divers dispositifs à micro-ondes depuis plusieurs décennies. Dans le monde actuel, une tendance récente de la technologie des micro-ondes est l'intégration de dispositifs passifs en ferrite tels que les circulateurs isolateurs, déphaseurs, etc. avec des dispositifs actifs à semi-conducteurs.

1.4.4.3 Stockage et enregistrement des données

Pour assurer le stockage des données, il faut une boucle carrée avec une plus grande rémanence. Dans le système numérique, un bit est stocké soit par 0, soit par 1. Cependant, pour les mémoires à faible capacité de réenregistrement, une faible valeur de coercivité ainsi qu'une magnétisation de saturation sont nécessaires. Les hexaferrites les plus populaires utilisés pour les mémoires magnétiques à haute densité. Ces hexaferrites sont chimiquement stables et mécaniquement forte avec des valeurs plus élevées de magnétisation à saturation. Ces ferrites sont appelées ferrites orientées. Les ferrites orientées sont utilisées pour l'enregistrement longitudinal et perpendiculaire dans lequel l'anisotropie magnétique du matériau est alignée. Dans le cas d'un enregistrement longitudinal, le support magnétique est généralement une particularité aciculaire de taille de domaine unique. Mais dans le cas d'un enregistrement perpendiculaire, le support est un film mince polycristallin des grains alignés parallèlement au mouvement du disque.

1.4.4.4 Décontamination et dépollution par photocatalyse

Le développement industriel et technologique a entraîné de nombreux problèmes et le traitement des eaux usées est l'une des principales questions qui doivent être abordées dans le monde entier. Les eaux usées peuvent contenir des colorants hautement toxiques qui sont considérés comme dangereux pour les humains, les autres organismes et l'environnement dans son ensemble. Le déversement excessif de déchets de colorants toxiques, tels que l'orange de méthyle (MO), le bleu de méthyle et la rhodamine b (RhB), dans les sols et les bassins d'eau menace la sécurité environnementale. Près de 0,7 million de tonnes de teintures sont fabriquées chaque année et 12 % de ce total est directement rejeté dans l'environnement pendant le processus de teinture. La pollution par l'industrie des colorants peut avoir des effets graves sur l'environnement, notamment sur l'air, le sol, l'eau, les animaux, les plantes, les humains et d'autres organismes. Les colorants présents dans les eaux usées peuvent provoquer des maladies graves, comme le cancer, les lésions de l'ADN, la sclérose et les maladies cardiaques. Il est donc essentiel de dégrader les colorants présents dans les eaux usées. Les différentes méthodes utilisées pour la dégradation des colorants sont l'adsorption, l'osmose inverse, la filtration et la photocatalyse. La photocatalyse est préférée à l'adsorption car les photocatalyseurs oxydent les colorants par l'action des radicaux hydroxyles après avoir absorbé l'énergie solaire. Ainsi, les colorants, les produits pharmaceutiques et les pesticides hautement stables et non biodégradables peuvent être dégradés efficacement par photocatalyse, mais pas par d'autres méthodes conventionnelles. En outre, la photocatalyse hétérogène fait intervenir des nanoparticules semi-conductrices qui absorbent les photons de la lumière incidente et les processus d'oxydation-réduction, puis dégradent efficacement les polluants. De nombreux photocatalyseurs différents ont été synthétisés pour améliorer l'efficacité de la dégradation des colorants. Les matériaux utilisés comme photocatalyseurs comprennent les oxydes métalliques semi-conducteurs, les sulfures métalliques semi-conducteurs, les hétérostructures, et les matériaux semi-conducteurs magnétiques.

Un excellent matériau magnétique qui peut être considéré comme un photocatalyseur est l'hexaferrite. En ce qui concerne l'activité photocatalytique des hexaferrites monophasés de type M, leur efficacité est souvent beaucoup plus faible que celle des matériaux photocatalytiques connus, mais ils peuvent absorber un large spectre de lumière visible, et donc leur activité visuelle est d'un certain intérêt, comme résumée dans le **tableau 1.17**.

Tableau 1. 18 Résumé des composites hexaferriite photocatalyseur

Photocatalyseur	Polluants	Conditions expérimentales	Efficacité	ref.
BaFe ₁₂ O ₁₉	MG	Soleil du Pakistan ; 882-890 W.m ⁻² ; 0,05 g.L ⁻¹ ; 10 ppm ; 60 min	37 %	[102]
BaFe ₁₂ O ₁₉ dopé au Nb et au Cu			93 %	
BaFe ₁₂ O ₁₉	RXD	250 W Hg lampe ($\lambda_{\max}$ 254 nm); 300 W Hal. lampe (350–1100 nm); pH 3–10; 0.2–1.4 g·L ⁻¹ ; 40 ppm; 240 min	100% (Hg lampe); 90% (Hal. lampe)	[103]
SrFe ₁₂ O ₁₉	MB	20 W UV light; 50 ppm; 120 min	46%	[104]
CdFe ₁₂ O ₁₉	MO; MB; MV	400 W UV light; 1 g·L ⁻¹ ; 5 ppm; 70 min	19% . MO; 0% . MB; 0% . MV	[105]
CdFe ₁₂ O ₁₉ /CdTiO ₃			70% . MO; 61% . MB; 55% . MV	
Ba _{1-x} Co _x Fe _{12-y} Cr _y O ₁₉ (x = 0–0.7; y = 0–0.6)	CV	(881–892 W Bahawalpur (Pakistan) sunlight ·m-2); 1 g·L ⁻¹ ; 10 ppm; 60 min	~65.5%	[106]
BaFe ₁₂ O ₁₉ /TiO ₂ (10–30% TiO ₂)	Procion Red MX-5B	4 × 8 W UV bulbs ($\lambda_{\max}$ 365 nm); 0.2 g·L ⁻¹ (with respect to TiO ₂); 10 ppm; 300 min	75% deg. (BaFe ₁₂ O ₁₉); 96% deg. (BaFe ₁₂ O ₁₉ /30%TiO ₂)	[107]
BaFe ₁₂ O ₁₉ /TiO ₂			60% deg. (BaFe ₁₂ O ₁₉ /30%TiO ₂ après un traitement thermique de 500 °C traitement thermique) ; 70 % de deg. (BaFe ₁₂ O ₁₉ /30% TiO ₂ sans traitement thermique) ;	[108]
SrFe ₁₂ O ₁₉ /TiO ₂	MB	UV light ($\lambda_{\max}$ 254 nm) or vis light ($\lambda > 420$ nm); pH 7; 2 g·L ⁻¹ ; 10 ppm; 300 min	95% deg. (UV) and 99% deg. (vis) for SrFe ₁₂ O ₁₉ /80% TiO ₂	[109]
SrFe ₁₂ O ₁₉ /SiO ₂ /TiO ₂	MB	20 W UV light; 50 ppm; 180 min	80%	[110]
PbFe ₁₂ O ₁₉ /TiO ₂	ABl; AV; ABk	10 W UV light; 20 g·L ⁻¹ ; 10 ppm; 60 min	~100% dec. of all dyes	[111]
PbFe ₁₂ O ₁₉ /GN and PbFe ₁₂ O ₁₉ /CNT	MO	UV light; pH 2–3	75% deg. (PbFe ₁₂ O ₁₉ /GN); 50%(PbFe ₁₂ O ₁₉ /CNT)	[112]

BaFe ₁₂ O ₁₉ /g-C ₃ N ₄	Hg ²⁺	Xe lamp ($\lambda > 420$ nm; 425 W·m ⁻²); pH 4; 0.4–2 g·L ⁻¹ ; 100 ppm; 30 min	100% red. of Hg ²⁺ ions	[113]
BaFe ₁₂ O ₁₉ /g-C ₃ N ₄ (10.1–35.5% wt. of Ba-ferrite)	RhB	Vis light; T = 30°C; 1 g·L ⁻¹ ; 10 ppm; 40 min; 0.5 ml of 30% H ₂ O ₂	17% deg. (10.1% BaFe ₁₂ O ₁₉ /g-C ₃ N ₄); 86% deg. (16.8% BaFe ₁₂ O ₁₉ /g-C ₃ N ₄)	[114]
SrFe ₁₂ O ₁₉ /SiO ₂ /TiO ₂ /GO	2,4-DCP	Kuala Lumpur sunlight; 482–776 W·m ⁻² ; 2 g·L ⁻¹ ; 50 ppm; 170–300 min	100% deg.; time depending on sunlight intensity (180 min—776 W·m ⁻² ; 300 min—482 W·m ⁻²)	[115]
SrFe ₁₂ O ₁₉ /ZnFe ₂ O ₄	MB	500 W Xe lamp; pH 7; 2 g·L ⁻¹ ; 10 ppm; 300 min	97% deg	[116]
BaFe ₁₂ O ₁₉ /Sm ₂ Ti ₂ O ₇ /Ag (0–20% Ag salt)	MB	400 W lamp (400–770 nm); 10 ppm; 150 min	45% deg. (BaFe ₁₂ O ₁₉ /Sm ₂ Ti ₂ O ₇); 100% deg. (BaFe ₁₂ O ₁₉ /Sm ₂ Ti ₂ O ₇ /20% Ag)	[117]
SrFe ₁₂ O ₁₉ /BiOBr	RhB	300 W Xe lamp, filter ($\lambda > 420$ nm); 0.5 g·L ⁻¹ ; 10 ppm; 30 min	55% deg. (15% SrFe ₁₂ O ₁₉ /BiOBr); 97% deg. (5% SrFe ₁₂ O ₁₉ /BiOBr)	[118]
BaFe ₁₂ O ₁₉ /Ag ₃ PO ₄ (1–15% wt. of Ba-ferrite)	BPhA	300 W Xe lamp (1 g·L ⁻¹ ; 20 ppm; 30 min $\lambda \geq 420$ nm);	53% deg. (1% BaFe ₁₂ O ₁₉ /Ag ₃ PO ₄); 80% deg. (10% BaFe ₁₂ O ₁₉ /Ag ₃ PO ₄)	[119]
BaFe ₁₂ O ₁₉ /AgBr/Ag (1–20% wt. of Ba-ferrite)	MBT	300 W Xe lamp filter ($\lambda > 420$ nm); 1 g·L ⁻¹ ; 20 ppm; 30 min	~72% deg. (1% BaFe ₁₂ O ₁₉ /AgBr/Ag); 98% deg. (10% BaFe ₁₂ O ₁₉ /AgBr/Ag)	[120]
SrFe ₁₂ O ₁₉ /MoS ₂	MB; MO	Simulated sunlight; 0.375 g·L ⁻¹ ; 20 ppm; 120 min (MB) or 60 min (MO)	86% MB deg. & 61% MO deg. (SrFe ₁₂ O ₁₉ /66% MoS ₂)	[121]
SrFe ₁₂ O ₁₉ /Bi ₂ O ₃ (20–40% wt. of Sr-ferrite)	MB	500 W Hg lamp ($\lambda > 420$ nm; 1111 W·m ⁻²); pH 7; 2 g·L ⁻¹ ; 10 ppm; 240 min	~28% deg. (20% SrFe ₁₂ O ₁₉ /Bi ₂ O ₃); 95% deg. (35% SrFe ₁₂ O ₁₉ /Bi ₂ O ₃)	[122]
SrFe ₁₂ O ₁₉ /CeO ₂ /CQDs	MB	500 W Xe lamp with AM1.5 filter; 0.2–1.8 g·L ⁻¹ ; 1–10 ppm; 240 min	90% deg	[123]
SrFe ₁₂ O ₁₉ /Bi ₃ O ₄ Cl (5–25% wt. of Sr-ferrite)	RhB	1 g·L ⁻¹ 300 W Xe lamp; -1, 10 ppm, 80 min	~15% deg. (bare SrFe ₁₂ O ₁₉) 100% deg. (5% SrFe ₁₂ O ₁₉);	[124]

SrFe ₁₂ O ₁₉ /Bi ₄ O ₅ Br ₂ (5–15% wt. of Sr-ferrite)	RhB	1 g·L300 W Xe lamp; -1, 10 ppm, 60 min	~90% deg. (15% SrFe ₁₂ O ₁₉) 100% deg. (5% SrFe ₁₂ O ₁₉);	[124]
BaZn _{0.2} Co _{0.2} Sn _{0.4} Fe _{11.2} O ₁₉ with MWCNT or PANI	MB	(λ > 400 nm); 20 ppm, 60 min 800 W Hg lamp	87% deg. with MWCNT; 80% deg. with PANI	[125]
SrCe _{0.2} Nd _{0.2} Fe _{11.6} O ₁₉ /PTh (33% or 66% wt. of PTh)	MB	800 W Hg lamp (2 g·L-1, 10 ppm, 30 min λ > 400 nm);	eg. (66% wt. of PTh); 75% deg. (33% wt. of PTh)	[126]
CV :Crystal Violet ,Hal: halogène , MB: Bleu de méthylène ,MG:Vert de méthyle , MO:Orange de méthyle ,MV:Violet de méthyle , RXD:hexogène, ABk-Noir acide 1 ,ABl-Bleu acide 29 , AV-Violet acide 7, 2,4-DCP:2,4-dichlorophénol , BPhA:Bisphénol A , CNT:nanotubes de carbone , CQDs:Carbon Quantum Dots , GN:graphène , GO:oxyde de graphène , MBT:2-mercaptobenzothiazole , MWCNT:nanotubes de carbone à parois multiples , PANI:polyaniline , PTh:polythiophène .				

1.4.5 Applications des nanoparticules de ferrite de cobalt dans la nanotechnologie biomédicale

Les nanoparticules magnétiques sont très intéressantes, notamment pour les applications biomédicales. Parmi elles, les nanoparticules d'oxyde de fer ont fait l'objet d'une attention particulière au cours de la dernière décennie en raison de leur composition élémentaire qui les rend biocompatibles et dégradables. Cependant, récemment, d'autres nanomatériaux magnétiques tels que les ferrites spinelle, qui peuvent fournir des propriétés magnétiques améliorées telles que la coercivité et l'anisotropie sans compromettre les avantages inhérents aux nanoparticules d'oxyde de fer, font l'objet de recherches pour une meilleure application des nanoparticules magnétiques. Parmi les différentes ferrites spinelles, les nanoparticules de ferrite de cobalt (CoFe₂O₄) sont l'une des nanoparticules magnétiques les plus explorées.

Les ferrites spinelles sont généralement des matériaux magnétiques doux, à l'exception du CoFe₂O₄ qui présente un intérêt particulier dans le domaine biomédical en raison de sa forte anisotropie magnéto-cristalline, de sa coercivité élevée à température ambiante et de sa bonne aimantation à saturation (80 emu/g). De plus, pour les nanoparticules de CoFe₂O₄ de taille inférieure à 10 nm, on observe que le comportement superparamagnétique augmente avec la diminution de la taille des particules. Le dopage de la ferrite de cobalt en zinc, manganèse ou nickel et la distribution cationique dans le réseau cristallin, ainsi que les méthodes de synthèse influencent les propriétés magnétiques les nanoparticules de CoFe₂O₄ telles que l'efficacité hyperthermique, l'aimantation à saturation, etc. En outre, les nanoparticules de CoFe₂O₄ possèdent des propriétés physico-chimiques et une dureté mécanique avec une stabilité et une distensibilité colloïdale améliorées dans des conditions

physiologiques. En plus, des interactions indésirables avec l'hémoglobine pourraient être provoquées dans le cas du Fe_2O_3 en raison de la présence d'atomes de fer, ce qui est évité dans les ferrites spinelle, ce qui permet une meilleure pénétration dans les tissus et une meilleure hémocompatibilité. Ce comportement magnétique accordable et les propriétés matérielles impressionnant des nanoparticules de CoFe_2O_4 leur ont donné une capacité distinctive par rapport aux autres matériaux magnétiques tels que les oxydes de fer, Fe_3O_4 et Fe_2O_3 dans la nanotechnologie biomédicale [127]. Plusieurs équipes ont travaillé sur l'utilisation des nanoparticules de CoFe_2O_4 en bio-ingénierie et en biotechnologie et ont rapporté des résultats encourageants dans des applications telles que la nanodétection, la bioséparation et la purification, l'administration ciblée de médicaments, imagerie par résonance magnétique (IRM) et l'hyperthermie magnétique. Cependant, les revues judicieuses sur les aspects actuels des nanoparticules de CoFe_2O_4 et les perspectives futures dans le domaine biomédical sont très limitées [128].

L'utilisation des nanoparticules de CoFe_2O_4 pour les applications biomédicales a attiré l'attention au cours des dernières décennies, principalement en raison de leur versatilité. En outre, les propriétés magnétiques améliorées par rapport aux les nanoparticules d'oxyde de fer sont prometteuses dans presque tous les aspects de la biotechnologie, qu'il s'agisse de biocapteurs, de séparation et de purification, d'administration de médicaments, d'imagerie ou de thérapie.

1.4.5.1 Biocapteurs

Les nanoparticules de CoFe_2O_4 sont largement étudiées dans les applications de biodétection en raison de leur capacité à s'aligner avec le champ magnétique externe. Elles peuvent être soit dispersées dans la solution des analytes souhaités, soit immobilisées sur la surface d'un transducteur pour la détection ultérieure des analytes. Habituellement, la nanoparticule est recouverte d'une fraction ciblée, telle qu'un anticorps, qui interagit avec l'analyte en question, et le transducteur produit un signal qui est détecté par le détecteur. Les biocapteurs pour la détection de l'antigène carcinoembryonnaire (CEA) à haute sensibilité font l'objet de recherches actives afin de faciliter un diagnostic précoce et plus fiable du cancer. Le CEA est une glycoprotéine surexprimée dans le cancer et couramment utilisée pour suivre les patients atteints de cancer colorectal. Un immunocapteur basé sur une microbalance à cristal de quartz a été fabriqué par Chen *et al* [129] avec $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ immobilisé sur la surface qui est conjuguée avec un anticorps anti-CEA pour l'immunodétection piézoélectrique de l'antigène CEA. Pour un temps d'incubation de 25 minutes, la limite de détection était de 0,5 ng/ml, le rapport signal-bruit était de 3 et le capteur présentait une large gamme linéaire (2,5-55 ng/ml). Le peptide natriurétique N-terminal pro-cerveau (NT-proBNP) est un indicateur diagnostique et pronostique efficace de l'insuffisance cardiaque. Un nouvel immunocapteur de type

sandwich a été développé par He et al[130] (Figure 1.37) impliquant des NPs CoFe_2O_4 fonctionnalisées à l'or conjuguées à des anticorps ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Au}$ NPs) pour la détection du NT-proBNP. L'immunocapteur a présenté une large gamme de détection (1 fg ml^{-1} à 1 ng ml^{-1}) et une sensibilité élevée (limite de détection - $0,75 \text{ fg ml}^{-1}$) avec une bonne reproductibilité.

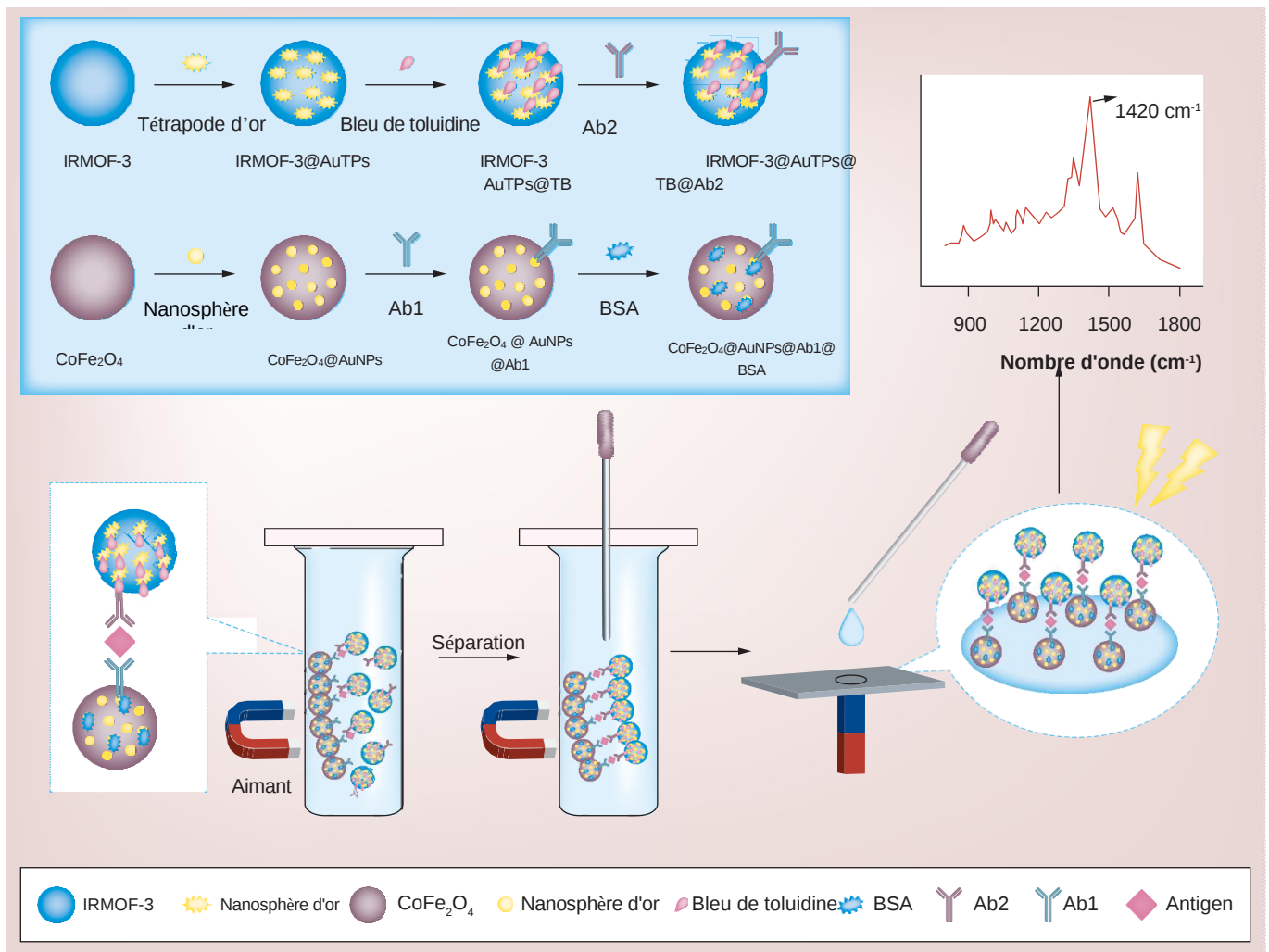


Figure 1. 37 Principe de biocapteur

1.4.5.2 Imagerie par résonance magnétique (IRM)

L'IRM compte parmi les méthodes d'imagerie biomédicale les plus intéressantes car elle permet d'obtenir des informations à la fois morphologiques et fonctionnelles, tout en évitant l'utilisation de radiations ionisantes. Parallèlement, les agents de contraste IRM - paramagnétiques (comme les chélates de gadolinium) ou super paramagnétiques (comme les nanoparticules d'oxyde de fer) ont été considérablement développés car ils permettent en créant des champs magnétiques locaux, de

modifier les temps de relaxation des protons environnants et d'augmenter la sensibilité pour repérer une cible avec précision. Lorsqu'on injecte par voie intraveineuse des nanoparticules d'oxyde de fer dans l'organisme, ces dernières sont rapidement capturées par les macrophages qui sont les cellules chargées d'éliminer les éléments pathogènes, exogènes ou encore les débris présents dans l'organisme. Les nanoparticules ciblent donc très spécifiquement ces cellules phagocytaires et permettent de les détecter par IRM. Les macrophages étant impliqués dans les nombreuses pathologies associant une réaction inflammatoire (et donc un recrutement de macrophages), leur détection par IRM peut permettre le diagnostic de ces pathologies et l'évaluation de différents traitements (Corot et al., 2006). Il s'agit par exemple de maladies cardiovasculaires, telle que l'athérosclérose, ou bien d'épisodes inflammatoires faisant suite à un rejet de greffe ou une attaque cérébrale (Beckmann et al., 2009). Certains de ces agents de contraste IRM sous forme de nanoparticules d'oxyde de fer sont déjà utilisés en clinique humaine, d'autres sont en cours d'évaluation (Corot et al., 2006).

Récemment, Zhang et al.[131] ont synthétisé des nanoparticules de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MnFe}_2\text{O}_4$ revêtues de poly(isobutylène-anhydride maléique) pour IRM et le marquage fluorescent combinés in vitro en utilisant la lignée cellulaire gastrique humaine MGC-803 et in vivo en utilisant des souris femelles BALB/c porteuses de tumeurs MGC-803. Les auteurs ont observé une fluorescence jaune vif dans les cellules, indiquant un marquage fluorescent réussi après 6 heures d'incubation. Les nanoparticules ont diminué l'intensité de la RM au site de la tumeur au fil du temps et ont atteint la valeur T2 la plus faible 12 heures après l'injection. Ces résultats suggèrent que les nanoparticules peuvent être utilisées pour le marquage fluorescent simultané et pour l'imagerie de contraste par RM pondérée en T2. Des résultats positifs en matière d'imagerie par RM à haut contraste et d'imagerie multimodale ont été obtenus par plusieurs groupes soutenant l'imagerie multimodale et les recherches théranostiques avec l'utilisation de nanoparticules CoFe_2O_4 pour développer un nano-agent théranostique multifonctionnel ciblé (**Figure 1.38**).

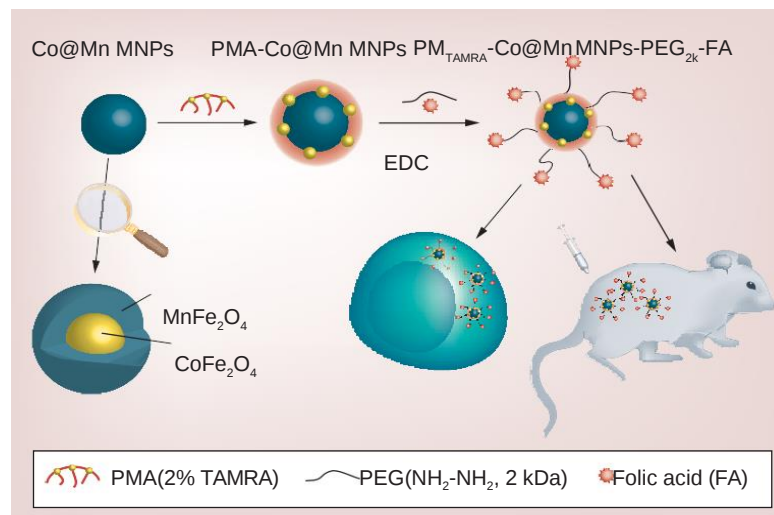


Figure 1. 38 Principe de suivi par l'imagerie par résonance magnétique

1.4.5.3 Hyperthermie

Les progrès de nanotechnologie suscitent l'espoir de nouveaux traitements du cancer, plus efficaces, mieux ciblés et sans effet secondaire. En fait les nanoparticules magnétiques sont des nanoparticules composées d'un cœur en fer dur et créées pour se fixer sélectivement sur une tumeur (en particulier sur des zones qui ont résisté à la radiothérapie). Leurs propriétés magnétiques sont d'une grande utilité. En effet, ces propriétés leur confèrent des caractéristiques additionnelles par rapport aux nanoparticules habituelles biodégradables en silice. On peut donc parler d'une double action dans leur utilisation.

Hyperthermie (MHT) est une intervention thérapeutique dans laquelle des nanoparticules sont administrées, et un champ de radiofréquence externe est appliqué aux nanoparticules qui sont ciblées sur le site de la tumeur. L'application du champ de radiofréquence augmente la température des nanoparticules, ce qui augmente également la température des cellules contenant les nanoparticules, entraînant la mort cellulaire par thermoablation. La thermoablation est de loin l'application biomédicale la plus étudiée utilisant les nanoparticules de CoFe₂O₄. Cela s'explique principalement par la forte anisotropie magnétique des nanoparticules de CoFe₂O₄ qui permet une meilleure efficacité de chauffage à des tailles très réduites par rapport aux autres nanoparticules **Figure 1.39** [132]. Il convient de reconnaître certains paramètres magnétiques importants qui influencent grandement l'efficacité du chauffage. Le taux d'absorption spécifique (SAR) ou la puissance de perte spécifique est défini comme la quantité d'énergie dissipée par les nanoparticules par unité de masse des particules et par unité de temps. Par conséquent, la mesure de la puissance de perte spécifique indique une

estimation de l'augmentation de la température des nanoparticules en réponse au champ appliqué et donc l'efficacité hyperthermique des nanoparticules.

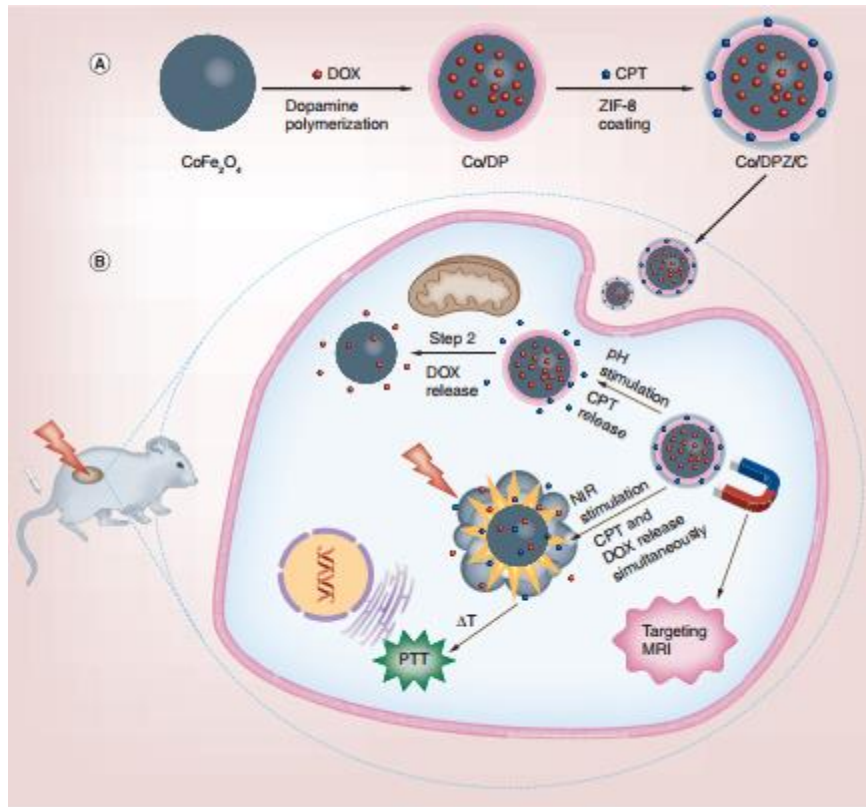


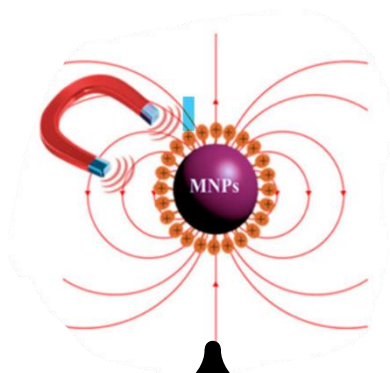
Figure 1. 39 Principe d'Hyperthermie

1.4.6 Toxicité des nanoparticules de CoFe_2O_4

Dans les applications cliniques telles que le traitement du cancer, l'administration de médicaments et l'imagerie biomédicale, l'efficacité et la fonctionnalité des nanoparticules proposées, mais aussi la sécurité en termes d'absorption cellulaire, de cytotoxicité, de biodégradation, d'adsorption, de distribution, de métabolisme et d'élimination sont également des préoccupations majeures. La toxicité des nanoparticules de CoFe_2O_4 avec des teneurs variables en cobalt a été étudiée par de nombreux groupes. Il est intéressant de noter que la réduction de la viabilité et de la capacité de prolifération des cellules, l'accumulation de cellules et la mort cellulaire ont été démontrées à des teneurs en cobalt plus élevées, ce qui suggère un rôle toxique des ions cobalt dans l'organisme. Ainsi, l'absorption et l'accumulation cellulaire des nanoparticules de CoFe_2O_4 et la viabilité cellulaire sur des cellules de fibroblastes de souris Balb/3T3 ont été étudiées et les auteurs ont rapporté un comportement dépendant de la concentration avec la réduction des cellules viables à des concentrations plus élevées au-delà de $500 \mu\text{M}$ [133]. Dans une autre étude, Abudayyak et al [134] ont évalué la cytotoxicité des NPs de CoFe_2O_4 sur quatre types cellulaires différents à savoir les cellules de foie (HepG2), de colon

(Caco-2), de poumon (A549) et de neurones (SH-SY5Y). Les résultats suggèrent un effet cytotoxique dépendant de la concentration, ainsi qu'une réponse aux NPs dépendant du type de cellule. Ces études suggèrent que la toxicité des nanoparticules de CoFe_2O_4 dépend largement de la concentration, du type de cellule, ainsi que de la voie d'administration ; et l'administration des NPs de CoFe_2O_4 doit être soigneusement conçue pour éviter les effets indésirables.

Les stratégies de modifications chimiques de surface visant à améliorer la biocompatibilité des nanoparticules de CoFe_2O_4 sont de plus en plus nombreuses, notamment la fonctionnalisation par amine à l'aide d'aminopropyl (triéthoxysilane) ou d'éthanolamine, le revêtement de surface de divers nanomatériaux biocompatibles tels que la ferrite de cobalt revêtue de citrate, la silice mésoporeuse et des polymères comme l'alginate, le poly(alcool vinylique), le poly(acide acrylique) et le poly(éthanolimine), etc. Des études approfondies sur l'influence du dopage, la structure et la composition chimique des nanoparticules de CoFe_2O_4 , les réponses cellulaires et tissulaires, la biodégradation et la biodistribution chez les animaux entiers doivent être menées pour obtenir des propriétés biologiques concluantes et fiables des nanoparticules de CoFe_2O_4 [135].



Chapitre 2 Techniques de préparation et de caractérisation des nanoparticules de ferrite

2.1 Introduction

Dans le cadre de cette thèse, une variété des méthodes de synthèse telle que la méthode sol-gel et la méthode de coprécipitation sont utilisées pour élaborer différents matériaux magnétiques à base des ferrites. Les détails de ces méthodes de synthèse et les principes impliqués seront décrits en détail dans ce chapitre.

Les deux sections de ce chapitre détailleront les différentes techniques utilisées pour la caractérisation structurale, morphologique et magnétique des différents matériaux magnétiques à base des ferrites tout au long de la thèse. La caractérisation structurale des matériaux synthétisés a été faite par la diffraction des rayons X, la spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier et la spectroscopie Raman. La morphologie et la composition élémentaire des matériaux ont été étudiées à l'aide de la microscopie électronique à balayage couplée avec EDS. Les propriétés magnétiques ont également été étudiées à l'aide de Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).

2.2 Techniques de préparation des nanoparticules d'hexaferrite

Compte tenu de la diversité des domaines d'applications des ferrites un effort important de la recherche sur ces matériaux est consacré à l'évolution et l'amélioration des méthodes d'élaboration qui nécessitent de faibles coûts et qui permettent l'obtention de matériaux de taille et de formes contrôlées à l'échelle nanométrique, ayant des propriétés magnétiques intéressantes.

Ce travail de recherche est principalement focalisé sur l'élaboration et la caractérisation des nanomatériaux des ferrites pour l'usage industriel.

2.2.1 Méthode de co-précipitation

La Co-précipitation est une méthode de synthèse de chimie douce classique et couramment développée dans l'industrie chimique. Elle consiste à la formation d'un produit insoluble de phase solide au sein d'une solution liquide en milieu aqueux alcalin, par une réaction de précipitation. Ce procédé est facile et a une cinétique rapide mais faisant intervenir plusieurs paramètres. Tout d'abord, une solution contenant un mélange de précurseurs des composants du matériau désiré (chlorures, nitrates, acétates,...), est homogénéisée sous agitation magnétique. A cette solution initiale est ajoutée une seconde solution aqueuse alcaline (généralement d'hydroxyde de sodium NaOH). Une agitation vigoureuse et décantation sur aimant à

un temps déterminé sont maintenues pendant le chauffage. Le précipité est séparé de la phase aqueuse par plusieurs rinçages successifs par l'utilisation de l'eau distillé puis filtration, jusqu'à une valeur moyenne de pH (autour de 7), le produit est ensuite séché dans une étuve à une température déterminée pendant une nuit. Le produit est ensuite calciné, afin d'obtenir des nanoparticules d'oxydes métalliques, après le refroidissement[136].

La taille, la morphologie, et la composition des nanoparticules magnétiques sont contrôlées par l'ajustement des paramètres physico-chimiques du milieu : nature des sels utilisés (chlorures, nitrates, acétates, sulfates), type de base, concentration ionique des réactifs, valeur du pH, temps et température de la réaction. Ces derniers gouvernent effectivement les vitesses des quatre étapes cinétiques qui interviennent lors de la coprécipitation, à savoir :

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

En effet, la coprécipitation peut permettre l'obtention d'oxydes métalliques magnétiques pures avec des compositions chimiques homogènes, ou qui contient des résidus de synthèse adsorbés à la surface des grains comme les hydroxydes, et pour lesquels il est nécessaire de terminer la synthèse par l'étape de traitements thermiques qui consiste à la calcination de ces matériaux par un cycle thermique dans un four, ceci afin d'éliminer ces résidus ou phases secondaires.

La coprécipitation est une des méthodes les plus utilisées pour les avantages suivants [137] :

- Grande facilité de mise en œuvre.
- Faible coût de production.
- Rendement élevé de poudre avec des tailles de grains nanométriques.
- Bonne reproductibilité.
- Facilité d'ajustement de ses paramètres (type de sels, concentrations des réactifs et la base, pH, température, vitesse) pour contrôler notamment le rendement.
- Elle permet de contrôler l'homogénéité des tailles et la morphologie des cristallites.
- Pureté et possibilité d'obtenir des matériaux à grandes surfaces spécifiques à basses températures.
- Elle utilise des solvants non toxiques (l'eau).

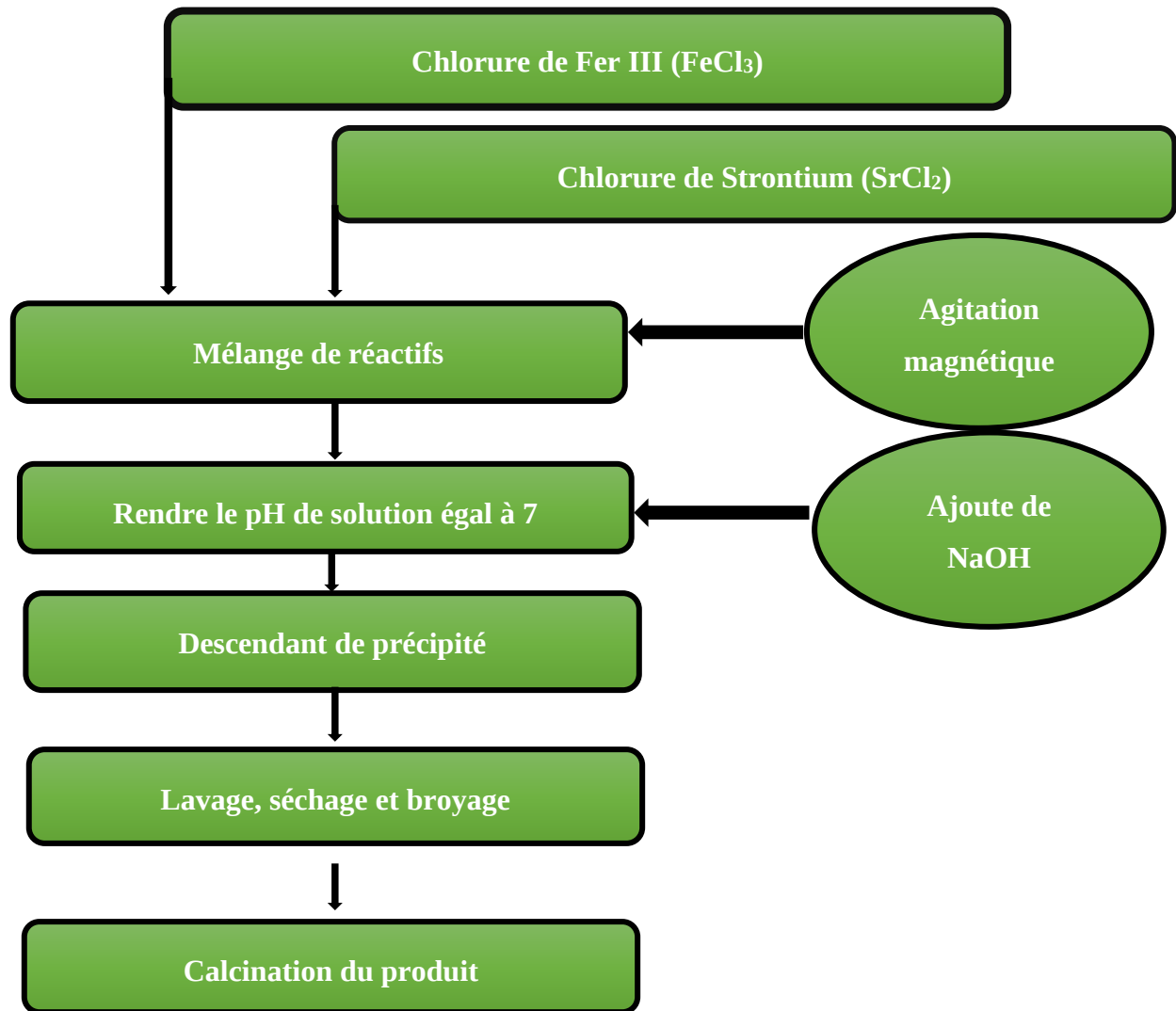


Figure 2. 1 Présente le protocole de synthèse de nanoparticules de hexferrite SrFe₁₂O₁₉.

2.2.2 Méthode de sol-gel

Le procédé sol-gel correspondant à l'abréviation « solution-gélification », est à priori très simple, il s'apparente à celui qu'utilisent les chimistes pour fabriquer un matériau polymère (la polymérisation). Cette polymérisation se base sur la transformation en phase solide d'une solution liquide à base de précurseurs[138].

La réaction Sol-Gel se fait en deux étapes : la synthèse du « sol » puis la formation du « gel ».

➤ **Synthèse du « sol »**

Un sol est défini comme étant une dispersion stable dans un liquide de particules colloïdales. La synthèse d'un « sol » se fait à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acidulée ou basique contenant des précurseurs. C'est la réaction d'hydrolyse. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol » par le biais de réactions de condensation en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé « gel » [139].

➤ **Formation du « gel »**

Un gel est défini comme un système biphasé dans le quelles molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans un réseau solide. Lorsque le liquide est l'eau, on parle d'un aquagel ou hydrogel, si c'est de l'alcool on parle d'alcogel.[139]

L'obtention d'un matériau, à partir du gel, passe par une étape de séchage qui consiste à évacuer le solvant en dehors du réseau polymérique. Ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume.

Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau sol-gel nécessite que l'alcool, ou l'eau, puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel.

- **Xérogels** : le séchage intervient par évaporation à pression atmosphérique et Permet d'obtenir un matériau massif ou une poudre.
- **Aérogels** : le départ du solvant est réalisé par évacuation hypercritique conduisant à un matériau de très faible densité.

Le traitement thermique du recuit, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau. Les recuits sont généralement réalisés aux températures comprises entre 300 °C et 1000°C.

Le sol-gel est une des méthodes les plus utilisées pour les avantages suivants [140]:

- Conditions chimiques douces ;
- Matériaux très purs ;
- Matériaux miscibles ;
- Contrôle de la taille des pores.

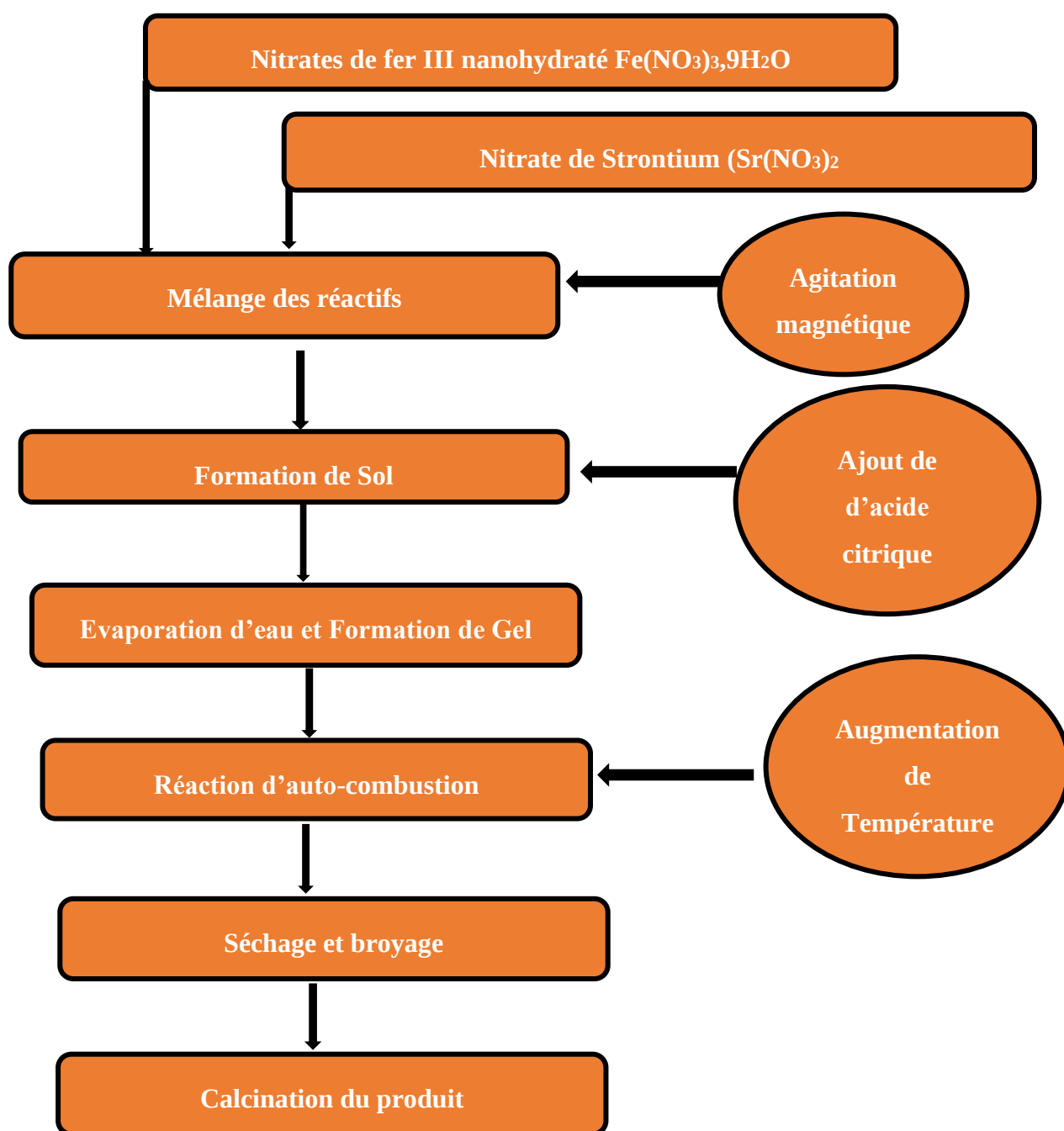


Figure 2. 2 Schéma du protocole de synthèse de la hexaferrite $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ par la voie sol-gel

2.3 Technique de caractérisation

2.3.1 Diffraction des rayons X

Après leur élaboration, les échantillons sont caractérisés par diffraction des rayons X. Cette technique permet d'identifier les phases cristallines en présence dans le matériau et de déterminer leurs caractéristiques cristallographiques (Paramètres de maille, groupe d'espace, degré de cristallinité...)[141].

2.3.1.1 Principe de la diffraction des rayons X

Un faisceau de rayons X est un rayonnement électromagnétique avec une longueur d'onde λ comprise entre 0.2 et 2 Å ce qui correspond à des valeurs similaires aux distances entre les plans inter-réticulaires atomiques dans les solides cristallins, ce qui permet la diffraction des rayons X par le réseau cristallin du matériau dans certaines circonstances. Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique entre en contact avec le cristal, il y a interaction élastique entre le rayonnement incident et le nuage électronique de chacun des atomes, ce qui entraîne la diffusion de ces rayons X

Figure 2. 1 .

Ces rayons diffusés peuvent subir des interférences constructives et destructives, la condition pour que les rayons diffusés entraînent des interférences constructives est déterminée par la loi de Bragg (Eq1) :

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (1)$$

Avec :

- d : La distance inter-réticulaire
- θ : L'angle d'incidence des rayons X
- λ : La longueur d'onde du faisceau incident
- n : ordre de diffraction

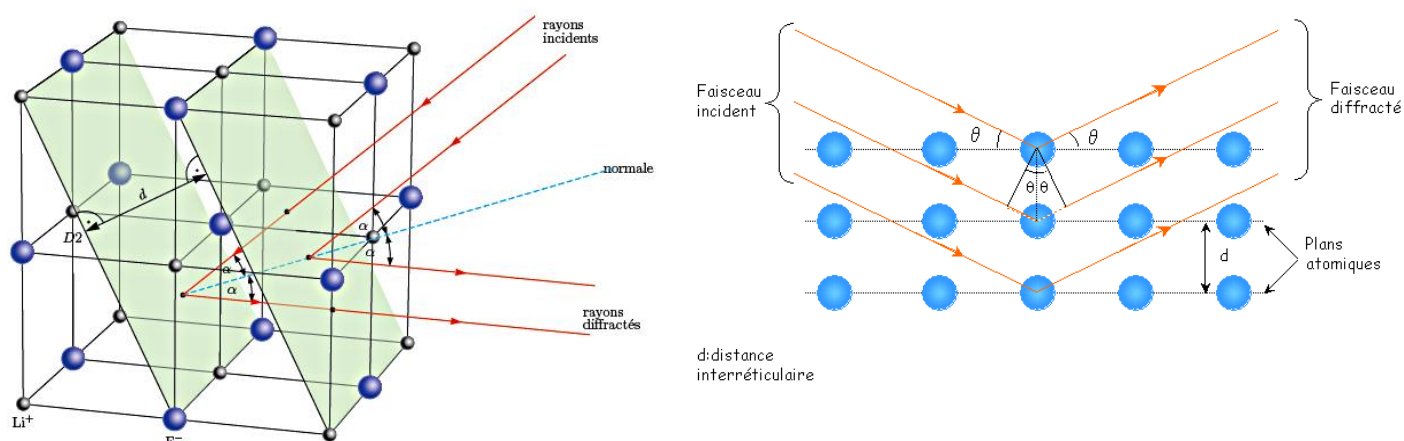


Figure 2. 3 Condition de Bragg. Schéma de réflexion d'une famille de plans réticulaires

Les rayons diffractés fournissent des informations sur la disposition des atomes dans le réseau cristallin. Les directions des pics de diffraction peuvent être déterminées par la taille et la forme de la maille élémentaire du matériau, alors que les intensités des ondes diffractées d'un plan particulier dépendent de la disposition des atomes et leurs numéros atomiques. Cependant, la plupart des solides ne sont pas disponibles sous forme de monocristal, mais contiennent de nombreuses petites cristallites disposées au hasard. Lorsqu'une poudre contient de nombreuses cristallites orientées au hasard est placée dans un faisceau de rayons X, le faisceau rencontrera tous les plans inter-réticulaires possibles (**Figure 2.4**) et pour chaque ensemble de plans, un certain nombre de cristallites doivent être orienté à un angle pour satisfaire la loi de Bragg. Les positions et l'intensité des pics des faisceaux diffractés sont enregistrées par le détecteur, le diagramme de diffraction résultant est présenté sous la forme d'un graphique représentant l'intensité des rayons X diffractés en fonction de 2θ (degré).

Un diffractogramme typique de diffraction des rayons X sur poudre contient les informations suivantes :

- La forme et la largeur des pics donnent des informations sur l'écart par rapport au cristal parfait.
- Intensité des pics donne des informations sur la densité électronique à l'intérieur de la maille élémentaire.

- Position des pics donne des informations sur la symétrie de la maille élémentaire

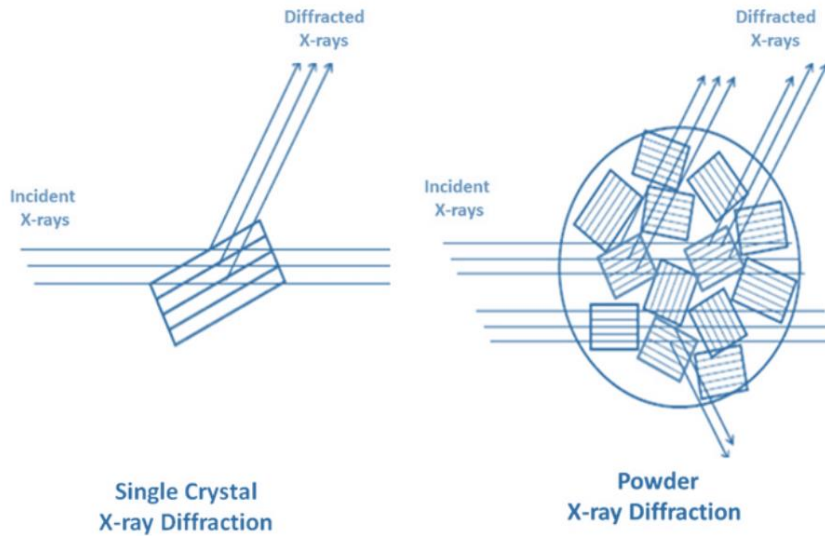


Figure 2. 4 Diffraction des rayons X à partir d'un échantillon monocristal et d'un échantillon en poudre

La diffraction sur poudre suppose que l'on a diffraction sur un grand nombre de cristallites dont les orientations sont aléatoires. En supposant que l'atténuation du faisceau de rayons X due à l'absorption est faible et que les effets d'extinctions sont négligeables, l'intensité des pics de diffraction est exprimée par la relation suivante :

$$I_{hkl} = I_0 r_e^2 \lambda^2 P_{hkl} L_{hkl} \frac{Hc}{8r\pi \sin \theta} D(1/v) M_{hkl} V F_{hkl}^2 \quad (2)$$

Avec I_0 : Intensité du faisceau incident.

r_e^2 : carré du rayon classique d'un électron

λ : longueur d'onde utilisée.

P_{hkl} Facteur de polarisation pour un rayon incident non polarisé.

L_{hkl} facteur de Lorentz

Hc : longueur de corde.

R : distance de l'échantillon au détecteur.

D : facteur de Debye–Waller, prenant en compte l'agitation thermique.

v : volume de la maille élémentaire.

M_{hkl} : facteur de multiplicité.

V : volume de l'échantillon.

F_{hkl} : facteur de structure.

L'intensité diffractée est enregistrée en fonction de l'angle 2θ du faisceau incident et donne lieu à un diagramme de diffraction dont les pics correspondent aux différentes familles de plans $[hkl]$. Cette intensité contient les informations essentielles sur l'arrangement structural, notamment sur la position des atomes dans la maille et les facteurs de déplacements atomiques (isotropes ou anisotropes). En effet, l'intensité intégrée d'une raie de diffraction est proportionnelle au carré du module du facteur de structure F_{hkl} défini comme :

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) e^{2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} e^{-B(T) \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda} \right)^2} \quad (3)$$

λ : longueur d'onde utilisée.

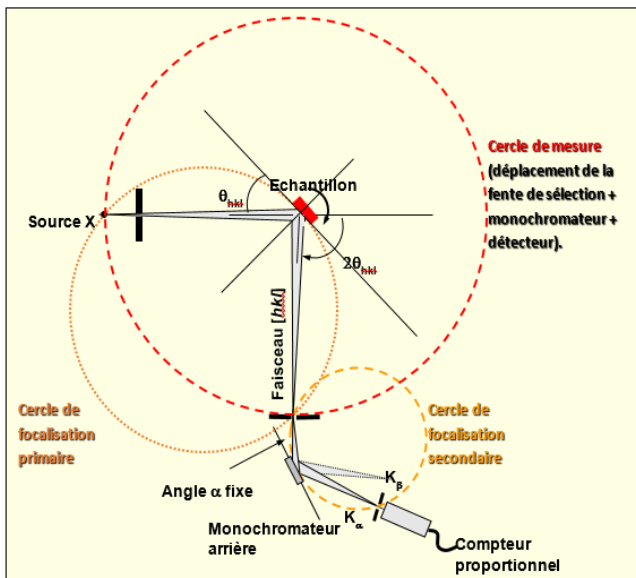
$f_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)$: facteur de diffusion atomique de l'atome j

x_j, y_j et z_j : coordonnées de l'atome j

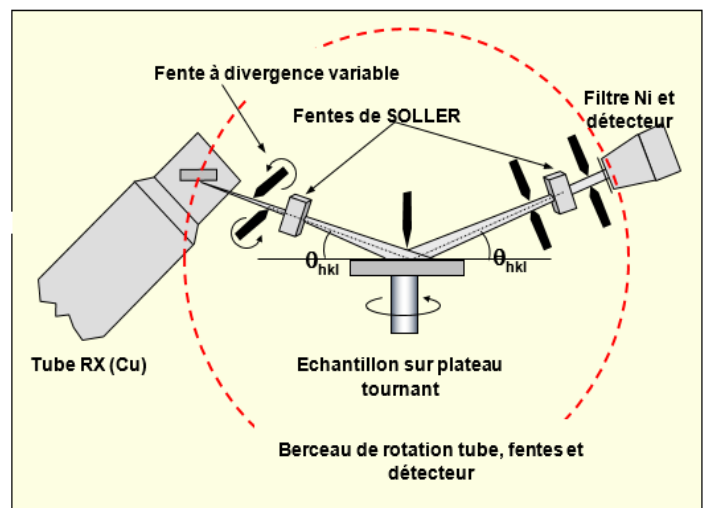
T : Température

$B(T)$: Exprime le carré de la déviation des atomes autour de leur position d'équilibre ou, agitation thermique.

Depuis 1970, la caractérisation des poudres par DRX se fait à l'aide d'un diffractomètre de poudre automatisé. La majorité de ces instruments sont basés sur l'auto-focalisation géométrique de Bragg Brentano, comme le montre **Figure 2. 5**.



Diffractomètre RIGAKU - Montage $\theta - 2\theta$



Diffractomètre BRUKER - Montage $\theta - \theta$

Figure 2. 5 Représentation schématique du diffractomètre en géométrie Bragg-Brentano

Dans un tel environnement, l'échantillon est placé sur une plaque plane (l'orientation horizontale est préférable) au centre du cercle en pointillé. Les rayons X incidents produits par un tube d'anode classique passent à travers au moins deux fentes avant d'atteindre l'échantillon afin d'améliorer l'intensité diffractée et la résolution. Généralement les diffractomètres de poudres fonctionnent en mode θ - 2θ , ou les deux faisceaux incidents et diffractés forment le même angle θ avec la surface de l'échantillon, tandis que le faisceau diffracté forme un angle 2θ avec le faisceau incident. Le faisceau diffracté est monochromatique est enregistré par un détecteur. La partie critique du diffractomètre à poudre est le goniomètre et son alignement. En outre, la préparation de l'échantillon joue un rôle important dans la qualité des données de diffraction des rayons X.

- **Détermination de taille des cristallites par la méthode de Scherrer.**

La loi de Debye – Scherrer permet de relier directement les raies de diffraction à la taille moyenne des cristaux du solide et d'en avoir une estimation. Dans le cas de particules de faibles diamètres déposés sur un support, la moyenne de la taille des cristallites peut être considérée comme le diamètre moyen des particules supportées.

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

K : Facteur de forme (= 0,9 lorsque la largeur est à mi-hauteur).

D : Taille moyenne des cristallites en Å.

λ : Longueur d'onde du rayonnement incident en Å.

β : Largeur à mi-hauteur en (rad), corrigée du facteur de contribution de l'appareillage à l'élargissement des raies de diffraction.

La largeur à mi-hauteur relative à chaque raie β qui est estimée à partir de plusieurs profils (Gaussien, Lorentzien...) est illustrée dans Figure 2.6.

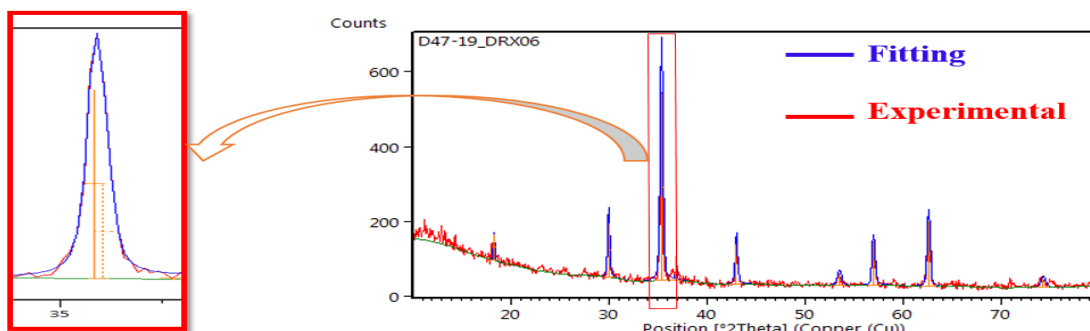


Figure 2. 6 Schéma de détermination de la largeur à mi-hauteur FWHM

- **Appareillage**

Les diffractogrammes des échantillons de poudres ont été enregistrés sur un diffractomètre Philips X'Pert Pro MPD, qui est équipé d'un goniomètre vertical en configuration θ - θ et muni d'un monochromateur arrière permettant d'éliminer la raie K_{β} de l'anticathode de cuivre (CNRST Rabat)

Figure 2. 2. Le faisceau des rayons X émis correspond à la raie K_{α} du cuivre ($\lambda=1.54\text{\AA}$). Les tubes sont alimentés par une tension de 45kV et un courant de 40mA. Le logiciel Highscore-plus est utilisé pour l'analyse des diagrammes de diffraction.

Les enregistrements des diffractogrammes ont été effectués à température ambiante dans les conditions suivantes :

Balayage compris entre 10° et 70° en 2θ par un pas de 0.066°



Figure 2. 7 Diffractomètre Philips X'Pert Pro MPD.

2.3.1.2 Analyse par la méthode Rietveld

La méthode de Rietveld est une méthode d'analyse en diffractomètre de rayons X sur poudre. Elle fût développée en 1969 par le cristallographe néerlandais Hugo [142]. Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré. Selon les propriétés auxquelles on s'intéresse et le nombre de paramètre à affiner, le logiciel peut être plus ou moins complexe. Le logiciel utilisé pour la simulation est le programme Fullprof.

Dans la procédure d'affinement par la méthode de Rietveld, une approche des moindres carrés est utilisée pour affiner les profils observés et calculer, la fonction est la suivante :

$$M = \sum w_i [y_{obsi} - y_{calci}]^2 \quad (5)$$

Avec :

- y_{obsi} représente l'intensité observée au pas i du diffractogramme.
- y_{calci} représente l'intensité calculée au pas i du diffractogramme.
- $w_i = 1/\sigma_i^2$ est la pondération affectée à l'observable y_{obsi} dont σ_i est l'écart type.

L'affinement de Rietveld des spectres de DRX a été réalisé à l'aide du programme Fullprof. La fonction analytique utilisée pour faire la description du profil des raies est de type pseudo-voigt : $PV = \eta L + (1-\eta) G$ où :

- L : fonction Laurentzienne
- G : fonction Gaussienne.

Le déroulement du calcul se fait en deux étapes :

Première étape : Affinement de profil des raies

Tout d'abord, on commence par l'introduction du groupe d'espace et des valeurs approximatives des paramètres de la maille à partir d'une banque de données ICDD ce qui nous permet d'affiner le diffractogramme dans son ensemble sans référence aux positions atomiques. Les paramètres affinés dans cette étape sont :

- Zéro
- Fond continu
- Paramètres de maille ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$)
- Paramètres de profil U, V, W
- Facteur de forme η de la fonction pseudo-voigt
- Paramètre d'asymétrie.

Deuxième étape : affinement structural

Les valeurs ajustées (paramètres de maille et paramètres instrumentaux) dans la première étape sont réutilisées comme valeurs de départ pour l'affinement des paramètres structuraux. Dans cette étape l'affinement concerne :

- Coordonnées atomiques (x, y, z)
- Facteur d'échelle
- Paramètres d'agitation thermique
- Taux d'occupation

L'affinement de diffractogramme de DRX sur poudre par la méthode de Rietveld consiste donc à respecter certaines règles pour obtenir des résultats d'affinements corrects. Le modèle de départ le plus proche possible de la structure réelle du matériau étudié est téléchargé à partir d'une banque de données ICDD et il est introduit dans le programme.

Les résultats des ajustements sont contrôlés par différents facteurs d'accord, qui déterminent la qualité du traitement :

- Le résidu de profil pondéré :

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i \omega_i (Y_{obs i} - Y_{cal i})^2}{\sum_i \omega_i (Y_{obs i})^2}} \quad (6)$$

- Le résidu de profil non pondéré :

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |Y_{obs i} - Y_{cal i}|}{\sum_i Y_{obs i}} \quad (7)$$

- Le résidu de Bragg :

$$R_B = 100 \frac{\sum_i |I_{obs i} - I_{cal i}|}{\sum_i I_{obs i}} \quad (8)$$

Où $I_{obs i}$ est l'intensité intégrée observée de la ième réflexion.

Le résidu lié aux fluctuations statistiques en l'absence d'erreurs systématiques :

$$R_{exp} = 100 \sqrt{\frac{N-P+C}{\sum_i \omega_i (Y_{obs i})^2}} \quad (9)$$

Le test statistique de l'ajustement noté χ^2 ou g.o.f. (goodness of fit) doit tendre vers 1 pour un affinement réussi.

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 = \frac{M}{N-P+C} \quad (10)$$

Où N-P+C est le nombre de degré de liberté

N est le nombre d'observations indépendantes

P est le nombre de paramètres ajustés

C est le nombre de contraintes entre ces paramètres

M est la fonction à minimiser

Figure 2. 3 représente la succession des étapes intervenant lors d'une résolution structurale des poudres.

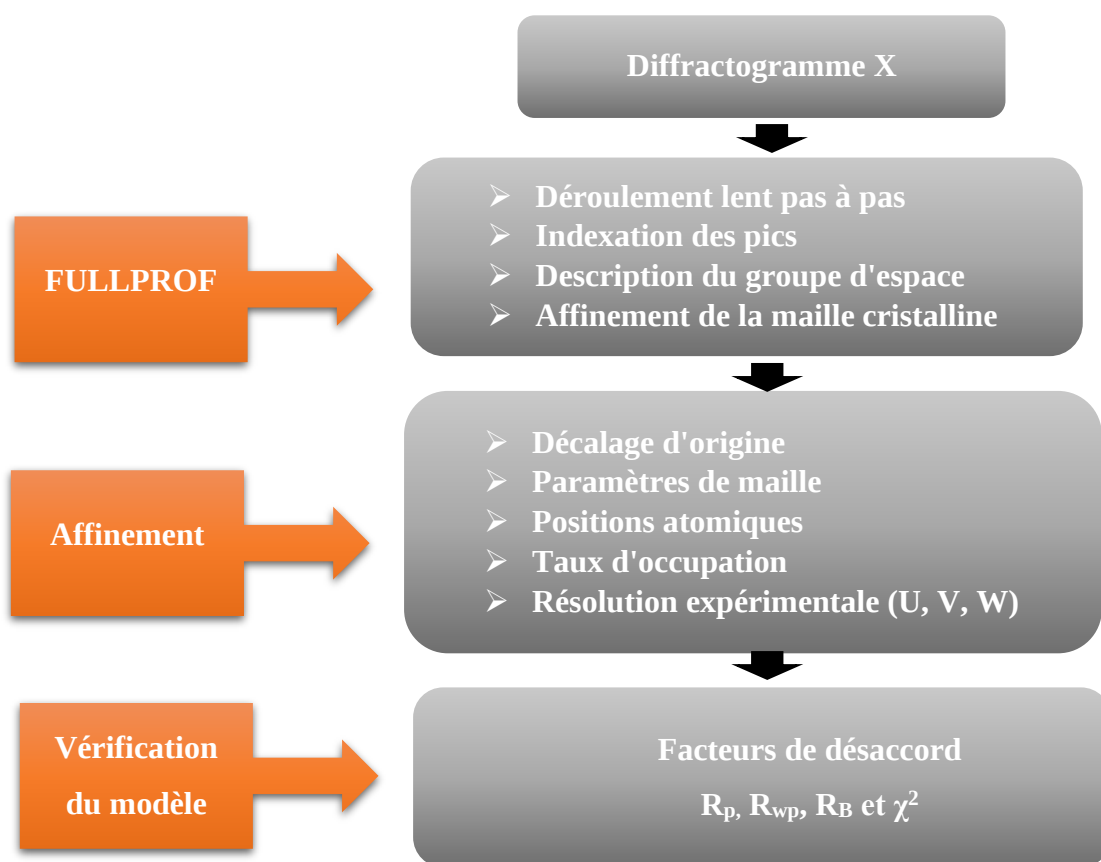


Figure 2. 8 Etapes suivies lors d'un affinement par la méthode de Rietveld

2.3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

- **Principe**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) est une technique d'analyse basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet de déterminer la nature des liaisons chimiques et les groupements moléculaires présents dans un matériau à partir de la détection des vibrations caractéristiques.

Le principe du IR-TF est basé sur l'interaction rayonnement-matière. Par l'action d'un rayonnement infrarouge les niveaux d'énergies vibrationnelles et rotationnelles du matériau sont modifiés dus à l'absorption du rayonnement IR. Le domaine IR comprise entre $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, ce qui correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des liaisons qui constituent un matériau. Cependant,

pour que les liaisons d'un matériau vibrent autour de sa position d'équilibre, elles doivent avoir un moment dipolaire non-nul, donc seuls les groupements du matériau avec un moment dipolaire non-nul peuvent être actifs en IR.

Il existe deux principaux types de vibrations. Les vibrations d'élongations ou de valence qui correspondent à une variation de la longueur de la liaison. Elles peuvent être de deux natures différentes :

- Elongation symétrique ν_s
- Elongation asymétrique ν_{as} (elle nécessite plus d'énergie que l'élongation symétrique).

Les vibrations de déformation correspondant à une variation des angles formés par les liaisons. On distingue quatre types de vibration de déformation comme le montre **Tableau 2. 1** :

- Rotation (rocking) ρ
- Cisaillement (bending) δ
- Balancement (wagging) ω
- Torsion (twisting) τ

Elongation Symétrique	Elongation Antisymétrique	Cisaillement	Rotation	Balancement	Torsion
ν_s	ν_{as}	δ	ρ	ω	τ

Tableau 2. 1 Différentes modes de vibrations dans le domaine IR

Dans la technique infrarouge à transformée de Fourier. Le spectromètre IRTF utilisé comporte essentiellement cinq parties :

- Une source lumineuse polychromatique
- Un interféromètre (du type Michelson)
- Un compartiment d'échantillon
- Un détecteur
- Un ordinateur pour le traitement informatique basé sur la transformée de Fourier pour transformer le signal obtenu par le détecteur en un spectre IR.

Le faisceau infrarouge provenant d'une source émettant de 9600 cm^{-1} à 20 cm^{-1} est dirigé vers un interféromètre de Michelson qui va disperser chaque longueur d'onde du faisceau. Dans l'interféromètre, le faisceau lumineux incident arrive sur une séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. L'interférogramme acquis est ensuite traité numériquement par algorithme de Transformée de Fourier rapide pour être traduit en un spectre représentant la transmittance en fonction de la longueur d'onde.

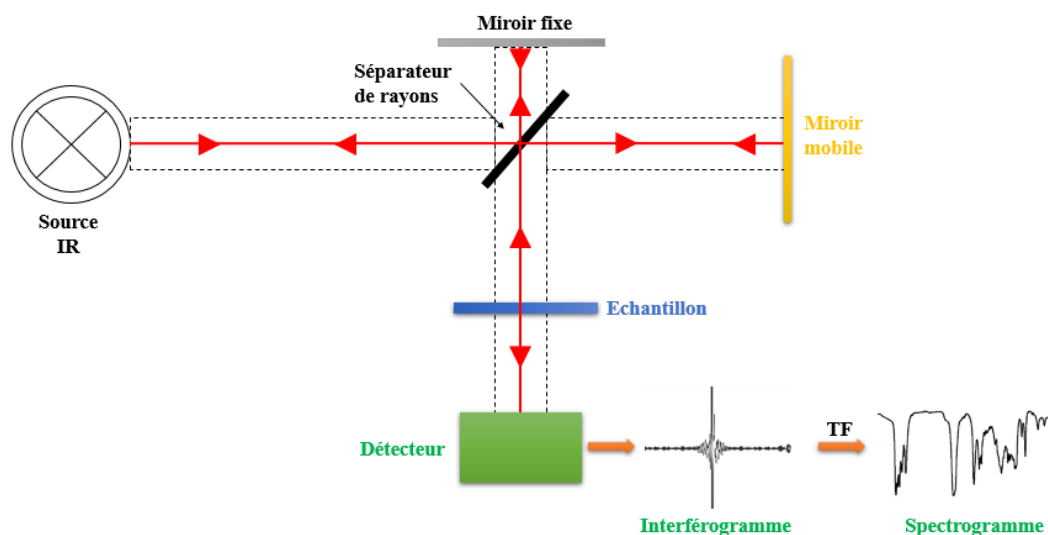


Figure 2. 9 Schéma représentant les principaux éléments d'un Spectromètre IRTF

- **Appareillage**

Nous avons utilisé un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type Bruker Alpha Platinum-ATR Figure 2. 10. Sa gamme spectrale s'étend de 400 à 4000 cm^{-1} et la résolution maximale est de 4 cm^{-1} . Les matériaux à analyser se présentent sous forme des poudres.



Figure 2. 10 Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier type Bruker Alpha Platinum-ATR.

2.3.3 Spectroscopie RAMAN

La spectroscopie Raman [143] est une technique optique non destructive permettant de caractériser la structure d'un matériau, et c'est une technique complémentaire à la spectroscopie infrarouge.

Lors de l'interaction d'un rayonnement monochromatique de fréquence ν_0 avec la matière, une fraction de la lumière incidente est diffusée dans toutes les directions de l'espace. Différents processus sont impliqués dans ce phénomène Figure 2. 11. La majorité de la lumière diffusée conserve la fréquence ν_0 du rayonnement incident ($\nu=\nu_0$). Ce phénomène de diffusion élastique est nommé diffusion Rayleigh. Cependant, une petite partie de la lumière diffusée (environ un photon sur 10^6) présente une fréquence différente de celle de la lumière incidente. Il s'agit de la diffusion Raman [144].

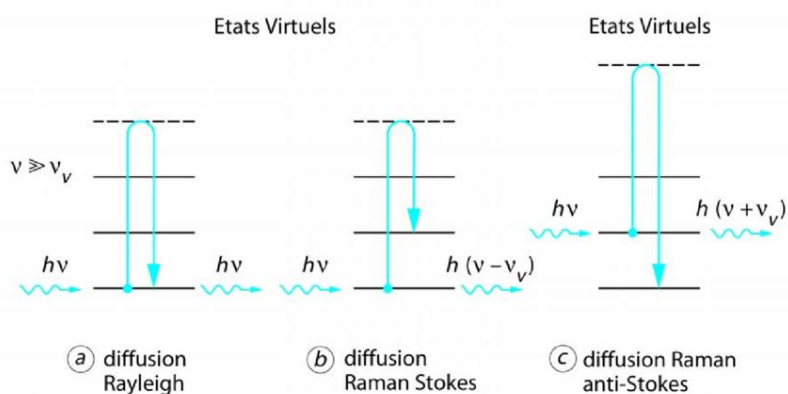


Figure 2. 11 Diffusion Rayleigh, Raman stokes et anti-Stokes.

Deux processus distincts de diffusion Raman sont à considérer. Si le matériau a gagné de l'énergie, la fréquence du rayonnement monochromatique diffusé sera inférieure à la fréquence du rayonnement incident ($\nu = \nu_0 - \nu_v$). Nous sommes dans le cas de la diffusion Raman Stokes. En revanche, si le matériau a cédé de l'énergie, la fréquence du rayonnement monochromatique diffusé est supérieure à la fréquence du rayonnement incident ($\nu = \nu_0 + \nu_v$) et dans ce cas on parle de la diffusion Raman anti-Stokes. Par conséquent, la variation d'énergie observée par rapport à l'énergie du rayonnement incident fournisse des informations sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration du matériau concerné. Dans la technique Raman, le rayonnement monochromatique utilisé (généralement une source laser) est focalisé sur l'échantillon à étudier et le rayonnement diffusé est analysé à l'aide d'un spectromètre. Les intensités de la lumière diffusée sont ensuite mesurées à l'aide d'un détecteur (Caméra CCD) Figure 2.12.

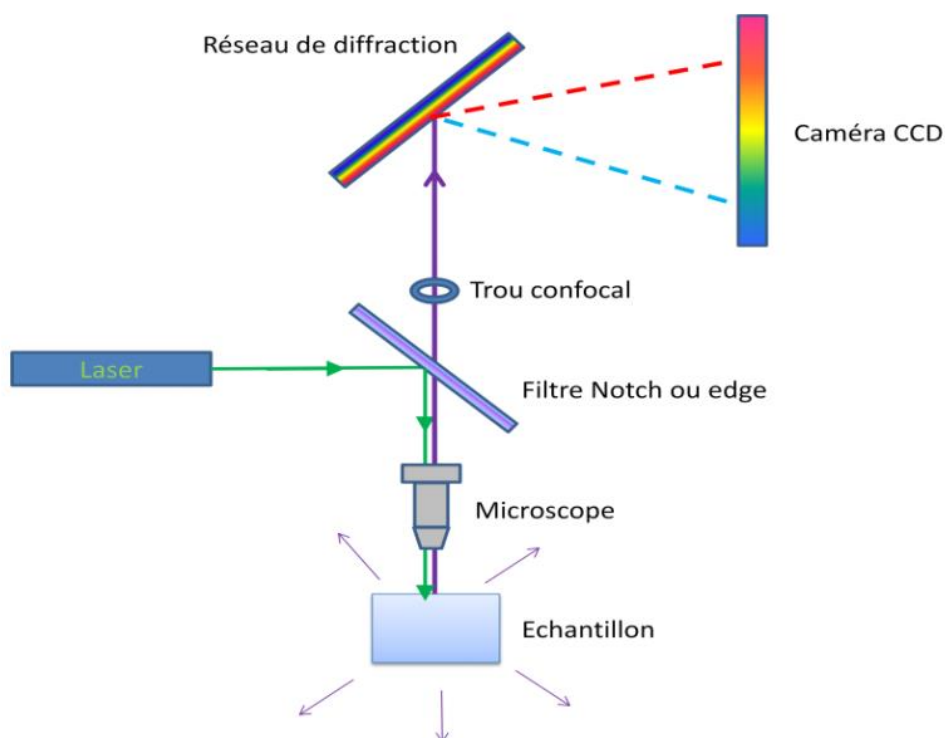


Figure 2. 12 Schématisation du fonctionnement des spectromètre Raman

- **Appareillage**

Les spectres de diffusion Raman sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre Raman (TF) Vertex 70 Bruker et microscopie au Centre National de Recherche Scientifique et Technique (CNRST) de Rabat **Figure 2. 4** [145]. Le spectromètre est couplé à une source laser à Nd de longueur d'onde $\lambda=1.06\mu\text{m}$ et de puissance nominale $P=500\text{mV}$ et d'un microscope qui focalise le spot laser incident sur la surface de l'échantillon.

Deux filtres holographiques de types « Notch » sont utilisés pour bloquer le signal Rayleigh.

Un détecteur Ge à haute sensibilité fournit des informations sur l'échantillon qu'on traite.

Tous les spectres ont été enregistré à la température ambiante et à la gamme de balayage $200\text{-}1200\text{cm}^{-1}$.

1.



Figure 2. 13 Spectromètre Raman (TF) Vertex 70 Bruker

2.3.4 Spectroscopie UV-visible

- **Principe**

La spectrophotométrie UV-Vis-IR est une technique de caractérisation optique qui repose sur l'interaction d'un rayonnement électromagnétique avec la matière dans un intervalle des longueurs d'onde allant de 200 à 1200 nm (de l'UV jusqu'au proche infrarouge). L'absorption du rayonnement engendre une transition électronique entre deux états d'énergies différentes c'est-à-dire, le passage d'un électron du niveau électronique à un autre niveau électronique d'énergie supérieure (niveau excité) sous l'effet du rayonnement. Cette technique permet la mesure de la transmittance optique du matériau et la détermination de l'énergie du band-gap (E_g).

Le spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent d'avoir un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Vis:

- Lampe au deutérium qui émet des longueurs d'ondes de 180 à 400 nm (ultraviolet).
- Lampe au tungstène qui permet de sélectionner des ondes de 400 à 800 nm (visible). Un monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur.

- Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement puis le faisceau traverse l'échantillon et/ou la référence, puis un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à celle de l'émission. Le principe du spectrophotomètre est schématisé sur la **Figure II. 5** .

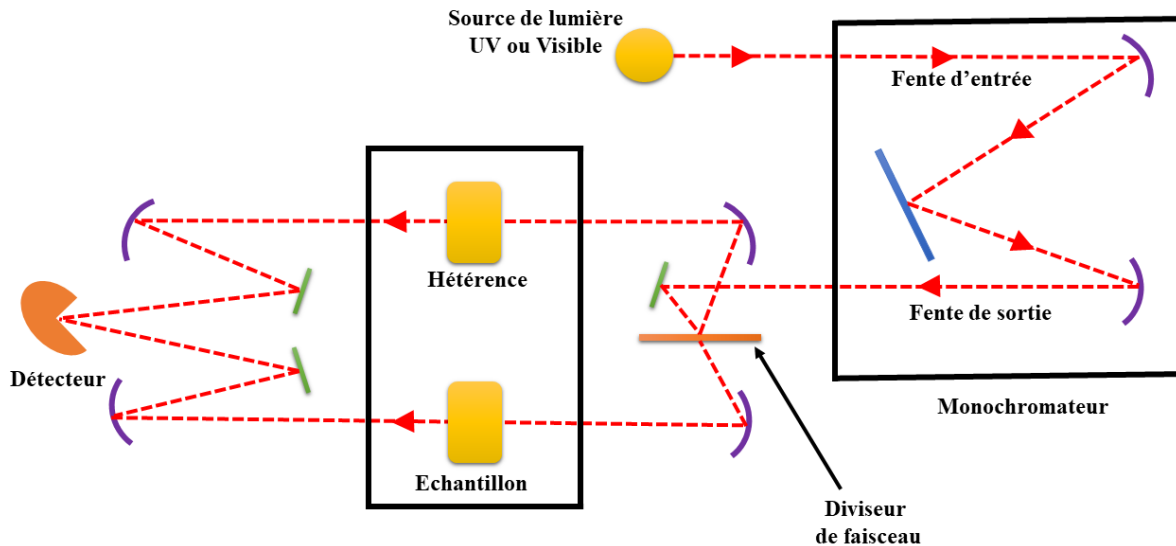


Figure 2. 14 schéma de principe du spectrophotomètre

Pour déterminer les valeurs du gap d'un matériau semi-conducteur, plusieurs approches sont possibles, selon qu'il se présente sous forme d'une couche mince. Souvent, le spectre d'absorption de l'échantillon est enregistré en mode transmission. Le gap optique est déterminé en appliquant le modèle de Tauc dans la région de la haute absorption :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (11)$$

$h\nu$ est l'énergie photonique, E_g est le gap optique, et A est une constante. Pour un matériau à gap direct $n=1/2$ ou $2/3$.

- **Appareillage**

Nous avons utilisé 'un spectrophotomètre UV-Vis-NIR Jasco V-630 Sa gamme spectrale s'étend de 190 à 4000 900 nm. Les matériaux à analyser se présentent sous forme des pastilles.

2.3.5 Microscopie électronique à Balayage

- **Principe**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique microscopique qui utilise des faisceaux d'électrons au lieu de la lumière pour former des images de l'objet étudié en se basant sur les interactions électrons-matière. Ces images sont principalement formées à l'aide des émissions électroniques de surface dues à l'utilisation d'un faisceau d'électrons à haute énergie qui permette de générer ses émissions à la surface. Diverses informations peuvent être obtenues à partir des résultats de MEB, telles que la morphologie externe (forme, dimension, arrangement des particules), la composition chimique (ratios relatifs des différents éléments chimiques) et la structure cristalline de l'échantillon.

Un microscope électronique à balayage est composé principalement de quatre parties distinctes Figure 2.15:

- Un dispositif électronique qui produit un faisceau focalisé sur l'échantillon
- Un système porte échantillon
- Des détecteurs permettant de capter les différents signaux émis par l'échantillon
- Un écran vidéo pour la visualisation des images

Le canon produit un faisceau d'électrons grâce à un filament de tungstène chauffé par un courant. Ce faisceau est accéléré par la haute tension (jusqu'à 30kV) créée entre le filament et l'anode. Il est ensuite focalisé par un groupe de lentilles électromagnétiques.

Les électrons passent ensuite à travers un système de balayage qui déplace le faisceau de manière périodique à l'aide des bobines de déflection de façon à balayer la surface de l'échantillon selon une trame rectangulaire.

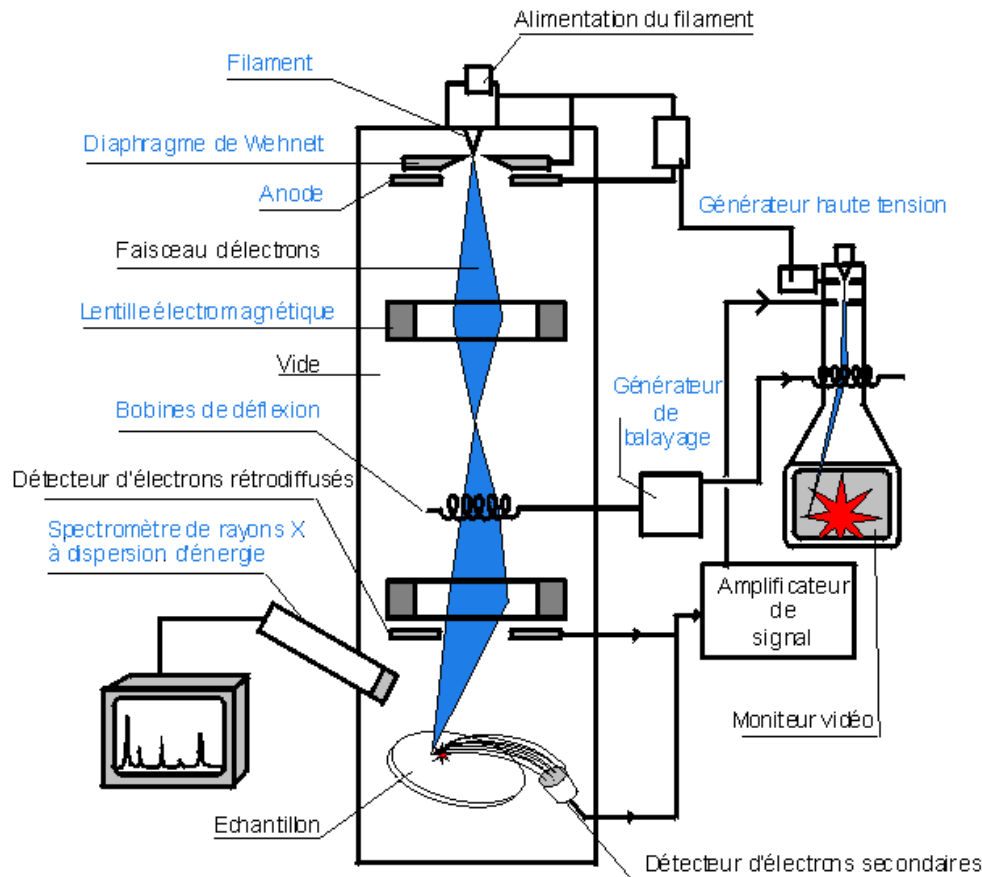


Figure 2. 15 Schéma de principe du microscope électronique à balayage.

Le porte-échantillon permet d'introduire l'échantillon dans une chambre objet qui sera munie d'un système de pompage à haut débit, limitant les entrées d'air lors de l'introduction ou l'extraction de l'objet.

Lors de l'impact du faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon, divers rayonnements sont émis (**Figure 2.16**) :

- Electrons rétrodiffusés
- Electrons secondaires
- Electrons Auger
- Rayon X

Ces rayonnements émis pourront être collectés par un détecteur adéquat pour être ensuite convertis en un signal électrique à partir duquel l'image est réalisée [146].

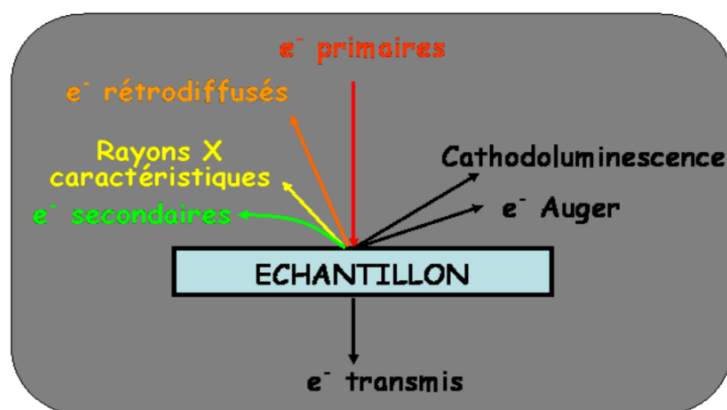


Figure 2. 16 Interaction entre le faisceau électronique et l'échantillon

• Appareillage

L'étude par MEB a été réalisée au Centre National de Recherche Scientifique et Technique (CNRST) de Rabat au laboratoire de microscopie électronique à balayage. L'appareil utilisé est un Quattro ESEM avec un canon à émission de champ (FEG) dont la tension accélératrice peut atteindre 30kV. Des photos de l'appareil sont illustrées sur la Figure 2.17. La résolution de l'appareil est de 1.2nm. La plage de grossissement de l'appareil se situe entre 20X et 1000 000X. L'appareil est équipé d'un spectromètre de dispersion d'énergie (EDS de résolution de 129keV), ce qui permet de réaliser une microanalyse des poudres [147].

Les échantillons étudiés dans ce manuscrit sont collés sur un porte-objet du MEB en utilisant une pastille carbone autocollant comme interface afin d'assurer une bonne conduction des électrons.



Figure 2. 17 Microscopie électronique à balayage Quattro ESEM

2.3.6 Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)

- Principe

Le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM : Vibrating Sample Magnetometer en anglais) est un dispositif de mesure magnétique elle permet l'obtention des cycles d'hystérésis et permettant de déterminer avec une grande précision l'aimantation d'un matériau sur un large intervalle de température sous un champ magnétique extérieur.

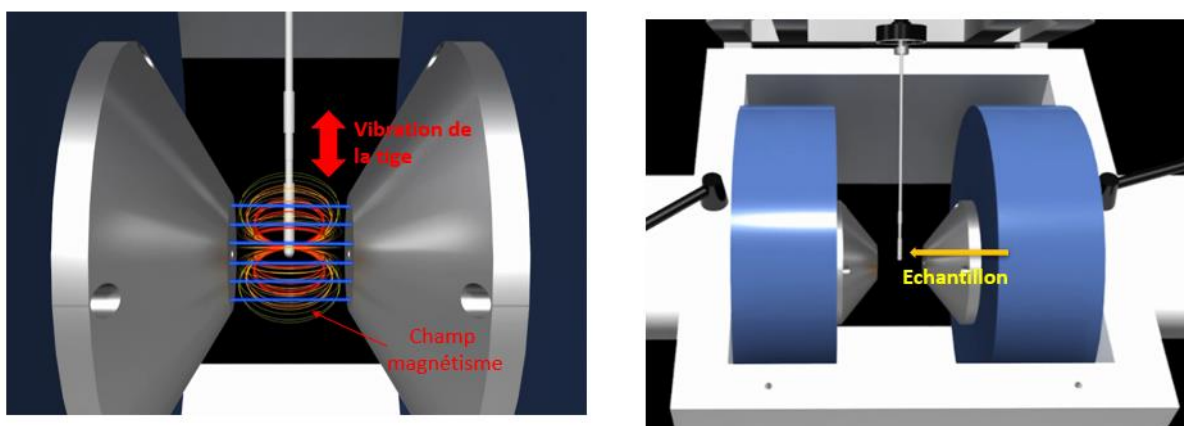


Figure 2. 18 Schéma du principe de mesure dans le VSM

Il est principalement constitué :

- D'un cryostat fonctionnant de 77 K à 950 K ;
- D'un système de contrôle de la température ;

- D'un électroaimant permettant de générer des champs magnétiques entre 0 et 2 T ;
- D'un porte échantillon vibrant ;
- D'un ensemble de détection utilisant deux séries de bobines de détection constituant le cœur du système pour les mesures de moment magnétique ;
- D'un ensemble informatique gérant les fonctions de base de manière aussi automatisée que possible.

Avant de caractériser un échantillon, le système est préalablement calibré grâce à une sphère d'un matériau de référence dont le moment magnétique est bien connu . Grâce au logiciel fourni par le fabricant , on introduit la valeur du moment magnétique de la sphère de nickel dans le menu calibration pour faire l'étalonnage. Pour effectuer les caractérisations magnétiques, on commence par placer le porte-échantillon contenant l'échantillon sur une tige entre les deux bobines de l'électroaimant, à température donnée, dans un champ magnétique homogène (**Figure 2.18**). Les variations du flux magnétique produites par le mouvement de l'échantillon sont recueillies par les bobines de détection qui les convertissent en tension. L'amplitude du signal est proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon. L'acquisition du cycle d'hystérésis est alors lancée en relevant point par point l'aimantation spécifique pour chaque valeur de champ magnétique appliqué. En considérant que ce champ est statique, le moment magnétique spécifique σ ($\text{Am}^2 \cdot \text{Kg}^{-1}$) peut être déduit à partir de la f.é.m. du champ magnétique rayonné par l'échantillon en mouvement selon la relation suivante .

$$\sigma = \frac{\mathcal{M}}{m} = C \frac{E}{mf} \quad (12)$$

Avec C une constante qui dépend du nombre de spires, de l'aire des bobines et de la géométrie du système de détection (i.e. une ou plusieurs bobines) ; E l'amplitude de la tension induite mesurée aux bornes des bobines de mesure (V) et f la fréquence de vibration de l'échantillon.

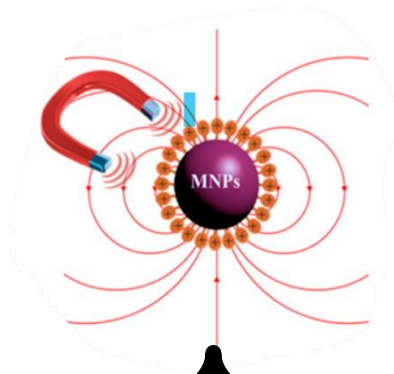
• Appareillage

Les mesures ont été réalisées grâce à un magnétomètre à échantillon vibrant de type (VSM Micro Mag 3900, Princeton Measurements Corporation) dont le champ magnétique maximal est de 10 Oe. La technique expérimentale est basée sur la mesure de l'aimantation M en fonction du champ H appliqué à l'échantillon. La courbe obtenue est le cycle d'hystérésis $M = f(H)$. La mesure de

l'aimantation en fonction de la température $M = f(T)$ peut également être effectuée en fixant le champ appliqué pour déterminer les températures de transition du matériau.



Figure 2. 19 Magnétomètre à échantillon vibran Micro Mag 3900



**Chapitre 3 Nouveau nanomatériau biocompatible pour
des applications biomédicales : études structurelles,
magnétiques et biocompatibilité**

3.1 Introduction

Avec l'augmentation rapide de l'intérêt pour la recherche sur les nanoparticules, la biocompatibilité des nanoparticules devient un sujet de plus en plus important en nanotechnologie. Dans ce contexte, la nano-toxicologie est un domaine interdisciplinaire dans lequel les scientifiques de la science des matériaux, de la biologie et de la toxicologie doivent se réunir pour comprendre les interactions négatives de la nano-bio. Des recherches sont actuellement menées pour explorer les nouvelles propriétés des nanoparticules magnétiques pour un large éventail d'applications biomédicales. Cependant, la principale exigence pour leur utilisation dans des applications biomédicales est que les matériaux doivent être biocompatibles. En outre, la réaction des nanoparticules magnétiques avec les cellules vivantes, leur accumulation à l'intérieur des cellules ou des organes, les réponses intracellulaires ou inflammatoires et leur dégradation dans l'organisme doivent être prises en compte. Par conséquent, la biocompatibilité des nanoparticules devient de nos jours une question de plus en plus importante en ce qui concerne les applications biologiques des nanotechnologies. Dans ce contexte, la toxicité des nanoparticules fait référence à la capacité des particules à affecter négativement la physiologie normale ainsi qu'à perturber directement la structure normale des organes et des tissus des humains et des animaux.

En raison de sa composition élémentaire, l'oxyde de fer est l'une des nanoparticules les plus attrayantes dans les applications biomédicales. D'autres nanoparticules magnétiques, telles que les ferrites de spinelle (MFe_2O_4), et en particulier les ferrites de cobalt ($CoFe_2O_4$), sont étudiées pour de meilleures applications biomédicales en raison de leurs propriétés magnétiques améliorées telles que la coercivité et l'anisotropie sans compromettre les avantages inhérents aux nanoparticules d'oxyde de fer. En outre, les nanoparticules de $CoFe_2O_4$ possèdent d'excellentes propriétés physicochimiques et une dureté mécanique avec une stabilité colloïdale et une distensibilité améliorée dans des conditions physiologiques. D'autre part, les interactions indésirables avec l'hémoglobine sont évitées dans les ferrites de cobalt en raison de la présence d'atomes de fer, ce qui permet une meilleure pénétration dans les tissus et une meilleure hémocompatibilité. Ce comportement magnétique accordable et les propriétés matérielles impressionnantes des nanoparticules de $CoFe_2O_4$ leur ont conféré une compétence distinctive par rapport aux autres matériaux magnétiques dans la nanotechnologie biomédicale. En raison de leurs propriétés magnétiques améliorées et de leur polyvalence, les nanoparticules de $CoFe_2O_4$ sont utilisées dans plusieurs applications biomédicales,

notamment la séparation et la purification, les biocapteurs, l'imagerie ou la thérapie, l'administration de médicaments et l'hyperthermie.

Les propriétés magnétiques essentielles pour les applications biomédicales, telles que l'aimantation à saturation, la coercivité et l'anisotropie magnéto-cristalline, sont principalement régies par la structure du matériau, mais elles dépendent de plusieurs facteurs tels que la distribution des cations, la taille des particules, la méthode de synthèse et la nature des éléments dopants.

Dans les applications biomédicales, la fonctionnalisation et le revêtement des nanoparticules avec des matrices organiques peuvent diminuer et/ou diluer les propriétés magnétiques en raison de la couche organique créée à la surface des nanoparticules qui devient magnétiquement morte. Cela représente une forte limitation pour les applications biomédicales des nanoparticules nécessitant un moment de particule élevé. Le contrôle de l'aimantation de saturation et de l'anisotropie peut être réalisé en contrôlant le rôle des facteurs qui se sont avérés affecter significativement ses propriétés, tels que le type de groupe fonctionnel des ligands, leur longueur de chaîne, la nature et la force de la liaison, la densité des molécules de revêtement, la structure électronique et le désordre de surface des particules d'origine. L'une des méthodes les plus efficaces pour compenser cette diminution est le dopage avec des éléments magnétiquement forts. Dans la littérature, il existe plusieurs études sur les effets du dopage avec des éléments de terres rares sur les propriétés magnétiques de CoFe_2O_4 . Il a été constaté que les paramètres magnétiques tels que la saturation, la coercivité, la rémanence et la température de Curie peuvent être accordés pour des applications biomédicales. Dans ce contexte, et pour les nouveaux nanomatériaux appliqués dans les systèmes biologiques, leur toxicité potentielle est une grande préoccupation et doit être soigneusement évaluée in vitro et in vivo, en accordant une attention particulière aux questions de biocompatibilité et de sécurité. En raison des nombreuses applications des nanoparticules CoFe_2O_4 dopées dans le domaine biomédical, l'exploration de leurs effets secondaires in vitro et in vivo a suscité un grand intérêt.

Dans ce chapitre, nous étudions les effets du multi-dopage par Gd^{3+} , Sm^{3+} et Ho^{3+} sur les propriétés structurales, magnétiques et morphologiques de $\text{CoFe}_{(2-x-y-z)}\text{Gd}_x\text{Sm}_y\text{Ho}_z\text{O}_4$ ($x=y=z= 0, 0.01$) en utilisant la méthode Sol-gel auto-combinaison. A notre connaissance, aucun travail similaire n'a été rapporté à ce jour. De plus, dans ce chapitre, nous nous concentrons sur l'investigation in vivo des nanoparticules préparées et de leur éventuelle toxicité à différentes concentrations et par deux méthodes d'administration (oral et injection intrapéritonéale). Le poids du corps et des organes, les paramètres hématologiques et biochimiques ainsi que l'histologie du foie et des reins ont été étudiés après l'administration de quatre concentrations différentes jusqu'à 28 jours chez des rats wistar mâles et femelles. Nous démontrons que les nanoparticules à des concentrations bien définies n'ont pas

d'effet toxique significatif sur notre modèle animal. Ce travail vise à fournir de nouvelles perspectives sur l'élaboration de nanoparticules magnétiques biocompatibles adaptées à des applications spécifiques, notamment biomédicales.

3.2 Détails expérimentaux

3.2.1 Synthèse de nanoparticules de ferrite de Cobalt multi-dopé par Sm^{3+} , Gd^{3+} et Ho^{3+}

3.2.1.1 Précurseurs utilisés

Les précurseurs de départ qui ont été utilisés pour la préparation des échantillons par la méthode de sol-gel sont de provenance Sigma-Aldrich. Leurs caractéristiques sont listées ci-dessous dans le **Tableau 3.1**. La pesée a été effectuée à l'aide d'une balance de haute précision avec une sensibilité de 10^{-4} g.

Réactifs	Origine	Propriétés
$\text{Co}((\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	Sigma-Aldrich	Pureté $\geq 99.0\%$
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		Pureté $\geq 98.0\%$
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		Pureté $\geq 99.0\%$
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		Pureté $\geq 99.0\%$
$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		Pureté $\geq 99.0\%$
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$		Pureté $\geq 99.0\%$
NH_4OH		Concentration 25%

Tableau 3. 1 Produits chimiques et les réactifs utilisés pour la synthèse des nanoparticules

3.2.1.2 Mode opératoire

Les nanoparticules de $\text{CoFe}_{(2-x-y-z)}\text{Gd}_x\text{Sm}_y\text{Ho}_z\text{O}_4$ ($x=y=z=0, 0.01$) ont été synthétisées par la méthode de sol-gel auto-combustion. Les produits chimiques ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ($\geq 98\%$ pur, Sigma-Aldrich), ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ($\geq 98\%$ pur, Sigma-Aldrich), ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ($\geq 99.0\%$ pur, Sigma-Aldrich), ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ($\geq 99.0\%$ pur, Sigma-Aldrich), ($\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ($\geq 99.0\%$ pur, Sigma-Aldrich) et l'acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) (Solvachim, 99,5%) ont été utilisés comme matières premières pour préparer les nanoparticules de CoFe_2O_4 . Les quantités appropriées de nitrates ont été dissoutes dans

de l'eau distillée sous agitation magnétique pendant 30 minutes puis de l'acide citrique a été ajouté avec un rapport molaire nitrates/acide citrique de 1:2. Après une solution d'ammoniac est ajoutée dans la solution pour ajuster le pH = 7 maintenue à 70°C et agitée en continu jusqu'à ce que la solution se transforme en gel. Quand la formation du gel a commencé, nous avons augmenté la température à 200°C jusqu'à ce que nous obtenions une poudre pelucheuse. La poudre a ensuite été broyée à l'aide d'un mortier et d'un pilon en agate. Après le broyage, nous avons placé cette poudre pendant une nuit dans l'étuve pour la sécher complètement à 100°C. Puis nous avons à nouveau broyé cette poudre. Les poudres ont été calcinées à 500°C.

3.2.2 Expériences in vivo

3.2.2.1 Groupement d'animaux

Cent rats wistar mâles et femelles non gravides pesant 200-300g (âgés de 7-8 semaines) ont été obtenus au Laboratoire de Physiologie Animale, Faculté des Sciences, Rabat, Maroc ; ils ont été logés dans un environnement contrôlé à une température ambiante de $25 \pm 3^\circ\text{C}$, une humidité relative de $55 \pm 20\%$ et un cycle lumière/obscurité de 12 heures, dans des cages en polypropylène avec litière et avec un accès ad libitum à l'eau et à la nourriture. Ils ont été acclimatés pendant deux semaines avant les expériences, et soumis à une restriction alimentaire de 12 heures avec un accès libre à l'eau avant le test de toxicité subchronique.

3.2.2.2 Toxicité orale subchronique

La toxicité orale subchronique a été réalisée selon les protocoles décrits dans la directive 40743 de l'Organisation de coopération et de développement économiques (OCDE). Un total de cinquante rats a été divisé au hasard en cinq groupes de 10 des deux sexes ($n = 10$; 5 mâles et 5 femelles par groupe). Les animaux ont reçu une dose orale par gavage une fois par jour pendant 28 jours. Différentes doses ont été préparées dans de l'eau distillée : le groupe 1 (rats témoins) a reçu de l'eau distillée ; le groupe 2 a reçu la nanoparticule à une faible dose de 50mg/kg, les groupes 3 et 4 ont reçu la nanoparticule à des doses moyennes de 125 mg/kg et 250 mg/kg respectivement ; Groupe 5 sextrait de nanoparticules à une dose élevée de 500 mg/kg. Les animaux ont été observés quotidiennement pendant la période expérimentale pour détecter les signes cliniques de toxicité et de mortalité ou de morbidité, les convulsions, les tremblements, les vocalisations, la diarrhée, la salivation, les modifications du pelage de la peau, des yeux, des muqueuses et du comportement. Le poids corporel et la consommation de nourriture ont été mesurés et enregistrés chaque semaine tout au long de l'expérience. A la fin des 28 jours d'administration, les animaux ont été mis à jeun toute la nuit, mais ont eu un accès libre à l'eau. Le 29ème jour, les rats ont été sacrifiés par dislocation cervicale, des échantillons de sang ont été

prélevés pour des analyses hématologiques et biochimiques, les organes (foie et reins) ont été prélevés, pesés et examinés au microscope et au microscope.

3.2.2.3 Toxicité intrapéritonéale subchronique

Cinq groupes de rats ont reçu une injection intrapéritonéale (veine de la queue) de nanoparticules. Les rats ont été divisés au hasard en cinq groupes (10 rats par groupe avec 5 rats mâles et avec 5 rats femelles), comprenant un groupe témoin et quatre groupes traités affectés à différentes doses de nanoparticules. Un groupe1 (contrôle) a été administré par voie intrapéritonéale avec une solution saline normale ; un autre groupe 2-4 a été administré par voie intrapéritonéale avec les solutions de la nanoparticule à des doses de 40, 20, 10 et 5 mg/kg, respectivement. (Toutes les solutions administrées étaient stériles avant l'injection), les rats ont été pesés et évalués pour des changements comportementaux (de la même manière que les groupes traités par voie orale), et ont été sacrifiés après 28 jours, le foie et les reins ont été disséqués, pesés et utilisés pour des examens histopathologiques. Du sang a été collecté pour des analyses biochimiques et hématologiques.

3.2.2.4 Analyse hématologique et biochimique

Des échantillons de sang ont été prélevés dans des tubes EDTA (contenant le sel de potassium de l'acide éthylènediamine-tétracétique) et traités immédiatement pour une analyse hématologique à l'aide d'un analyseur hématologique automatisé (Sysmex 9500®), afin de mesurer le nombre de globules blancs (WBC), le nombre de globules rouges (RBC), l'hémoglobine (HGB), l'hématocrite (HCT), le volume corpusculaire moyen (MCV), l'hémoglobine corpusculaire moyenne (MCH), la concentration corpusculaire moyenne en hémoglobine (MCHC), le nombre de plaquettes (PLT), les érythroblastes (NRBC), les neutrophiles (NEU), les lymphocytes (LYM), les monocytes (MONO), les éosinophiles (EO) et les basophiles (BASO).

Pour déterminer les paramètres biochimiques, les tubes secs contenant le sang collecté ont été centrifugés à 3000 rpm pendant 10 min pour obtenir le sérum puis pour analyser les paramètres biochimiques dans les échantillons de sérum ; alanine amino transférase (ALT), aspartate transaminase (AST), cholestérol (CHOL), créatinine (CRE), phosphatase alcaline (ALP), triglycérides (TRGL), glucose (Glu), et urée (URE).

3.2.2.5 Analyse histopathologique

Un examen histopathologique a été réalisé pour évaluer tout signe de toxicité organique, les tissus prélevés sur le foie, les reins ont été fixés dans une solution de formol tamponné à 10%, puis déshydratés dans une série graduelle d'éthanol (70%, 80%, 90%, 95% et 100%), et ensuite inclus dans

du kérosène pour préparer des sections de 5 μm d'épaisseur à l'aide d'un microtome, puis colorés à l'hématoxyline-éosine (H&E). Les lames préparées ont été examinées à l'aide d'un microscope optique (Motic BA210) au grossissement $\times 100$, relié à une caméra (Moticam 580 INT).

3.3 Etude structurale et morphologique

3.3.1 Caractérisation par diffraction des rayons X

Le diffractogramme des rayons X des échantillons sont présentés dans la **Figure 3.1**. Les deux échantillons indiquent une structure cristalline spinelle monophasée sans aucune trace de phase secondaire, indiquant l'efficacité de la méthode de synthèse. Les pics de diffraction situés à des valeurs 2θ de 17.96° , 29.70° , 35.29° , 36.98° , 42.98° , 53.61° , 57.08° , 62.40° et 74.14° correspondent aux plans (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440) et (533), respectivement, qui correspondent exactement à la carte de données ICDD n°01-080-6487 (pour CoFe_2O_4).

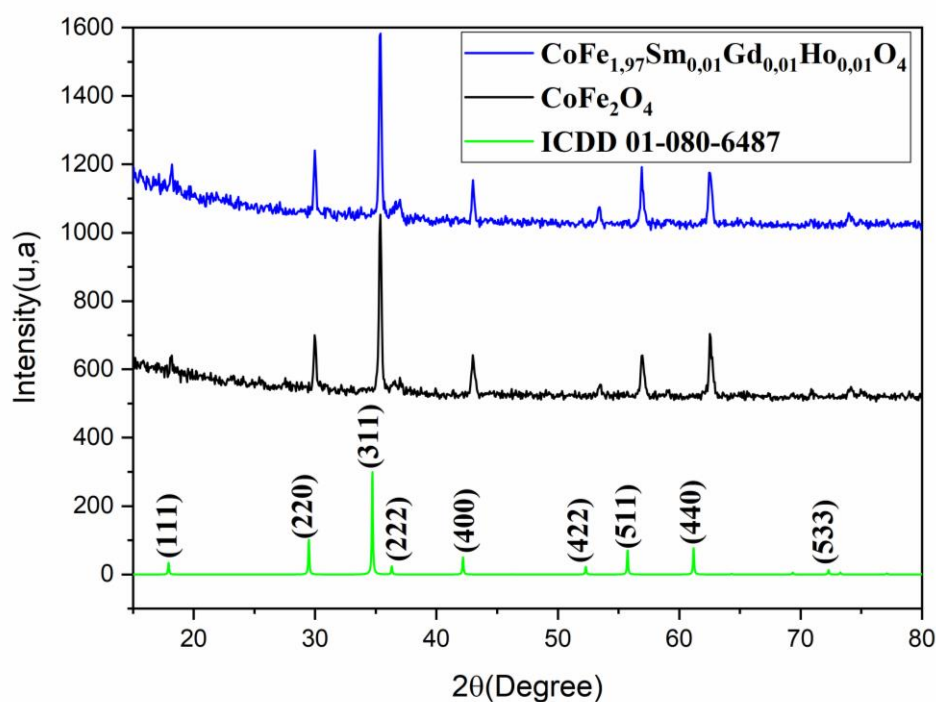


Figure 3. 1 Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des nanoparticules de ferrites de cobalt dopes par des terres rares

L'affinement de Rietveld des profils d'intensité des nanoparticules CoFe_2O_4 et $\text{CoFe}_{1.97}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Ho}_{0.01}\text{O}_4$ a été effectué à l'aide du programme FULLPROF afin de déterminer les paramètres du réseau. L'ajustement a été jugé par la qualité de l'ajustement avec de faibles valeurs de facteurs fiables χ^2 comme inclus dans le **Tableau 3.2**. Les paramètres de réseau obtenus (**a**) sont 8.3784 et 8.3805 Å CoFe_2O_4 et $\text{CoFe}_{1.97}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Ho}_{0.01}\text{O}_4$, respectivement. Tous les pics peuvent être indexés à une structure spinelle avec le groupe d'espace Fd-3m , comme le montrent les Figures 3.2 et 3.3.

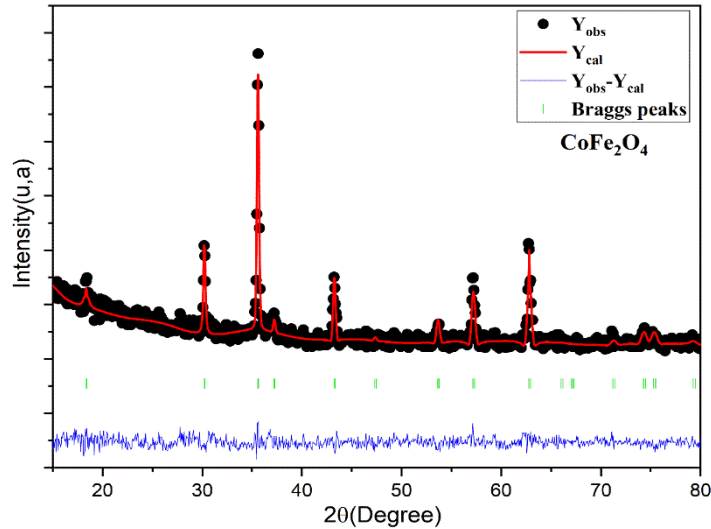


Figure 3. 2 Schéma de diffraction des rayons X affiné par Rietveld de CoFe_2O_4

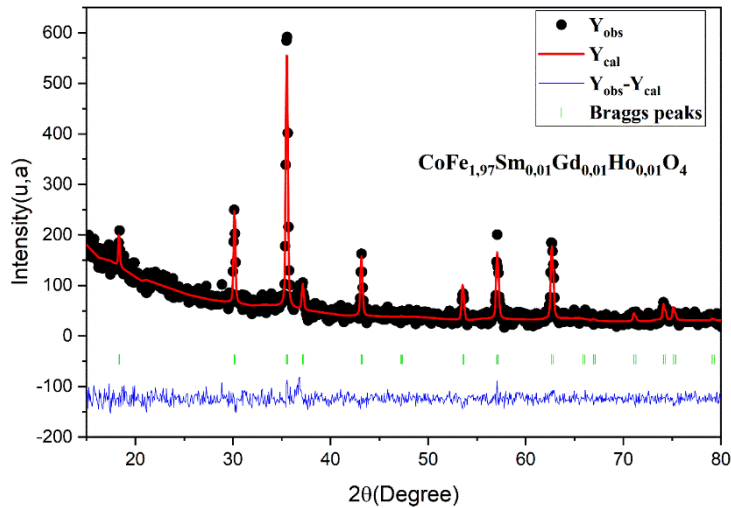


Figure 3. 3 Schéma de diffraction des rayons X affiné par Rietveld de $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ho}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_4$

Ces résultats ont confirmé que la méthode sol-gel utilisée pour la synthèse de ces échantillons a réussi à introduire les ions Gd^{3+} , Sm^{3+} et Ho^{3+} dans la matrice de ferrite spinelle. Il est connu que la formation de phases secondaires est principalement due à la solubilité des ions Gd^{3+} , Sm^{3+} et Ho^{3+} et à leur

diffusion aux joints de grains en raison de leur grand rayon ionique. En outre, $Gd^{3+}-O^{2-}$, $Sm^{3+}-O^{2-}$ et $Ho^{3+}-O^{2-}$ ont une énergie de liaison plus élevée que $Fe^{3+}-O^{2-}$, et par conséquent les ions Gd^{3+} , Sm^{3+} et Ho^{3+} ont besoin de plus d'énergie pour entrer dans la maille et former des liaisons avec l'oxygène. Il convient de noter que l'échantillon de ferrite de cobalt substitué par Gd^{3+} , Sm^{3+} et Ho^{3+} peut nécessiter plus d'énergie pour une cristallisation complète en raison de la stabilité thermique plus élevée des ions Gd^{3+} , Sm^{3+} et Ho^{3+} dans la matrice spinelle. Par conséquent, une température élevée est nécessaire pour que les ions Gd^{3+} , Sm^{3+} et Ho^{3+} avec leurs grands rayons ioniques entrent dans la structure spinelle pour la formation d'une phase unique. En outre, l'échantillon a été calciné à une basse température de 500 ° C. ce qui confirme que les nanoparticules $CoFe_{1.97}Gd_{0.01}Sm_{0.01}Ho_{0.01}O_4$ ont été produites à basse température pour la première fois.

Avec le dopage aux éléments de terres rares, une augmentation du paramètre de réseau (**a**) été observée comme indiqué dans le **Tableau 3.2**. Les rayons ioniques de Gd^{3+} (0.94 Å), Sm^{3+} (0.96 Å) et Ho^{3+} (1.041 Å) sont plus grands que l'ion Fe^{3+} (0.67 Å). Ceci explique l'augmentation du paramètre de maille pour $CoFe_{1.97}Gd_{0.01}Sm_{0.01}Ho_{0.01}O_4$ comparable à $CoFe_2O_4$.

La distribution cationique dans les ferrites spinelles est un problème fondamental pour comprendre les propriétés physiques de ces matériaux (magnétiques, électriques...). Elle dépend de la préférence d'un cation pour l'un ou l'autre site (octaédrique (B) et tétraédrique (A)), influencée par divers paramètres tels que le rayon ionique des cations, les méthodes de préparation, les conditions de traitement thermique, l'énergie de stabilisation dans le champ cristallin et la configuration électronique.

Il a été rapporté dans la littérature que la ferrite de cobalt massive a une structure spinelle inverse, mais à l'échelle nanométrique une structure mixte a été observée [148]. Dans ce travail. Les distributions de cations sont estimées sur les bases suivantes, (i) les ions substitués avec de grands rayons ioniques Sm^{3+} , Gd^{3+} et Ho^{3+} ont tendance à occuper les sites B. (ii) Les ions Fe^{3+} et Co^{2+} sont redistribués dans la ferrite de cobalt dopée Sm^{3+} , Gd^{3+} et Ho^{3+} et occupent les sites tétraédriques et octaédriques. (iii) Le nombre de cations au site A est 1 et au site B est 2. La distribution des ions métalliques dans $CoFe_2O_4$ est donnée comme $[Co_{1-\delta}Fe_{\delta}]^A [Co_{\delta}Fe_{2-\delta}]^B O_4$ et $CoFe_{1.97}Sm_{0.01}Gd_{0.01}Ho_{0.01}O_4$ est donnée comme $[Co_{1-\delta}Fe_{\delta}]^A [Co_{\delta}Fe_{1.97-\delta}Sm_{0.01}Gd_{0.01}Ho_{0.01}]^B O_4$.

Dans ce travail, la méthode de Bertaut a été utilisée pour estimer la distribution des cations en exploitant les spectres de diffraction des rayons X. Cette méthode est basée sur la comparaison des rapports d'intensité observés des réflexions (2 2 0), (4 0 0) et (4 4 0) avec les rapports d'intensité

calcule car ils sont considérés comme sensibles à la distribution des cations. L'intensité des rayons X pour différents plans (I_{hkl}) pour nos échantillons sont calculée en utilisant la formule suivante [149]:

$$I_{hkl} = |F|_{hkl}^2 PL_p \quad (1)$$

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 :

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

Les différentes combinaisons possibles de cations ont été calculées à l'aide d'un algorithme informatique. Les intensités des différentes combinaisons ont également été calculées et comparées aux intensités expérimentales. En outre, la constante de réseau théorique a été calculée selon l'équation suivante :

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

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 :

$$r_A = (1 - \delta)r_{Co^{2+}} + \delta r_{Fe^{3+}} \quad (4)$$

$$r_B = \frac{1}{2} (\delta r_{Co^{2+}} + (1.97 - \delta)r_{Fe^{3+}} + 0.01(r_{Sm^{3+}} + r_{Gd^{3+}} + r_{Ho^{3+}})) \quad (5)$$

Où $r_{Fe^{3+}}$, $r_{Co^{2+}}$, $r_{Gd^{3+}}$, $r_{Sm^{3+}}$ et $r_{Ho^{3+}}$ sont les rayons des ions Fe^{3+} , Co^{2+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} et Ho^{3+} respectivement.

Tableau 3. 2 Paramètres structuraux et distribution des cations des échantillons

Echantillons	A-Site	B-Site	Paramètre de maille a (Å)	Taille des crystallite D (nm)	r_A	r_B	a_{th}
$CoFe_2O_4$	$[Co_{0.029}Fe_{0.971}]$	$[Co_{0.971}Fe_{1.029}]$	8.367251	37	0.672	0.703	8.461
$CoFe_{1.97}Ho_{0.01}Sm_{0.01}Gd_{0.01}O_4$	$[Co_{0.124}Fe_{0.876}]$	$[Co_{0.876}Fe_{1.094}Sm_{0.01}Gd_{0.01}Ho_{0.01}]$	8.382199	33	0.678	0.705	8.477

Les distributions estimées des cations pour les échantillons sont listées dans **le Tableau 3.2**. Pour l'échantillon sans dopage, on peut observer que les ions Co^{2+} et Fe^{3+} occupent à la fois les sites

tétraédriques et octaédriques avec une petite quantité de Co^{2+} dans le site tétraédrique en raison des particules nanométriques. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats trouvés par Chandramohan et al ($[\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}][\text{Co}_{0.95}\text{Fe}_{1.05}]$) [150] et par Mane et al ($[\text{Co}_{0.04}\text{Fe}_{0.96}][\text{Co}_{0.96}\text{Fe}_{1.04}]$) [151]. Pour l'échantillon dopé, la distribution des cations estimée est $[\text{Co}_{0.124}\text{Fe}_{0.876}][\text{Co}_{0.876}\text{Fe}_{1.094}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Ho}_{0.01}]\text{O}_4$. A partir de cette distribution des cations, on observe que la quantité de Co^{2+} est augmentée sur le site tétraédrique par rapport à l'échantillon non dopé. Ceci est dû à la substitution des cations Fe^{3+} par de petites quantités de cations Gd^{3+} , Sm^{3+} et Ho^{3+} sur le site octaédrique induit un réarrangement cationique entre les sites tétraédrique et octaédrique pour minimiser l'énergie libre du système. Il en résulte un transfert partiel d'ions Co^{2+} du site octaédrique au site tétraédrique, et le même nombre d'ions Fe^{3+} du site octaédrique au site octaédrique pour atténuer la contrainte au niveau du site octaédrique.

Le rayon ionique des sites tétraédriques et octaédriques (r_A et r_B) a été calculé pour tous les échantillons en utilisant l'équation (4) et (5). Il est observé dans **le tableau 3.2** que r_A et r_B augmentent avec le dopage de Gd^{3+} , Sm^{3+} et Ho^{3+} . L'augmentation de r_B est due à l'occupation de plus grands Gd^{3+} (0,94 Å), Sm^{3+} (0,96 Å) et Ho^{3+} (1,041 Å) au site octaédrique B qui ont remplacé les plus petits ions Fe^{3+} (0,67 Å). Le rayon ionique du site tétraédrique est également augmenté en raison d'une augmentation de la quantité de Co^{2+} dans ce site. Les valeurs théoriques du paramètre de réseau (a_{th}) ont été calculées en utilisant l'équation (4). Les variations du paramètre théorique du réseau sont présentées dans **le tableau 3.2**. On constate que la constante de réseau théorique augmente avec le dopage de Gd^{3+} , Sm^{3+} et Ho^{3+} . Cette variation est similaire à celle observée pour le paramètre de réseau déterminé expérimentalement.

La présence de plusieurs éléments cationiques dans la matrice de spinelle a un effet sur le site octaédrique et tétraédrique. Par conséquent, chaque site octaédrique s'étend par un déplacement égal des six ions d'oxygène qui l'entourent, vers et le long de la diagonale du corps du cube, pour former un octaèdre avec un ion B ayant une symétrie cubique. De même, quatre ions d'oxygène entourant un site A sont déplacés de manière à ce que cet oxygène tétraédrique se déplace dans la même mesure que le premier se dilate. Une mesure du déplacement est le paramètre de position de l'oxygène $u(\overline{43}m)$, ce paramètre est calculé par :

$$u(\overline{43}m) = \frac{(r_A + R_O)}{a_{exp}\sqrt{3}} + \frac{1}{4} \quad (6)$$

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

Les valeurs calculées de $u(\overline{43}m)$ sont de 0.3874 et 0.3876 Å pour les échantillons $\text{CoFe}_{1.97}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Ho}_{0.01}\text{O}_4$ et CoFe_2O_4 , respectivement. La diminution du paramètre de position de l'oxygène peut être expliquée par l'occupation du site octaédrique par Gd^{3+} , Sm^{3+} et Ho^{3+} . Par conséquent, la distance B-O^{2-} a augmenté. Il faut noter que le paramètre de position idéal de l'oxygène de la ferrite spinelle est $u(\overline{43}m) = 3/8 = 0.375\text{Å}$, cette valeur est inférieure à celle de notre échantillon non dopé. La valeur plus élevée que nous avons trouvée peut probablement être due à de nombreuses raisons, y compris la méthode de préparation de l'échantillon, les erreurs expérimentales ou de mesure, par exemple la précision de l'intensité observée des rayons X [152].

La taille moyenne des cristallites D de chaque échantillon a été déterminée en utilisant la formule de Debye-Scherrer. La taille des cristallites trouvée est 37 nm et 33 nm pour CoFe_2O_4 et $\text{CoFe}_{1.97}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Ho}_{0.01}\text{O}_4$, respectivement. Il est clair que les tailles des cristallites diminuent après le dopage avec des éléments de terres rares. La diminution de la taille des cristallites peut être expliquée par la faible solubilité des éléments de terres rares dans la matrice de spinelle [81] [153].

3.3.2 Analyse par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

L'analyse IR-TF a été effectuée pour confirmer la formation des sites cristallographique de la structure spinelle. Dans les deux spectres (**Figure 3.4**), il y a deux bandes qui apparaissent dans un nombre d'onde de 400 à 900 cm^{-1} . La bande ν_2 située dans la gamme 400-500 cm^{-1} est le résultat de la formation d'une liaison métal-oxygène dans le site octaédrique. Alors que la bande ν_1 située dans la gamme 600-900 cm^{-1} est due à l'existence d'une liaison métal-oxygène sur le site tétraédrique. Ces deux bandes ont confirmé la formation des deux sites cristallographiques de la structure spinelle. Aucune autre bande n'est détectée, ce qui confirme la formation d'une phase pure.

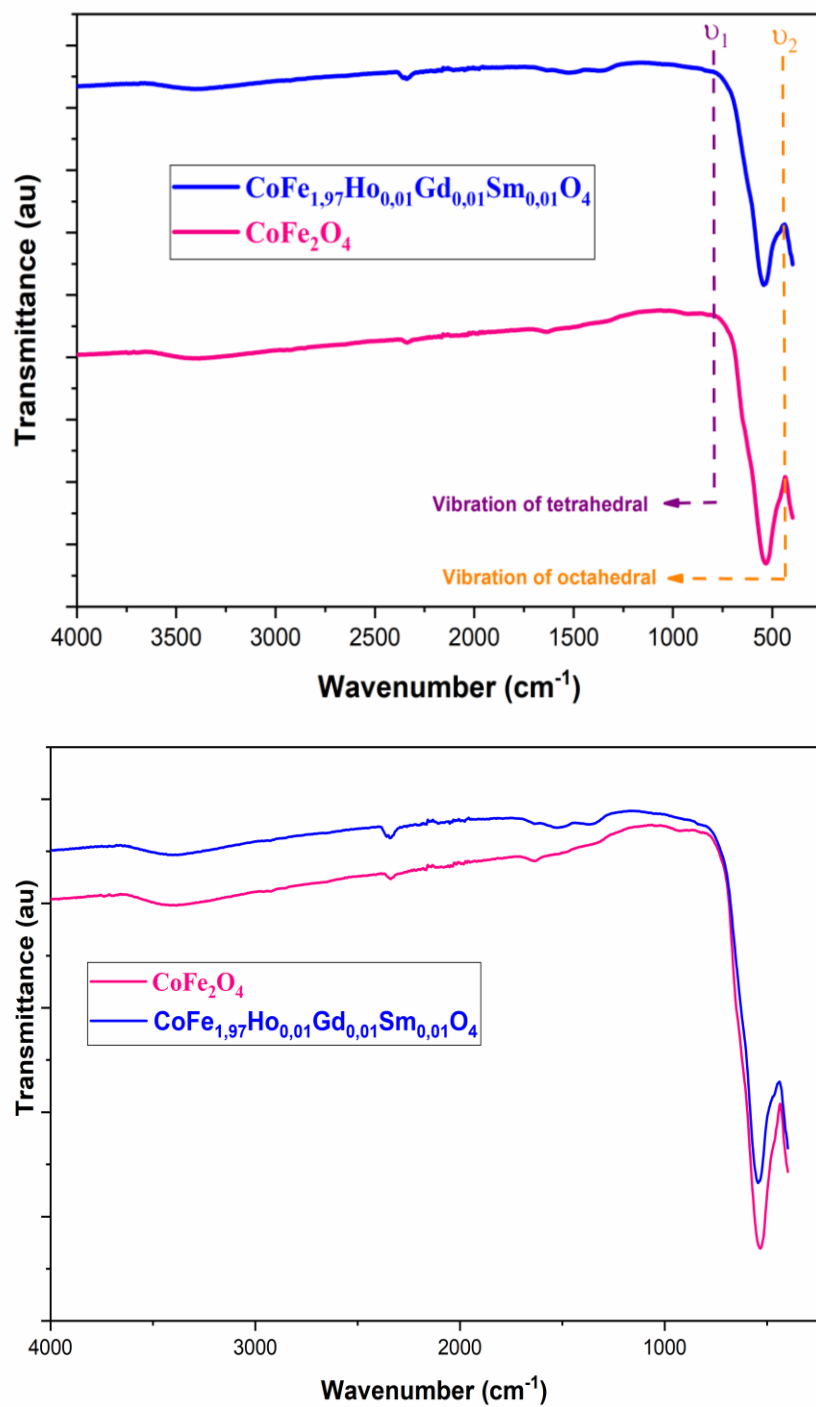


Figure 3. 4 Spectres IR-TF pour les nanoparticules de $\text{CoFe}_{1.97}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Ho}_{0.01}\text{O}_4$ et CoFe_2O_4

3.3.3 Etude morphologique et analyse élémentaire par EDS

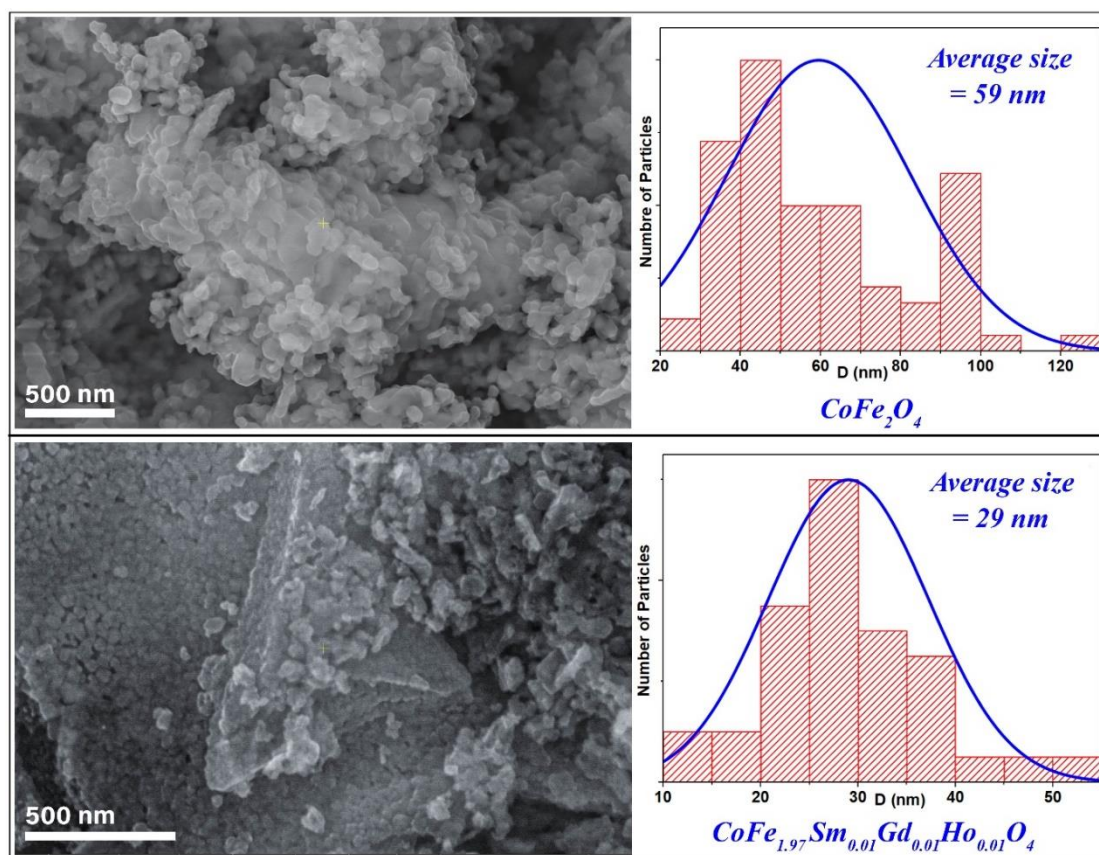


Figure 3. 5 Images MEB et distribution de taille des nanoparticules

La morphologie des nanoparticules des deux échantillons a été étudiée par (MEB). La **Figure 3.5** représente les images représentatives obtenues pour les deux échantillons. Il est évident que les nanoparticules ont une forme quasi-sphérique et agglomérée. De même, les statistiques réalisées à l'aide du logiciel ImageJ ont permis de déterminer la distribution de taille des nanoparticules. Il est clair que les tailles des nanoparticules sont de l'ordre du nanomètre. En outre, une diminution des nanoparticules a été observée après le dopage ce qui est bien en accord avec les résultats obtenus dans la partie DRX.

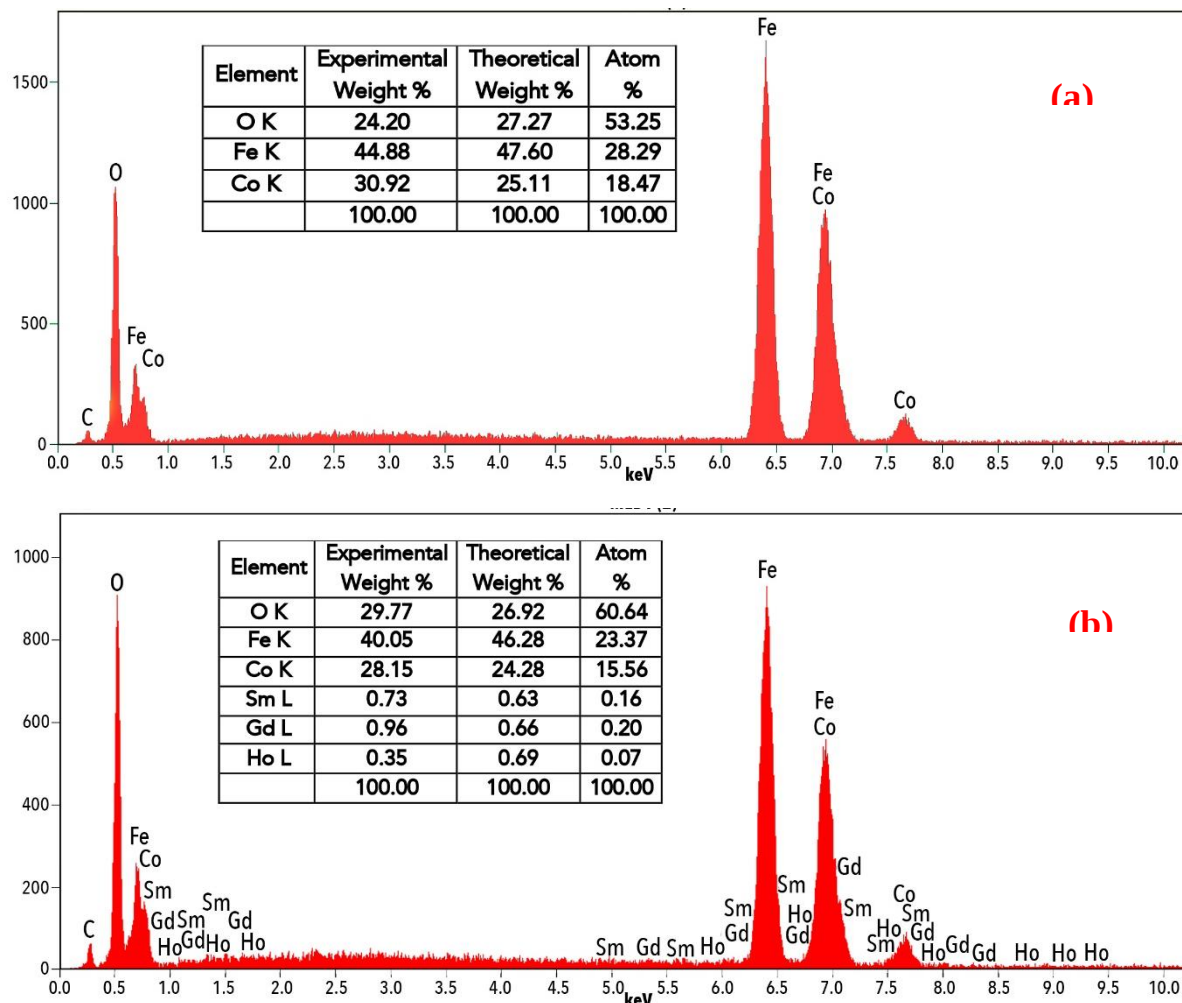


Figure 3. 6 Spectres EDS (a) et (b) pour CoFe_2O_4 et les ferrites de $\text{CoFe}_{1.97}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Ho}_{0.01}\text{O}_4$

L'analyse par spectroscopie EDS a été effectuée (**Figure 3.6**). Afin d'étudier la composition chimique des particules pour l'échantillon. L'analyse révèle la présence de tous les éléments. D'autre part, on peut observer que les pourcentages de masse théoriques sont proches des pourcentages de masse expérimentaux déterminés par (EDS) ce qui confirme une composition chimique homogène de l'échantillon. A noter, que la présence du pic de carbone provient de la membrane de la grille.

3.3.4 Études morphologiques par MET

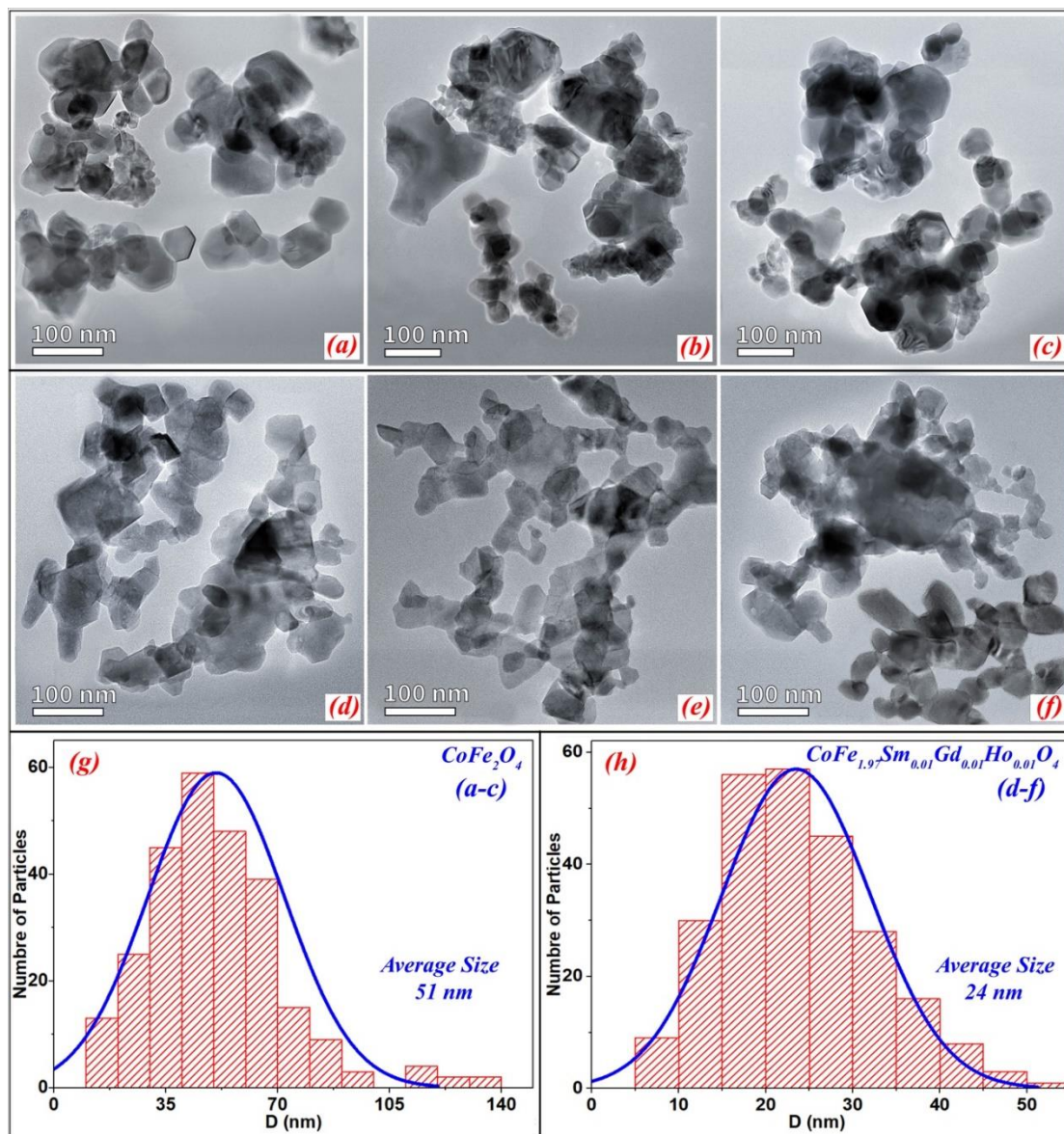


Figure 3. 7 Images MET des nanoparticules de CoFe_2O_4 (a-c), des NPs de $\text{CoFe}_{1.97}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Ho}_{0.01}\text{O}_4$ (d-f) ; et histogrammes de distribution des tailles des NPs (g et h).

Afin de donner une vision plus complète de la taille et de la morphologie des particules, l'étude est suivie par la technique MET. La **Figure 3.7** montre la morphologie et la taille des particules pour CoFe_2O_4 (**Figure 3.7.a-c**) et $\text{CoFe}_{1.97}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Ho}_{0.01}\text{O}_4$ (**Figure 3.7.d-f**). Les images MET confirment que les particules sont de l'ordre du nanomètre, présentent une forme sphérique irrégulière et apparaissent modestement monodispersées avec une certaine agglomération pour les deux échantillons en raison de leur nature magnétique. Cependant, très peu de nanoparticules ont une forme hexagonale, la plupart observée dans les images de CoFe_2O_4 . La distribution des tailles des particules et la taille moyenne a été déterminée à partir des données statistiques générées à l'aide du logiciel

ImageJ, et les deux histogrammes sont présentés dans les (Figure 3.7.g et h). D'après ces résultats statistiques (histogrammes), la distribution des tailles des particules est comprise entre 10-131 nm pour CoFe_2O_4 et 8-52 nm pour $\text{CoFe}_{1.97}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Ho}_{0.01}\text{O}_4$, et la taille moyenne est respectivement de 51 nm et 24 nm. Il a été observé que l'ajout de Sm^{3+} , Gd^{3+} et Ho^{3+} à la structure de ferrite de cobalt diminue la taille des particules synthétisées. Ces études MET étaient en bon accord avec les résultats MEB et les tailles de cristallite pour les échantillons qui ont été calculés à partir de l'analyse XRD. En effet, ces résultats sont en accord avec la littérature, de nombreux paramètres peuvent fortement influencer la taille et la morphologie des particules tels que les conditions expérimentales, la méthode de synthèse et les éléments de dopage [154]–[157]. En effet, la taille des particules de CoFe_2O_4 est contrôlée et affectée par l'ajout d'éléments dopants tels que les terres rares [158]. Dans la littérature, le dopage par Ce^{3+} [157], Nd^{3+} [159], Sm^{3+} et Er^{3+} [160] à la microstructure de base de la ferrite de cobalt réduit la taille des particules synthétisées, ce qui est le cas des particules synthétisées dans ce travail.

3.4 Étude des propriétés magnétiques

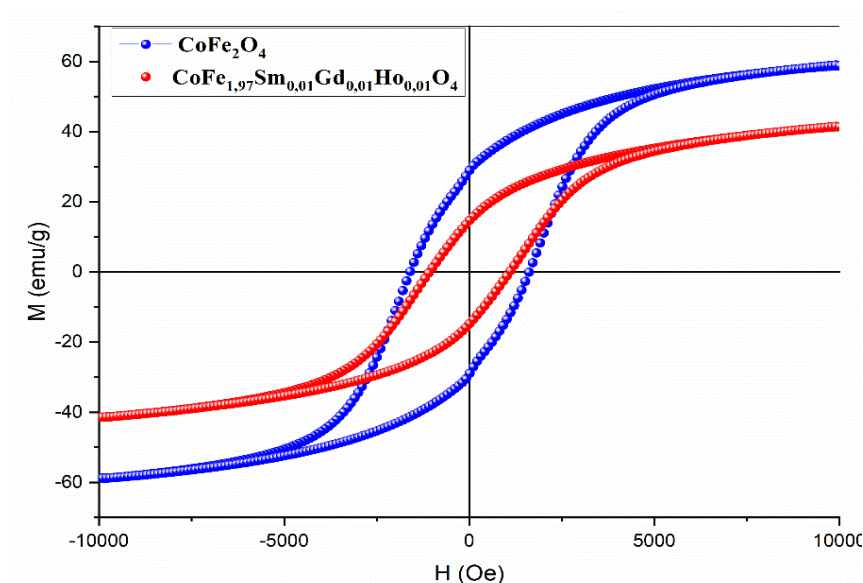


Figure 3. 8 Cycles d'hystérésis pour CoFe_2O_4 et $\text{CoFe}_{1.97}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Ho}_{0.01}\text{O}_4$

Tableau 3. 3 Paramètres magnétiques

	H_c (Oe)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_{cJ} (Oe)	H_{cB} (Oe)	μ_B^{cal}	μ_B^{obs}	θ_{Y-K}	$(BH)_{MAX}$ (MGOe)
$CoFe_2O_4$	1613.20	68.31	28.89	963.29	1613.08	3.116	2.869	16.25	0.47
$CoFe_{1.97}Gd_{0.01}Sm_{0.01}Ho_{0.01}O_4$	1082.68	56.40	14.70	528.81	1075.51	3.523	2.400	30.68	0.13

Pour ajuster les propriétés magnétiques de $CoFe_2O_4$, les ions Fe^{3+} sont dopés par trois ions tétravalents des éléments terres rares, afin de modifier leurs propriétés magnétiques et, par conséquent, de favoriser ces nanoparticules pour des applications nanotechnologiques.

Les mesures magnétiques des échantillons ont été réalisées à température ambiante en utilisant la technique du magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) avec un champ appliqué de 10 kOe. Les boucles d'hystérésis sont présentées dans la **Figure 3.8**. Comme on peut le voir, la variation de l'aimantation avec le champ appliqué présente un large cycle et les boucles d'hystérésis observées ont un comportement caractéristique d'un matériau magnétique dur. La magnétisation de saturation M_s des deux échantillons a été déterminée en utilisant la loi d'approche de saturation[161].

A partir des boucles d'hystérésis, les paramètres magnétiques incluant l'aimantation à saturation (M_s), le champ coercitif (H_c), le produit d'énergie $(BH)_{max}$ et l'aimantation de rémanence (M_r) ont été extraits et sont résumés dans le **tableau 3.3**. Il est observé dans le tableau 3.3 que les propriétés magnétiques diminuent sous l'effet du dopage avec une petite quantité de terres rares, ce qui indique que le multi-dopage a dilué les propriétés magnétiques. Comme on le sait, le dopage par des éléments de terres rares a affecté les propriétés magnétiques. Dans la littérature, il existe deux points de vue opposés. Premièrement, des chercheurs montrent que le dopage par les terres rares augmente la magnétisation de saturation en raison du moment magnétique important des ions de terres rares par rapport aux ions de fer [152], [162]–[166]. Deuxièmement, une autre opinion est que le dopage avec des ions de terres rares dans les ferrites diminue la magnétisation de saturation en raison du fait que les ions de terres rares remplacent les ions de fer dans le site octaédrique, ce qui entraîne une faible interaction $RE^{3+}-Fe^{3+}$ et $RE^{3+}-RE^{3+}$ et par conséquent affecte la réponse magnétique dans les ferrites spinelles [167] [148], [152]. Dans ce travail, nous essayons d'approfondir les raisons de ces deux

opinions opposées et d'expliquer les raisons possibles de la dilution magnétique observée dans nos échantillons dopés.

La valeur d'aimantation à saturation des nanoparticules d'échantillon non dopé est en bon accord avec les valeurs d'aimantation des nanoparticules préparées par la méthode sol-gel [168]–[170] et d'autres méthodes de synthèse trouvées dans la littérature [171]–[173] mais inférieure aux valeurs d'aimantation à saturation du CoFe_2O_4 massif en raison de l'effet nanométrique et de la distribution cationique [174], [175]. Le CoFe_2O_4 massif est cristallisé dans la structure spinelle inverse ; dans ce cas, l'ion Co^{2+} occupe le site tétraédrique (A) et les ions Fe^{3+} occupent le site tétraédrique et octaédrique (B) $[\text{Co}]^{\text{A}}[\text{CoFe}]^{\text{B}}\text{O}_2$. L'occupation totale du site octaédrique par Co^{2+} dans le cas de CoFe_2O_4 massif renforce l'interaction d'échange dans la structure en raison du fort couplage spin-orbite de l'ion Co^{2+} qui donne une magnétisation élevée (80 emu/g) [176]. Dans le cas des nanoparticules et en raison des effets nanométriques, la structure spinelle inverse devient mixte et les ions Co^{2+} et Fe^{3+} sont distribués dans les sites octaédriques et tétraédriques, comme déjà démontré dans la partie DRX. L'immigration de l'ion Co^{2+} vers le site tétraédrique dans l'échantillon non dopé est la raison de la réduction de la magnétisation de saturation de cet échantillon comparable à celle de CoFe_2O_4 (massif) [177]. D'autre part, il a été observé que l'aimantation de saturation de $\text{CoFe}_{1.97}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Ho}_{0.01}\text{O}_4$ est diminuée comparable à l'échantillon non dopé malgré la présence des éléments $\text{Gd}^{3+}(7\mu_B)$, $\text{Sm}^{3+}(0.71 \mu_B)$ and $\text{Ho}^{3+}(10\mu_B)$ ont des moments magnétiques significatifs comparables à ceux de $\text{Fe}^{3+}(5 \mu_B)$. Selon le modèle de champ moléculaire de Néel, la réponse magnétique dans les ferrites spinelles est dominée par les interactions de super-échange entre les ions occupant les sites octaédriques et tétraédriques [178]. En raison de la faible distance entre les sous-réseaux A et B, l'interaction de super-échange A-B prédomine sur les interactions intra-sous-réseau A-A et B-B [179]. Par conséquent, le moment magnétique net est donné par la somme des moments magnétiques des sous-réseaux A et B en utilisant la relation $\mu_B^{\text{cal}} = M_B - M_A$, où M_B et M_A sont les moments magnétiques des sous-réseaux B et A en μ_B . Le moment μ_B^{cal} de notre échantillon a été calculé en utilisant la distribution des cations estimée par DRX. Les résultats sont présentés dans le **tableau 3.3**. Il est clair que le moment calculé est augmenté après le dopage. Selon la distribution cationique estimée, les ions Co^{2+} ($3 \mu_B$) contribuent principalement à la magnétisation du sous-réseau du site octaédrique et une petite quantité dans le site tétraédrique, les ions de terres rares $\text{Gd}^{3+}(7\mu_B)$, $\text{Sm}^{3+}(0.71 \mu_B)$ et $\text{Ho}^{3+}(10 \mu_B)$ contribuent uniquement à la magnétisation du sous-réseau du site octaédrique, tandis que les ions Fe^{3+} ($5 \mu_B$) contribuent à la magnétisation du sous-réseau des sites octaédrique et tétraédrique.

La présence d'ions de terres rares dans les sites octaédriques de la structure spinelle entraînera une diminution de la concentration d'ions Fe^{3+} dans ces sites et aura pour conséquence l'augmentation du moment magnétique net. L'augmentation du moment magnétique net avec la présence d'éléments de terres rares peut être due à l'amélioration des interactions de super-échange. Afin d'avoir une idée des interactions de super-échange dans notre étude, les valeurs des distances et des angles entre les ions ont été calculées en utilisant les formules proposées par Abouzir el al[166]. Les valeurs calculées sont représentées dans les **tableaux 3.4 et 3.5**. A partir de ces valeurs, on peut voir que les distances inter-atomiques sont augmentées après le dopage avec des éléments de terres rares, ce qui signifie que les interactions de super-échange ne sont pas améliorées malgré le moment magnétique net. Ceci est dû au couplage antiferromagnétique entre les ions de terre rare et l'ion Fe^{3+} . Ce couplage est l'une des raisons de la diminution de l'aimantation à saturation de nos échantillons dopés.

Il faut noter que la taille des cristallites de CoFe_2O_4 est de 37 nm et celle de $\text{CoFe}_{1.97}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Ho}_{0.01}\text{O}_4$ de 33 nm. Dans la littérature, il est rapporté que lorsque la taille des cristallites diminue, la magnétisation de saturation diminue, ce qui est attribué à l'effet de surface des nanoparticules magnétiques, en raison de la petite taille des cristallites. Cet effet de surface peut provoquer une couche magnétique morte en raison du désordre de spin de surface ou de l'inclinaison de spin. Pour étudier l'existence de l'inclinaison et du désordre du spin dans notre échantillon, nous avons calculé le moment magnétique expérimental en utilisant l'équation suivante :

$$\mu_B^{\text{obs}} = \frac{M \times M_s}{5585} \quad (8)$$

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

Les valeurs calculées de μ_B^{obs} sont présentées dans le **tableau 3.3**. On constate qu'il existe une différence significative entre les deux valeurs μ_B^{obs} et μ_B^{cal} pour l'échantillon de dope ($|\Delta\mu_B| = 1.12$). La seule explication de cette différence est que certains moments magnétiques inclinés coexistent avec ceux qui sont colinéaires à la surface des nanoparticules [153]. Le modèle de Yofet-Kittel a été utilisé pour déterminer l'angle d'inclinaison. L'angle est déterminé par équation suivante :

$$\mathbf{n}_B = \mathbf{M}_B \cos(\theta_{Y-K}) - \mathbf{M}_A \quad (9)$$

La valeur de l'angle calculé est de $30^\circ,68$ et $16,25$ pour $\text{CoFe}_{1.97}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Ho}_{0.01}\text{O}_4$ et CoFe_2O_4 respectivement. Ceci indique que l'inclinaison du spin est présente dans les deux échantillons mais de manière significative dans l'échantillon dopé. Ainsi, la petite taille des cristallites conduit à un désordre structurel à la surface puisque le désordre de spin est important lorsque le rapport

volume/surface est grand. Tout ceci peut expliquer la diminution de la magnétisation de saturation de notre échantillon dopé.

Tableau 3. 4 Valeurs des distances entre les ions

Paramètres	b(Å)	c(Å)	d(Å)	e(Å)	f(Å)	p(Å)	q(Å)	r(Å)	s(Å)
CoFe ₂ O ₄	2.9582	3.4688	3.6231	5.4346	5.1238	1.9880	1.9912	3.8129	3.6830
CoFe _{1.97} Gd _{0.01} Sm _{0.01} Ho _{0.01} O ₄	2.9635	3.4750	3.6295	5.4443	5.1330	1.9899	1.9977	3.8253	3.6905

Tableau 3. 5 Valeurs des angles entre les ions

Paramètres	$\theta_1(^{\circ})$	$\theta_2(^{\circ})$	$\theta_3(^{\circ})$	$\theta_4(^{\circ})$	$\theta_5(^{\circ})$
CoFe ₂ O ₄	121.3193	136.7599	96.14820	126.6283	69.2622
CoFe _{1.97} Gd _{0.01} Sm _{0.01} Ho _{0.01} O ₄	121.2565	136.5263	96.2557	126.6507	69.1082

La coercivité (Hc) des nanoparticules dépend de manière importante de plusieurs facteurs tels que l'anisotropie magnéto-cristalline, les micro-contraintes, la taille et la forme des nanoparticules [179]. En général, la présence d'ions Co²⁺ dans la matrice de spinelle de CoFe₂O₄ qui ont des champs de ligands à haut spin avec sept électrons dont trois n'apparaissent pas est la raison de la grande anisotropie magnéto-cristalline due au fort couplage spin-orbite de ces ions Co²⁺ dans le site octaédrique [180]. L'anisotropie magnéto-cristalline dans la ferrite est due aux barrières énergétiques des nanoparticules individuelles et la taille des nanoparticules joue un rôle dans la variation de la coercivité (Hc) qui peut être nulle si les tailles sont très petites (2-3nm) à basse température[181]. Il est connu que les éléments de terres rares ont tendance à occuper le site octaédrique en raison de leur grand rayon ionique et ils sont caractérisés par un fort couplage spin-orbite qui favorise la structure asymétrique des nanoparticules[180]. Plusieurs études dans la littérature mentionnent que le dopage avec un seul ion de terre rare augmente la coercivité (Hc). Ceci est dû au fait que les effets de la perturbation du champ cristallin sont faibles dans les éléments de terres rares[182]. Dans notre travail, malgré le dopage avec des éléments de terres rares qui ont une contribution significative dans l'anisotropie magnéto-cristalline (Sm-Gd), une diminution de Hc a été observée. Cette diminution de

Hc peut être expliquée par deux facteurs : le premier est la distribution cationique de l'ion Co^{2+} . Comme déjà montré dans la section d'analyse DRX, le dopage par Sm, Gd et Ho simultanément dans la structure CoFe_2O_4 pousse une quantité d'ion Co^{2+} à émerger vers le site tétraédrique, ce qui diminue la contribution de cet ion dans l'anisotropie magnéto-cristalline puisque cet ion est le principal responsable de l'anisotropie magnéto-cristalline dans la structure CoFe_2O_4 . Le deuxième facteur est la taille des nanoparticules. Dans la structure qui possède un seul pseudo-domaine magnétique, l'effet du mouvement de la paroi du domaine est négligeable, ce qui influence directement les propriétés magnétiques, telles que la coercivité. Selon la littérature, il a été démontré que le comportement de pseudo-domaine magnétique unique est présent dans les nanoparticules de CoFe_2O_4 lorsque sa taille de grain diminue à 70 nm [183], [184]. Dans notre travail et comme observé dans la distribution de la taille des particules dans la section d'analyse par (MET), les tailles des nanoparticules de $\text{CoFe}_{1.97}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Ho}_{0.01}\text{O}_4$ sont entre (8-50 nm) qui sont plus petites que la dimension critique d'un pseudo-domaine unique qui ne contribue pas à l'anisotropie magnétique. En conséquence, la diminution de Hc dans notre échantillon dopé est due à la faible contribution de l'ion Co^{2+} et à l'absence de mouvement de la paroi du domaine magnétique.

Le produit énergétique et les deux paramètres de coercivité ont été directement déterminés à partir des courbes B-H et J-H présentées dans la **Figure 3.9**. Les résultats, présentés dans le **tableau 3.3**, montrent que $(\text{BH})_{\text{max}}$, HcB et HcJ diminuent avec la substitution par les éléments de terres rares, ce qui constitue une dilution des propriétés magnétiques des nanoparticules.

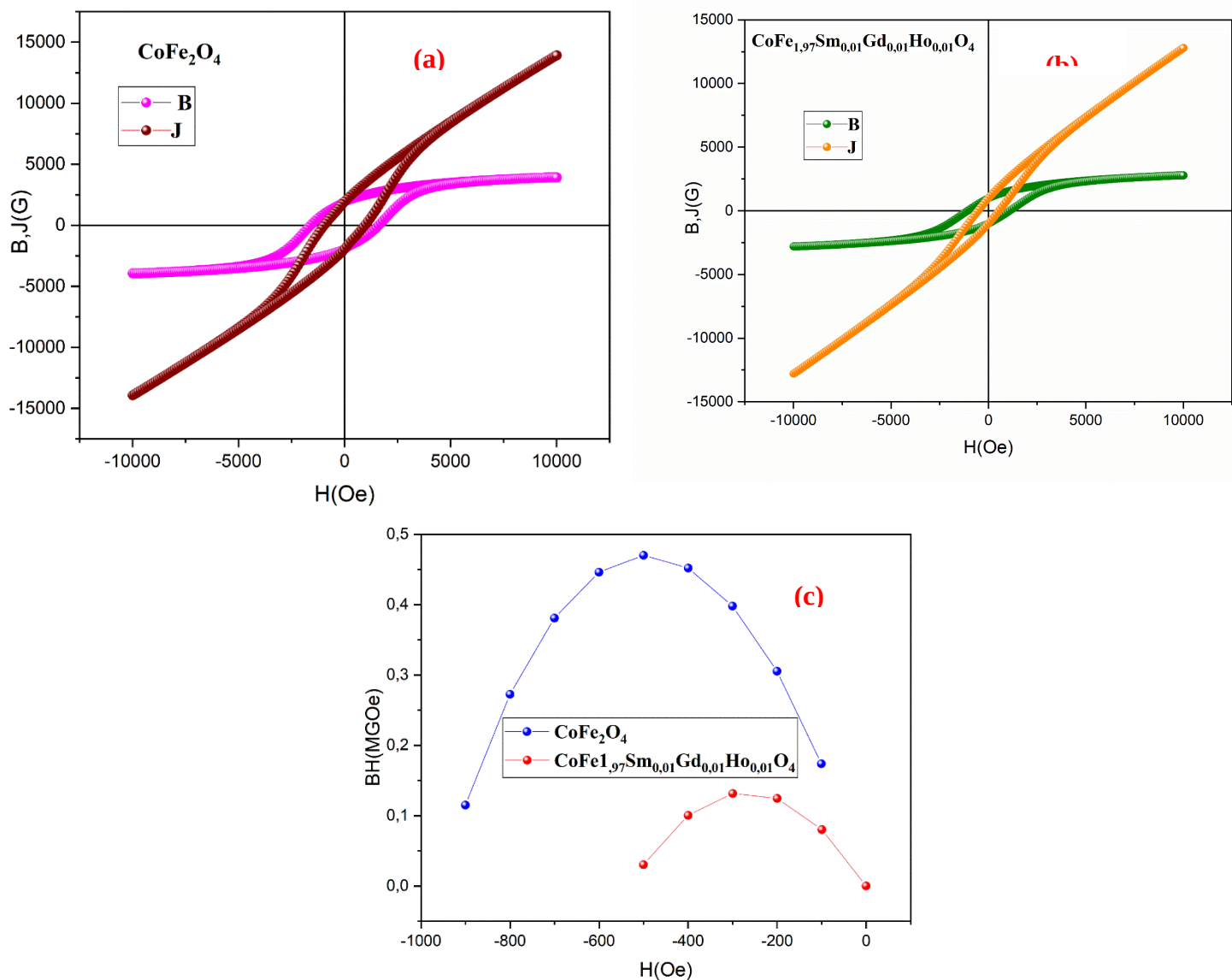


Figure 3. 9 Courbes B-H, J-H et densité d'énergie des échantillons CoFe_2O_4 et $\text{CoFe}_{1.97}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Ho}_{0.01}\text{O}_4$

3.5 Étude de toxicité et de biocompatibilité

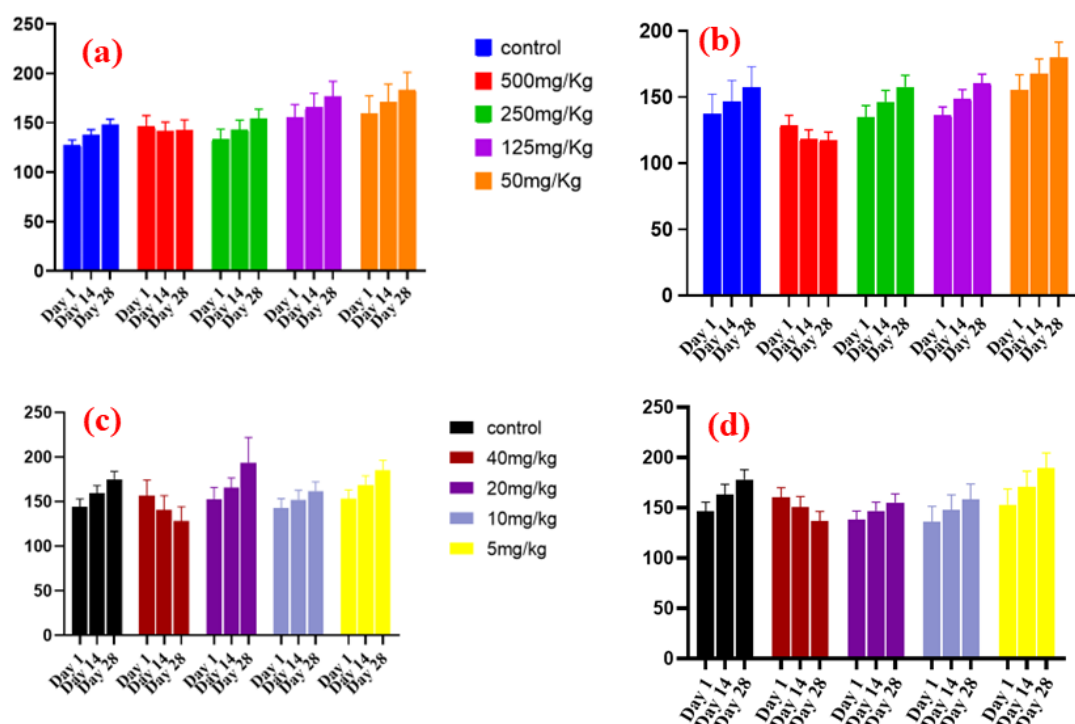


Figure 3. 10 Effet des nanoparticules sur le poids corporel des rats Wistar mâles et femelles après injection intrapéritonéale et administration orale. (a) Poids corporel du mâle (administration orale). (b) Poids corporel de la femelle (administration orale). (c) Poids corporel du mâle (injection intrapéritonéale). (d) poids corporel de la femme (par injection intrapéritonéale).

Tous les animaux traités par injection intrapéritonéale et par gavage oral ont été observés périodiquement pendant les 24 premières heures, puis quotidiennement pendant 28 jours. Les observations effectuées pendant les périodes de traitement n'ont révélé aucun signe de toxicité, aucune mortalité n'a été signalée et aucun changement n'a été observé dans le comportement ou les symptômes de toxicité tels que tremblements, convulsions, salivation, diarrhée, léthargie, sommeil, coma ou mort. De plus, aucun changement dans la consommation de nourriture et d'eau, la peau, la fourrure, les yeux et les systèmes respiratoires par rapport aux rats témoins.

La Figure 3.10 montre les changements de poids corporel moyen chez les rats Wistar mâles et femelles pendant 28 jours, après injection intrapéritonéale et gavage oral. Nos résultats montrent que l'administration par voie orale ou intrapéritonéale de toutes les doses testées n'a pas modifié le poids

corporel des femelles par rapport à leur contrôle respectif ($p > 0,05$). Cependant, une diminution significative du poids corporel a été observée chez les rats mâles entre le 1er et le 28e jour lorsqu'ils ont été administrés par gavage oral à une dose plus élevée de 500 mg/kg. Le poids moyen des rats mâles témoins a augmenté et s'est établi à $146,4 \pm 9,168$, $163,0 \pm 10,25$ et $170,3 \pm 10,16$ aux jours 1, 14 et 28 respectivement. Cependant, le groupe recevant la dose la plus élevée a diminué de façon significative à $160,0 \pm 9,813$, $150,5 \pm 10,72$ et $140,2 \pm 8,352$ par rapport au groupe témoin recevant 500 mg/kg. Le même résultat a été constaté chez les rats mâles lors de l'injection intrapéritonéale d'une dose de 40 mg/kg. Une diminution significative du poids corporel à $156,6 \pm 17,59$, $141,0 \pm 15,82$, et $134,4 \pm 15,86$ aux jours 1, 14 et 28 par rapport au contrôle $144,2 \pm 8,868$, $159,3 \pm 8,786$, et $167,5 \pm 8,697$ a été observé. Ces observations indiquent que l'administration de nanoparticules à différentes doses par gavage et par injection intrapéritonéale n'a pas altéré le processus de croissance des rats femelles et n'a pas induit d'effets toxiques chez les animaux, à l'exception des rats mâles traités par voie orale ou par injection à la dose de 500 mg/kg et 40mg/kg respectivement. Les résultats suggèrent que les rats mâles étaient plus sensibles aux nanoparticules que les rats femelles. Les différences observées dans l'évolution du poids corporel entre les rats wistar mâles et femelles peuvent être expliquées par des différences pharmacocinétiques et pharmacodynamiques liées au sexe, et peuvent conduire à des différences individuelles de toxicité, des facteurs peuvent être impliqués tels que la taille des organes, un pourcentage plus élevé de graisse corporelle, et un taux de filtration glomérulaire plus faible chez les femelles que chez les mâles.

3.5.1 Effet de l'administration de nanoparticules sur les paramètres hématologiques

Après l'administration des doses des nanoparticules à des rats par la voie injection intrapéritonéale et la voie oral, le comportement de tous les rats est resté normal pendant toute la période d'observation, ce qui indique que ces nanoparticules préparées n'ont pas induit de toxicité aiguë chez les rats traités. Des analyses d'hématologie ont été effectuées pour avoir plus des informations sur l'effet des nanoparticules sur les rats. D'après le **tableau 3.6**, pour la voie gavage oral il n'y a pas de différences significatives dans les paramètres hématologiques entre les différents groupes ($P > 0,05$) par rapport au témoin. Sauf dans le cas de la dose de 500 mg/kg qui montre une différence significative à l'exception de deux paramètres MCH et MCHC. Dans le cas de la dose de 500mg/kg chez les rats mâle et femelle l'activité de (WBC), (HCT), (MCV), (MONO), (HGB), (PLT), (NEUT), (LYMPH) et (EO) ($p < 0.05$, $p < 0.05$, $p < 0.05$, $p < 0.05$, $p < 0.01$, $p < 0.01$, $p < 0.01$, $p < 0.01$, et $p < 0.01$, respectivement) montre une augmentation de leurs concentrations et une différence significative par rapport au témoin. La différence significative observée peut s'expliquer par le fait que les nanoparticules de $\text{CoFe}_{1.97}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Ho}_{0.01}\text{O}_4$ administrent par gavage oral provoquent une

inflammation hématologique. Ces résultats suggèrent que le traitement des rats avec des nanoparticules pour une dose inférieure à 500mg/kg pendant une période de 14 et 28 jours n'a pu modifier aucun paramètre hématologique par rapport au témoin.

Pour la voie injection intrapéritonéale une différence significative par rapport au témoin a été observée pour la dose de 40mg/kg chez les rats mâle et femelle pour les paramètres (WBC), (HGB), (HCT) et (MCV) ($p < 0.01$, $p < 0.01$, $p < 0.01$, et $p < 0.01$, respectivement) tandis qu'aucune différence significative n'a été observée pour les autres paramètres et pour différentes doses. Ce qui montre que notre nanoparticule n'a pas eu aucune interférence dans le processus d'érythropoïèse chez le rat pour une dose inférieure à 40 mg/kg. Nos résultats sont accordés avec les autres résultats trouvés dans la littérature confirmant que l'administration des nanoparticules à des rats ne pouvait pas modifier les paramètres hématologiques pour des doses bien définies[185].

Tableau 3. 6 Effets de l'administration orale de nanoparticules sur les paramètres hématologiques chez les rats Wistar femelles et mâles

Administration orale										
Hématologie										
Mâle						Femelle				
	Control	500mg/kg	250mg/kg	125mg/kg	50mg/kg	Control	500mg/kg	250mg/kg	125mg/kg	50mg/kg
WBC (103/ μ l)	8.246	12,22	9,004	8,288	8,306	7,92	10,48	8,754	7,814	7,824
	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$
	0,062	1,016	0,215	0,097	0,114	0,112	0,655	0,124	0,156	0,137
RBC (106/ μ l)	5,678	6,088	5,59	5,714	5,698	4,582	5,866	5,36	4,712	4,682
	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$
	0,390	0,392	0,131	0,325	0,382	0,171	0,275	0,095	0,152	0,187
HGB(g/dl)	15,25	16,8	15,83	15,42	15,31	15,05	15,99	15,25	15,07	15,38
	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$
	0,076	0,734	0,125	0,120	0,088	0,097	0,089	0,237	0,085	0,158
HCT%	46,32	48,89	46,72	46,28	46,47	45,31	47,53	46,63	45,16	45,73
	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$
	0,126	0,090	0,126	0,079	0,145	0,544	0,276	0,315	0,466	0,473
MCV(fl)	55,62	52,5	55,5	55,53	55,58	56,7	54,2	55,19	56,23	56,66
	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$
	0,306	0,747	0,167	0,169	0,280	0,264	0,362	0,196	0,209	0,203
MCH (pg)	17,33	17,62	17,63	17,3	17,42	18,93	18,23	14,09	18,88	18,94
	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$
	0,112	0,247	0,129	0,096	0,133	0,328	0,254	3,186	0,350	0,330
MCHC (%)	31,82	32,15	32,23	32,17	31,64	31,14	32,57	31,72	31,26	31,62

Chapitre 3 Nouveau nanomatériau biocompatible pour Des applications biomédicales : études structurales, magnétiques et biocompatibilité

	± 0,473	± 0,479	± 0,452	± 0,387	± 0,272	± 0,168	± 0,3357	± 0,236	± 0,230	± 0,457
PLT(103/μl)	725,2 ± 8,437	766,2 ± 16,9	728,7 ± 8,876	726,1 ± 7,637	725,2 ± 7,838	749,6 ± 19,19	729,1 ± 7,644	718,9 ± 5,422	744,6 ± 16,96	743 ± 17,47
NRBC (103/μl)	0,184 ± 0,0575	0,132 ± 0,017	0,1 ± 0	0,124 ± 0,008	0,14 ± 0,04	0,146 ± 0,005	0,194 ± 0,059	0,13 ± 0,018	0,144 ± 0,005	0,134 ± 0,0103
NEUT %	23,33 ± 0,075	23,34 ± 0,174	23,35 ± 0,167	23,29 ± 0,134	23,53 ± 0,185	24,6 ± 0,345	24,1 ± 0,266	23,34 ± 0,094	24,4 ± 0,323	24,45 ± 0,355
LYMPH (103/μl)	8,448 ± 0,102	8,54 ± 0,180	8,796 ± 0,209	8,366 ± 0,086	8,356 ± 0,105	8,054 ± 0,257	8,318 ± 0,142	8,266 ± 0,130	8,124 ± 0,108	8,092 ± 0,261
MONO (103/μl)	1,474 ± 0,147	1,264 ± 0,071	1,378 ± 0,110	1,232 ± 0,047	1,514 ± 0,140	1,954 ± 0,257	1,978 ± 0,281	1,414 ± 0,082	1,924 ± 0,195	1,974 ± 0,267
EO (103/μl)	0,546 ± 0,064	0,5 ± 0,055	0,6 ± 0	0,5 ± 0,068	0,556 ± 0,072	0,376 ± 0,032	0,512 ± 0,094	0,576 ± 0,021	0,342 ± 0,030	0,354 ± 0,034
BASO (103/μl)	0,026 ± 0,006	0,026 ± 0,004	0,02 ± 0	0,02 ± 0,005	0,022 ± 0,003	0,024 ± 0,005	0,02 ± 0,004	0,02 ± 0	0,022 ± 0,005	0,024 ± 0,005
 p < 0.05  p < 0.001										
Valeurs exprimées en moyenne ± SD n = 8 animaux/groupe .p < 0,05 par rapport au groupe témoin. Globules blancs (WBC), teneur en globules rouges (RBC), hémoglobine (HGB), hématocrite (HCT), volume corpusculaire moyen (MCV), hémoglobine corpusculaire moyenne (MCH), concentration d'hémoglobine corpusculaire moyenne (MCHC), plaquettes (PLT), largeur de distribution des globules rouges (RDW), largeur de distribution des plaquettes (PDW), volume plaquettaire moyen (MPV), Platelets Larger cells Ratio (P-LCR), Plateletcrit (PCT), Globules rouges nucléés (NRBC) Neutrophiles (NEUT), lymphocytes (LYM), monocyte (MONO), éosinophile (EO), basophile (BASO)										

Tableau 3. 7 Effets de l'administration intrapéritonéale de nanoparticules sur les paramètres hématologiques chez les rats Wistar femelles et mâles.

Administration intrapéritonéale										
Hématologie										
	Mâle					Femelle				
	Control	40 mg/kg	20 mg/kg	10 mg/kg	5 mg/kg	Control	40 mg/kg	20 mg/kg	10 mg/kg	5 mg/kg
WBC (103/ μ l)	8,348 ± 0,068	10,15 ± 0,594	9,092 ± 0,251	8,366 ± 0,110	8,338 ± 0,117	7,364 ± 0,093	10,93 ± 0,9013	8,098 ± 0,464	7,418 ± 0,113	7,486 ± 0,145
RBC (106/ μ l)	5,598 ± 0,2037	6,478 ± 0,402	6,194 ± 0,414	5,576 ± 0,1644	5,524 ± 0,166	4,47 ± 0,116	6,904 ± 0,3145	4,886 ± 0,196	4,522 ± 0,0588	4,33 ± 0,119
HGB(g/dl)	15,47 ± 0,158	19,26 ± 0,914	18,92 ± 0,546	15,37 ± 0,119	15,4 ± 0,109	14,47 ± 0,129	19,33 ± 0,958	16,16 ± 0,762	14,25 ± 0,027	14,32 ± 0,129
HCT(%)	47,48 ± 0,525	51,13 ± 1,381	51,08 ± 1,107	47,25 ± 0,125	47,76 ± 0,493	41,23 ± 0,504	48,45 ± 1,824	42,95 ± 1,047	42,58 ± 0,130	42,48 ± 0,163
MCV(fl)	56,26 ± 0,216	53,63 ± 0,939	52,99 ± 0,884	56,88 ± 0,517	55,9 ± 0,201	57,16 ± 0,560	51,02 ± 1,716	56,84 ± 0,652	57,42 ± 0,105	57,32 ± 0,047
MCH (pg)	18,22 ± 0,285	17,1 ± 0,318	17,81 ± 0,402	17,97 ± 0,323	17,91 ± 0,327	18,56 ± 0,258	18,59 ± 0,265	18,77 ± 0,203	19,33 ± 0,115	18,29 ± 0,0835
MCHC (%)	31,69 ± 0,267	32,2 ± 0,591	31,63 ± 0,371	31,72 ± 0,404	31,45 ± 0,476	31,9 ± 0,297	32,12 ± 0,633	31,94 ± 0,606	32,46 ± 0,144	32,39 ± 0,127
PLT(103/ μ l)	737,2 ± 8,44	956,6 ± 48,74	837,8 ± 23,59	780,8 ± 24,08	735,4 ± 7,633	856,8 ± 15,31	1018 ± 29,43	875,6 ± 25,89	865,5 ± 18,21	826 ± 10,08
NRBC (103/ μ l)	0,104 ± 0,0180	0,1 ± 0,020	0,108 ± 0,015	0,102 ± 0,021	0,072 ± 0,018	0,122 ± 0,012	0,112 ± 0,013	0,102 ± 0,019	0,128 ± 0,019	0,092 ± 0,028
NEUT %	23,24 ± 0,0368	16,82 ± 1,636	23,38 ± 0,145	23,3 ± 0,059	23,29 ± 0,182	24,82 ± 0,229	20,71 ± 0,661	24,97 ± 0,3597	24,93 ± 0,328	25,26 ± 0,095
LYMPH (103/ μ l)	9,324 ± 0,438	12,15 ± 0,578	8,842 ± 0,475	8 ± 0,196	9,228 ± 0,426	8,294 ± 0,220	9,442 ± 0,565	7,578 ± 0,190	7,862 ± 0,242	7,412 ± 0,171
MONO (103/ μ l)	2,366 ± 0,205	3,708 ± 0,464	2,032 ± 0,269	2,34 ± 0,193	2,21 ± 0,187	2,822 ± 0,438	3,89 ± 0,468	2,818 ± 0,308	2,714 ± 0,466	2,424 ± 0,126
EO (103/ μ l)	0,634 ± 0,0305	3,754 ± 0,745	0,452 ± 0,077	0,668 ± 0,034	0,482 ± 0,088	0,486 ± 0,039	3,5 ± 0,357	0,394 ± 0,06	0,51 ± 0,041	0,48 ± 0,033
BASO (103/ μ l)	0,05 ± 0,01	0,066 ± 0,005	0,04 ± 0,012	0,042 ± 0,008	0,482 ± 0,088	0,058 ± 0,0106	0,048 ± 0,010	0,058 ± 0,009	0,06 ± 0,007	0,042 ± 0,010
p < 0.05 p < 0.001										
Valeurs exprimées en moyenne ± SD n = 8 animaux/groupe .p < 0,05 par rapport au groupe témoin. Globules blancs (WBC), teneur en globules rouges (RBC), hémoglobine (HGB), hématocrite (HCT), volume corpusculaire moyen (MCV), hémoglobine corpusculaire moyenne (MCH), concentration d'hémoglobine corpusculaire moyenne (MCHC), plaquettes (PLT), largeur de distribution des globules rouges (RDW), largeur de distribution des plaquettes (PDW), volume plaquettaire moyen (MPV), Platelets Larger cells Ratio (P-LCR), Plateletcrit (PCT), Globules rouges nucléés (NRBC) Neutrophiles (NEUT), lymphocytes (LYM), monocyte (MONO), éosinophile (EO), basophile (BASO)										

3.5.2 Effets de l'administration de nanoparticules sur les paramètres biochimiques

Les effets de l'administration de nanoparticules par les deux voies injection intrapéritonéale et la voie oral sur les paramètres biochimique a été effectués. Les résultats sont présents dans les tableaux 3.8 et 3.9 . Il est clair que l'administration des nanoparticules par la voie orale n'a pas affecté les paramètres biochimiques et une différence significative n'est pas observé ($P > 0,05$) soit chez les rats femelle ou male pour les différentes doses par rapport au témoin. Par contre, pour la voie injection intrapéritonéale chez les rats male une différence significative a été observé pour les paramètres biochimiques ($P < 0.01$). On a observé une augmentation significative des taux sérique de AST, ALT et PAL ($P < 0.01$) et une augmentation de concentration de TRIG ($P < 0.01$) pour la dose de 40 mg/kg par rapport au témoin et dans le cas de la dose 20 mg/kg une différence significative a été observé au taux sérique de AST ($P < 0.01$) par rapport au témoin. Tandis que, chez les rats femelles une différence significative a été observé pour les ALT, CREA et PAL ($P < 0.01$) par rapport au témoin pour les deux doses 40mg/kg et 20mg/kg. Le changement significatif observe dans les taux sérique ALS et AST est généralement dus à la libération de cette enzyme dans le sang par des cellules hépatiques endommagées [186]. En plus, l'augmentation des activités des enzymes observe dans le sérum des rats males est causée par la perte de l'intégrité de la membrane cellulaire dans le tissu hépatique [187]. Il faut note que l'injections intrapéritonéales répétées peuvent entraîner une augmentation de l'accumulation cytoplasmique et des lésions hépatiques subséquentes [188]. D'autre part, l'augmentation des concentrations de PAL et TRIG est un indicateur des maladies du foie et les reins en cas d'intoxication. En ce qui concerne le CREA, elle est normalement produite à un taux constant en fonction de la masse corporelle. Le dosage de la créatinine dans le sérum ou le plasma est le test le plus communément pratiqué pour évaluer la fonction rénale. Les dosages de créatinine servent dans le diagnostic et le traitement des maladies rénales et s'avèrent également utiles dans l'évaluation de la fonction glomérulaire du rein. Comme la créatinine n'est augmentée dans le sang que lors de lésions des néphrons. La clairance de la créatinine, mesurée partir de la concentration en créatinine dans l'urine, le sérum ou le plasma et le débit urinaire, constitue un test bien plus sensible donnant une meilleure estimation du taux de filtration glomérulaire [189]. Donc la différence significative observé dans le taux de TRIG est principalement due à un problème rénal causée par les nanoparticules administrées. Les mécanismes de toxicité possibles des nanoparticules de magnétiques pourraient être liés à l'accumulation les nanoparticules dans le foie suite aux doses répétées administrées dans notre étude, ce qui peut conduire à la production de stress oxydatif par la génération d'espèces réactives de l'oxygène [187], [189].

Dans la littérature, plusieurs études ont été effectuées sur l'effet et les toxicités des nanoparticules [187], [189]–[191]. Ces études ont montré qu'il existe plusieurs facteurs impliqués dans la compréhension de l'effet et de la toxicité de ces nanoparticules à savoir les modèles animaux utilisés dans chaque travail (souris ou rats), la voie d'administration (orale ou intrapéritonéale) et les différentes méthodes de synthèse suivies pour obtenir les nanoparticules et leurs tailles [192], [193]. D'autre part, notre résultat est accordé avec les résultats des travaux de la littérature. Rahdar *et al* montrant que l'administrations des doses de 1000 ppm des nanoparticules de Fe₂O₃ augmente l'activité des enzymes ALT, AST et PAL par rapport au témoin. Cependant, aucun changement significatif n'a été détecté dans les groupes traités avec des doses plus faibles de nanoparticules, à savoir 10 et 100 ppm jour1 ($p > 0,05$) [187]. D'autre part. Gaharwar et al ont rapporté un changement significatif dans les paramétrés biochimies des rats après dose par des nanoparticules d'oxyde de fer [194]. En outre, Parisa *et al* montrant étude d'effet des nanoparticules de MnFe₂O₄ administre avec des doses de 500mg/kg et 1000mg/kg pendant 14 et 28 jours n'a pas pu induire de changements significatifs dans CREA et UREA chez les rats traités ($P > 0,05$). Des autres études actuelles indiquent que l'administration de nanoparticules (500 et 1000 mg/kg) à des rats n'a pas induit de lésions rénales, comme le montrent les changements insignifiants des biomarqueurs fonctionnels rénaux [186]. En outre, certains rapports montrent que les taux sériques d'AST et d'ALT pourraient augmenter suite à l'administration de nanoparticules de TiO₂ [195], NiO [196] et ZnO [197] chez les rats qui présentent des lésions hépatiques suite à un tel traitement avec des nanoparticules.

Tableau 3. 8 Effets de l'administration orale de nanoparticules sur les paramètres biochimiques chez les rats Wistar femelles et mâles.

Administration orale										
Analyse du sérum										
	Mâle					Femelle				
	Control	500mg/kg	250mg/kg	125mg/kg	50mg/kg	Control	500mg/kg	250mg/kg	125mg/kg	50mg/kg
ALT (UI/l)	45,07 ± 2,897	53,78 ± 2,769	45,49 ± 2,028	44,84 ± 2,666	44,69 ± 2,503	44,98 ± 2,166	52,06 ± 2,298	44,81 ± 2,083	47,76 ± 2,598	45,62 ± 2,242
AST (UI/l)	240,1 ± 19,88	302,6 ± 15,36	240,3 ± 19,58	240,2 ± 19,23	239,5 ± 19	233 ± 20,22	286,5 ± 31,53	235,6 ± 19,74	255 ± 22,56	234,3 ± 20,04
Chol (g/l)	0,51 ± 0,054	0,526 ± 0,056	0,546 ± 0,064	0,604 ± 0,082	0,516 ± 0,080	0,514 ± 0,076	0,482 ± 0,057	0,516 ± 0,084	0,59 ± 0,103	0,522 ± 0,090
crea(mg/l)	4,134 ± 0,1679	4,31 ± 0,296	4,122 ± 0,169	4,09 ± 0,177	4,196 ± 0,160	4,148 ± 0,178	4,096 ± 0,101	4,266 ± 0,086	4,25 ± 0,033	4,124 ± 0,153

Chapitre 3 Nouveau nanomatériau biocompatible pour Des applications biomédicales : études structurales, magnétiques et biocompatibilité

Glu(g/l)	0,6164 ± 0,021	0,581 ± 0,025	0,617 ± 0,021	0,62 ± 0,021	0,6114 ± 0,024	0,6346 ± 0,029	0,6694 ± 0,007	0,6398 ± 0,013	0,636 ± 0,012	0,6022 ± 0,031
PAL (UI/l)	68,6 ± 2,676	68,94 ± 1,501	68,78 ± 2,557	68,93 ± 2,792	68,49 ± 2,503	70,66 ± 2,091	70,96 ± 0,959	70,51 ± 2,083	71,34 ± 1,514	70,71 ± 2,533
TRIG (g/l)	0,678 ± 0,055	0,672 ± 0,044	0,68 ± 0,054	0,692 ± 0,056	0,652 ± 0,059	0,714 ± 0,041	0,758 ± 0,055	0,768 ± 0,038	0,772 ± 0,043	0,704 ± 0,055
UREA (g/l)	0,3198 ± 0,021	0,364 ± 0,034	0,3262 ± 0,023	0,3188 ± 0,023	0,3228 ± 0,022	0,339 ± 0,022	0,372 ± 0,033	0,3246 ± 0,021	0,3612 ± 0,022	0,325 ± 0,015

Les résultats sont exprimés en moyenne ± SD (mâle/femelle n = 8). Significativement différent du groupe témoin, p < 0,05. Alanine amino transférase (ALT), aspartate transaminase (AST), cholestérol (CHOL), créatinine (CRE), phosphatase alcaline (ALP), triglycérides (TRGL), glucose (Glu) et urée (URE).

Tableau 3. 9 Effets de l'administration intrapéritonéale de nanoparticules sur les paramètres biochimiques chez les rats Wistar femelles et mâles.

Administration intrapéritonéale										
Analyse du sérum										
	Mâle					Femelle				
	Control	40 mg/kg	20 mg/kg	10 mg/kg	5 mg/kg	Control	40 mg/kg	20 mg/kg	10 mg/kg	5 mg/kg
ALT (UI/l)	41,23 ± 0,549	48,69 ± 2,2	45,06 ± 0,425	41,06 ± 0,753	41,16 ± 0,559	41,25 ± 0,269	45,3 ± 0,712	44,06 ± 0,536	40,87 ± 0,150	41,39 ± 0,336
AST (UI/l)	227,6 ± 4,078	303,9 ± 6,137	262,4 ± 12,2	228,6 ± 3,415	227,8 ± 3,877	231,4 ± 4,467	280,3 ± 16,35	289,6 ± 15,42	229,7 ± 3,411	250,5 ± 21,81
Chol (g/l)	0,488 ± 0,0290	0,464 ± 0,025	0,458 ± 0,035	0,458 ± 0,018	0,5 ± 0,027	0,452 ± 0,021	0,428 ± 0,011	0,422 ± 0,008	0,442 ± 0,017	0,444 ± 0,013
crea(mg/l)	4,35 ± 0,117	4,52 ± 0,070	4,252 ± 0,080	4,284 ± 0,074	4,35 ± 0,090	4,171 ± 0,041	4,992 ± 0,131	4,886 ± 0,242	4,206 ± 0,030	4,16 ± 0,024
Glu(g/l)	0,617 ± 0,011	0,556 ± 0,058	0,494 ± 0,047	0,5798 ± 0,028	0,5954 ± 0,010	0,6114 ± 0,002	0,636 ± 0,017	0,642 ± 0,017	0,64 ± 0,007	0,617 ± 0,018
PAL (UI/l)	70,2 ± 1,393	80,91 ± 2,488	75,54 ± 1,293	69,6 ± 1,435	69,4 ± 1,72	74,36 ± 0,400	80,12 ± 0,976	79,24 ± 0,329	74,5 ± 0,197	73,82 ± 0,387
TRIG (g/l)	0,65 ± 0,048	0,48 ± 0,044	0,51 ± 0,007	0,474 ± 0,035	0,622 ± 0,040	0,606 ± 0,004	0,618 ± 0,013	0,618 ± 0,013	0,596 ± 0,006	0,6126 ± 0,004
UREA (g/l)	0,347 ± 0,057	0,349 ± 0,058	0,3314 ± 0,049	0,344 ± 0,085	0,3388 ± 0,060	0,2304 ± 0,007	0,24 ± 0,025	0,2374 ± 0,016	0,227 ± 0,008	0,231 ± 0,018
 p < 0.05 p < 0.001										
Les résultats sont exprimés en moyenne ± SD (mâle/femelle n = 8). Significativement différent du groupe témoin, p < 0,05. Alanine amino transférase (ALT), aspartate transaminase (AST), cholestérol (CHOL), créatinine (CRE), phosphatase alcaline (ALP), triglycérides (TRGL), glucose (Glu) et urée (URE).										

3.5.3 Effets de l'administration de nanoparticules sur le poids des organes

Pour compléter l'études et confirme la biocompatibilité des nanoparticules une analyses de poids des organes a été effectuée. Au vu des données des deux **Tableaux 3.10 et 3.11**, nous constatons que, il n'y avait pas de différence significative ($p > 0,05$) dans le poids absolu des organes ainsi que dans la morphologie (texture et couleur) entre les groupes de contrôle et les groupes de rats mâles et femelles traités par les deux voies d'administration. Sauf dans le cas des rats males administres des doses de 500mg/kg par vois oral une différence significative a été observé ($P < 0.01$).

Tableau 3. 10 Effets de l'administration intrapéritonéale de nanoparticules sur les paramètres biochimiques chez les rats Wistar femelles et mâles.

Administration orale										
Poids des organes										
Mâle						Femelle				
	Control	500mg/kg	250mg/kg	125mg/kg	50mg/kg	Control	500mg/kg	250mg/kg	125mg/kg	50mg/kg
Reins	2,515	2,168	2,267	2,514	2,494	2,158	2,689	2,350	2,420	2,256
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
	0,234	0,057	0,076	0,075	0,160	0,104	0,089	0,063	0,100	0,103
Foie	8,788	8,523	8,343	8,418	8,440	8,240	8,383	6,420	8,430	8,610
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
	0,126	0,226	0,110	0,088	0,220	0,039	0,148	1,978	0,111	0,316
Les données sont exprimées en moyenne ± SEM. ANOVA à sens unique suivie du test de comparaisons multiples de Bonferroni. $p < 0,05$										

Tableau 3. 11 Effets de l'administration intrapéritonéale de nanoparticules sur les paramètres biochimiques chez les rats Wistar femelles et mâles.

Administration intrapéritonéale										
Poids des organes										
Mâle						Femelle				
	Control	40 mg/kg	20 mg/kg	10 mg/kg	5 mg/kg	Control	40 mg/kg	20 mg/kg	10 mg/kg	5 mg/kg
Reins	2,258	2,385	2,390	2,130	2,280	2,452	2,218	2,362	2,267	2,343
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
	0,086	0,102	0,057	0,136	0,170	0,200	0,053	0,118	0,076	0,206
Foie	8,279	8,025	8,195	8,710	8,195	7,879	8,183	6,380	8,316	8,152
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
	0,204	0,159	0,077	0,175	0,121	0,378	0,021	1,966	0,205	0,067
Les données sont exprimées en moyenne ± SEM. ANOVA à sens unique suivie du test de comparaisons multiples de Bonferroni. $p < 0,05$										

3.5.4 Histologie

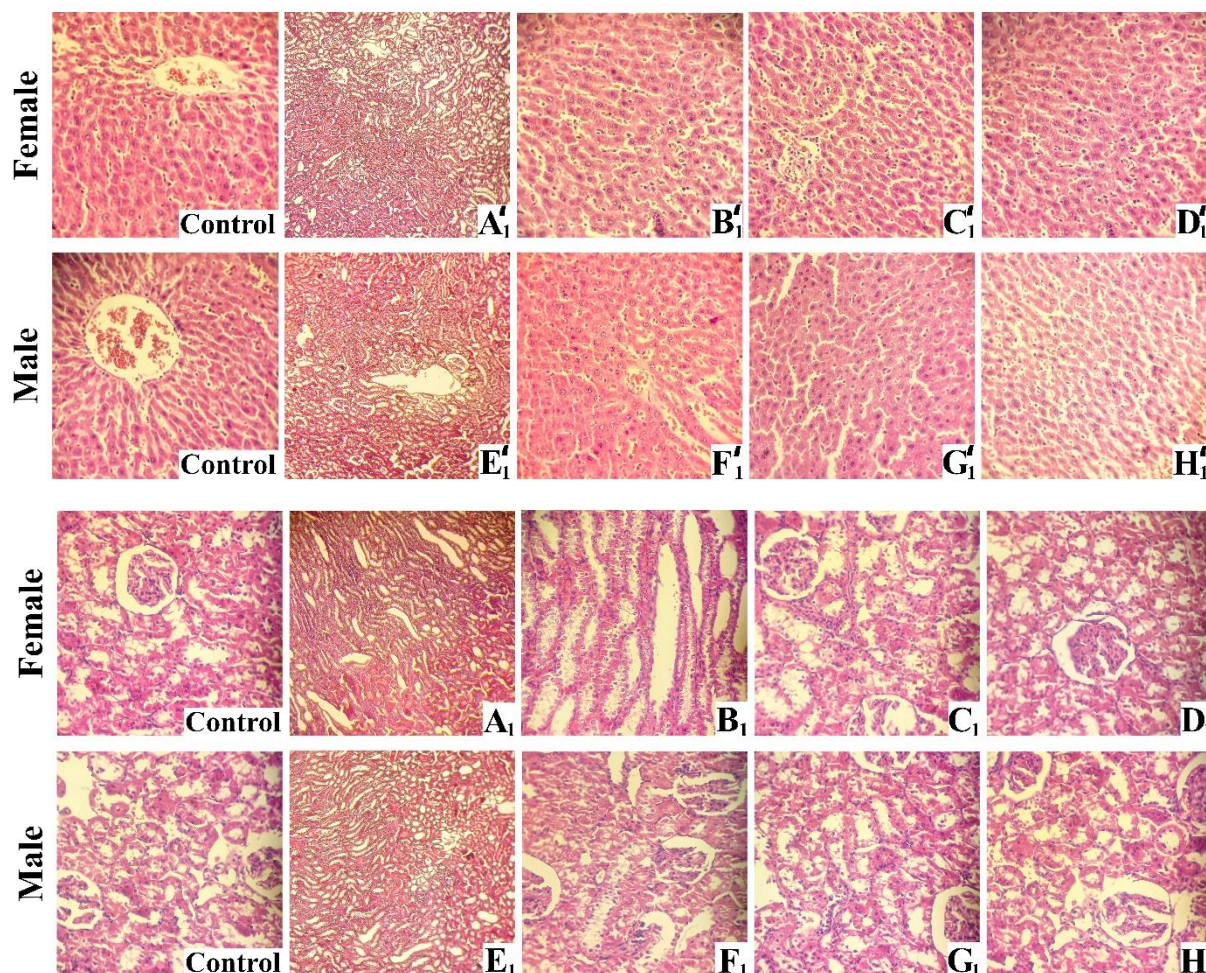


Figure 3. 11 Analyse histopathologique des organes du foie et des reins avec différentes concentrations de nanoparticules administrées par voie orale.(Organes hépatiques des femelles (A₁:500 mg/kg, B₁:250 mg/kg, C₁:125 mg/kg, D₁, :50 mg/kg) (Organes hépatiques des mâles male (E₁:500 mg/kg, F₁:250 mg/kg, G₁:125 mg/kg, H₁, :50 mg/kg). (Organes rénaux de la femme female (A₁:500 mg/kg,B₁:250 mg/kg, C₁:125 mg/kg, D₁ :50 mg/kg). (Organes rénaux du mâle (E₁:500 mg/kg, F₁:250 mg/kg, G₁:125 mg/kg, H₁, :50 mg/kg).

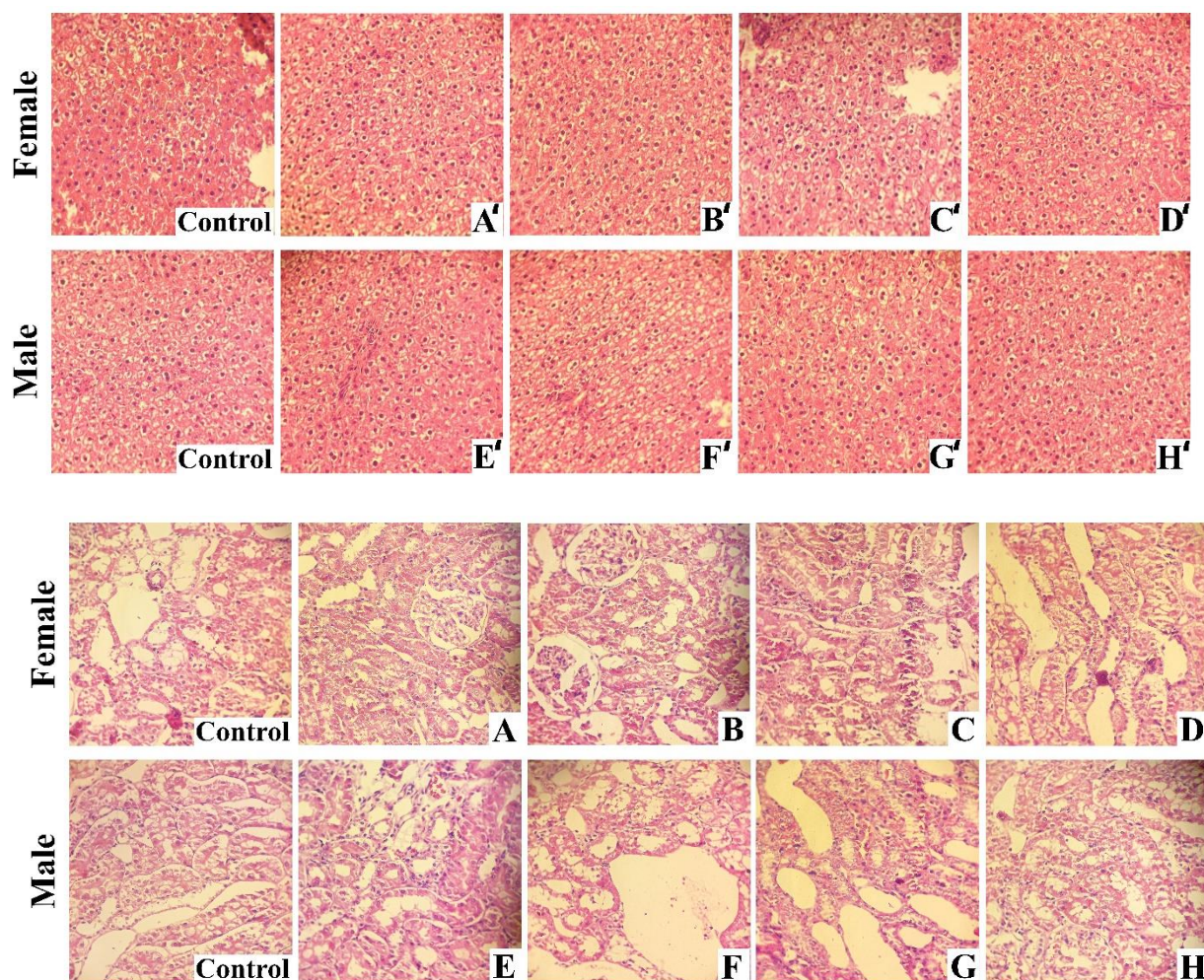


Figure 3. 12 Analyse histopathologique des organes du foie et des reins à différentes concentrations par administration intrapéritonéale de nanoparticules. (Organes hépatiques des (A':40 mg/kg, B':20 mg/kg, C':10 mg/kg, D', :5 mg/kg). (Organes hépatiques des mâles male (E':40 mg/kg, F':20 mg/kg, G':10 mg/kg, H', :5 mg/kg). (Organes rénaux de la femme (A:40 mg/kg,B:20 mg/kg, C:10 mg/kg, D:5 mg/kg). (Organes rénaux de l'homme (E:40 mg/kg, F:20 mg/kg, G:10 mg/kg, H, :5 mg/kg).

Les **Figures 3.11** et **3.12** montrent l'analyse histopathologique des organes du foie et des reins pour les différentes doses testées par l'administration intrapéritonéal et oral de la nanoparticule. L'examen histopathologique du foie et des reins pour les groupes traités par voie orale avec différentes doses de $\text{CoFe}_{1.97}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Ho}_{0.01}\text{O}_4$ pendant 28 jours n'a révélé aucun changement par rapport au groupe témoin ; l'architecture cellulaire (lobulaire et tubulaire) du parenchyme des deux organes a été

préservée dans les deux groupes d'animaux, aucune lésion, nécrose ou changement pathologique n'a été observé, aucune anomalie microscopique n'a été notée lors de l'examen des sections après préparation et coloration à l'hématoxyline-éosine. Le foie et les reins étaient de dimensions normales, semblables à celles des témoins. Les différentes doses de nanoparticules n'ont pas produit de gonflement, d'atrophie ou d'hypertrophie des organes. Ceci suggère qu'il n'y a pas eu de changements préjudiciables et de perturbations morphologiques causés par l'administration de $\text{CoFe}_{1.97}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Ho}_{0.01}\text{O}_4$ pendant 28 jours, aucune altération histopathologique n'a été notée dans le foie et les reins. En résumé, étant donné que le poids des principaux organes (foie et reins) affectés par les toxines n'a montré aucune altération significative liée au traitement, on peut dire que la nanoparticule n'a pas induit d'effet indésirable évident sur les organes vitaux des groupes traités pendant le traitement subchronique de 28 jours. En outre, l'examen histopathologique a montré qu'aucune lésion n'a été observée dans le foie et les reins après le traitement avec la nanoparticule. Par conséquent, ces résultats peuvent indiquer que la nanoparticule n'a aucun effet toxique sur les organes vitaux des rats.

3.5.5 Discussion

Récemment, la structure unique et les propriétés magnétiques des nanoparticules de CoFe_2O_4 en ont fait des nanomatériaux prometteurs pour un large éventail d'applications biologiques telles que les biocapteurs. Dans les applications cliniques telles que le traitement du cancer, l'administration de médicaments et l'imagerie biomédicale, l'efficacité et la fonctionnalité des nanoparticules proposées, mais aussi la sécurité en termes d'absorption cellulaire [133], [198], de cytotoxicité [199], de biodégradation, d'adsorption, de distribution, de métabolisme et d'élimination sont également des préoccupations majeures.

La toxicité *in vivo* des nanoparticules est un autre sujet de préoccupation qui mérite une étude approfondie. Ces dernières années, des nanoparticules ont été synthétisées par des chercheurs, comme les nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4), ferrite de cobalt (CoFe_2O_4), d'oxyde de zinc (ZnO), Oxyde de titane (TiO_2) et d'oxyde de cérium (Ce_2O_3) [189], [200], [201]. Malgré l'avancement de recherche dans ce domaine et le développement des nouveaux nanomatériaux, des études sur la toxicité et les effets secondaires de ces nanomatériaux sont rares. Dans la littérature, les études menées sur les rats de laboratoire relever des effets des fortes doses des nanoparticules d'oxyde métallique sur le foie et les reins. Des études antérieures sur l'administration intrapéritonéale de nanoparticules (Ce_2O_3) a provoqué une augmentation notable des activités des enzymes antioxydantes et provoque une toxicité chez les rats [201]. D'autre part, des chercheurs ont mené une étude sur les nanoparticules de SnFe_2O_4

et leur effet biologique sur les animaux de laboratoire tels que les rats, les souris ou les lapins. Les données biochimiques montrent la possible néphrotoxicité de la forte dose de nanoparticule de SnFe_2O_4 . En plus, la dose élevée de nanoparticules SnFe_2O_4 n'a pas provoqué d'élévation des enzymes hépatiques sériques, alors que l'examen histologique a révélé quelques signes de légères lésions hépatiques. Cela suggère donc que les nanoparticules de SnFe_2O_4 pourraient avoir un potentiel hépatotoxique, en particulier à des doses élevées ou sur le long terme[202]. En outre, les études sur les nanoparticules de CoFe_2O_4 ont été effectuées dans la littérature cette étude montre que les effets des nanoparticules de CoFe_2O_4 injectés dépendent du sexe des rats. Ils ont montré que les souris et les rats femelles présentent une activité phagocytaire des macrophages plus forte que les mâles. Cependant, étant donné qu'un tel effet des nanoparticules injectées n'a été observé que chez les rats femelles, cela peut être dû aux caractéristiques individuelles des animaux sélectionnés. Ils ont montré aussi que la diminution statistiquement significative de l'ALT et de l'AST, ainsi que de la bilirubine dans le sang des rats se situait également dans la fourchette normale pour ce type d'animaux. En outre, la baisse du taux de cholestérol sanguin constatée chez les rats après l'administration de nanoparticules peut être causée par une maladie du foie[203], [204].

Des autres études montrant que la réduction de la viabilité et de la capacité de prolifération des cellules [199], l'accumulation de cellules et la mort cellulaire ont été démontrées à une teneur en cobalt plus élevée [133], [198], [199], ce qui suggère un rôle toxique des ions cobalt dans l'organisme. Ainsi, l'absorption et l'accumulation cellulaire des nanoparticules de CoFe_2O_4 et la viabilité cellulaire sur des cellules de fibroblastes de rats ont été étudiées et les auteurs ont rapporté un comportement dépendant de la concentration avec la réduction des cellules viables à des concentrations plus élevées [133]. Dans une autre étude, Abudayyak et al [134] ont évalué la cytotoxicité des nanoparticules de CoFe_2O_4 sur quatre types cellulaires différents. Les résultats suggèrent un effet cytotoxique dépendant de la concentration, ainsi qu'une réponse aux des nanoparticules dépendant du type de cellule. Ces études suggèrent que la toxicité des nanoparticules de CoFe_2O_4 dépend largement de la concentration, du type de cellule, ainsi que de la voie d'administration ; et l'administration des nanoparticules de CoFe_2O_4 doit être soigneusement conçue pour éviter les effets indésirables.

Il faut de noter qu'il n'existe aucune donnée concernant les effets biologiques et la biocompatibilité des nanoparticules de $\text{CoFe}_{1.97}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Ho}_{0.01}\text{O}_4$ dans la littérature. Les données biochimiques ont montré la possibilité de toxicité néphrotoxicité de la forte dose des nanoparticules administrées par voies injection intrapéritonéale pour la dose supérieure à 20 mg/kg. Comme le montrent les changements significatifs observés dans les taux de (CREA), (ALT), et (AST). Les mécanismes de toxicité de nos nanoparticules pourraient être liés à l'accumulation des nanoparticules dans le foie

suite aux doses répétées administrées dans notre étude, ce qui peut conduire à la production de stress oxydatif par la génération d'espèces réactives de l'oxygène [187]. D'autre part l'examen d'hématologie relevé une inflammation hématologique chez les rats pour les doses supérieures à 500mg/kg administrées par voie oral et pour la dose supérieure à 40mg/kg administrée par voie injection intrapéritonéale. Enfin, une étude histologique de ces organes après l'administration des nanoparticules a été réalisée et n'a montré aucune modification visible de leur structure même en cas d'imprégnation des tissus par les nanoparticules.

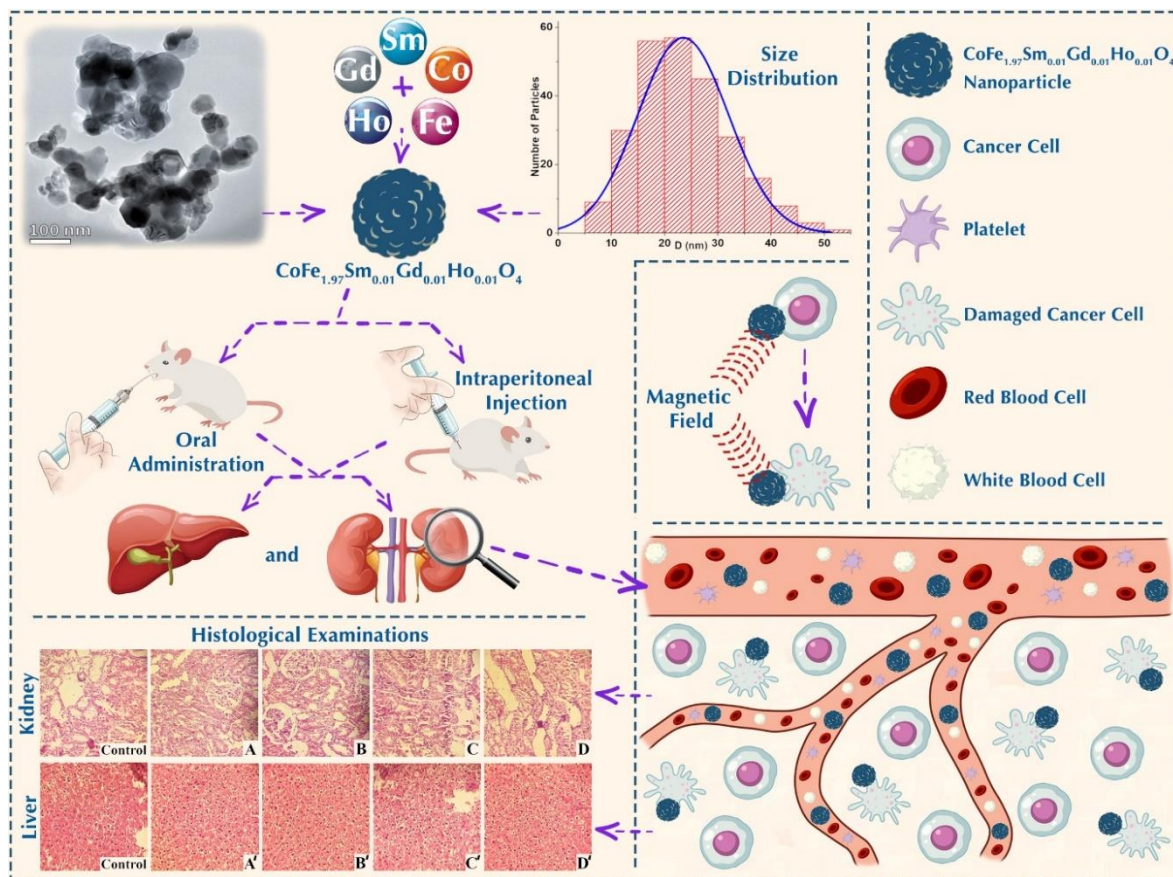


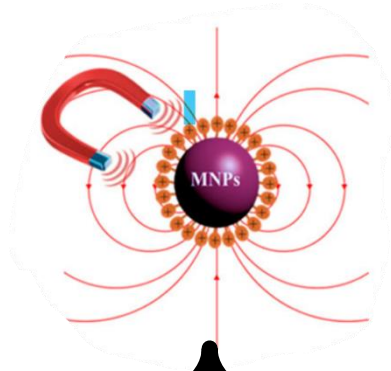
Figure 3. 13 Étapes de l'utilisation de nos nanoparticules biocompatibles dans une application biomédicale

3.6 Conclusion

Les travaux présentes dans ce chapitre ayant comme objectif de préparer des nanoparticules $\text{CoFe}_{(2-x-y-z)}\text{Gd}_x\text{Sm}_y\text{Ho}_z\text{O}_4$ ($x=y=z=0, 0.01$) de forme quasi-sphérique par la méthode d'auto-combustion pour une application biomédicale avec une faible toxicité. Nous pouvons en retenir les conclusions suivants :

- Les résultats de DRX révèlent une phase pure à 500 ° C, ce qui confirme que les nanoparticules $\text{CoFe}_{1.97}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Ho}_{0.01}\text{O}_4$ ont été produites à basse température pour la première fois. L'affinement de Rietveld a confirmé la formation d'une structure spinelle avec le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ avec une augmentation de la constante de réseau par l'effet de dopage par les éléments Sm^{3+} , Gd^{3+} et Ho^{3+} . La taille des cristallites calculée est de l'ordre de 33 nm.
- La distribution cationique estimée confirme la formation d'une structure spinelle mixte due à l'effet nanométrique.
- La cristallisation et la formation des sites cristallographiques de la structure spinelle a été confirmée par spectroscopie IR-TF .
- L'analyse de MEB et la spectroscopie EDS ont confirmé la forme quasi-sphérique des nanoparticules et l'homogénéité de la composition chimique de phase préparé.
- L'analyse de MET confirme que les particules sont de l'ordre du nanomètre, présentent une forme sphérique irrégulière et apparaissent modestement monodispersées de taille moyenne de 24 nm.
- L'analyse des propriétés magnétique de l'échantillon préparé révélé à température ambiante la coercivité, l'aimantation à saturation, le rapport de rémanence et le produit d'énergie magnétique maximal convenant aux applications biomédicales.
- L'étude de biocompatibilité et la toxicité sub-chronique a été mise en évidence chez des rats Wistar par administration orale à des doses de 500, 250, 125 et 50 mg/kg et par injection intrapéritonéale à des doses de 40, 20, 10 et 5 mg/kg. Les résultats n'ont montré aucune modification significative des paramètres hématologiques, du système biochimique sérique, du poids des organes et de l'examen histopathologique ($p > 0,05$) pour les doses inférieures à 250 mg/kg et 40 mg/kg administrées par voie orale ou par injection intrapéritonéale respectivement. Les résultats de l'étude actuelle suggèrent que le traitement avec la nanoparticule pendant 28 jours ne produit aucune toxicité significative chez les rats mâles et femelles pour les deux voies d'utilisation (orale, intrapéritonéale) sauf à haute dose.

Ce travail de recherche de ce chapitre fournit une vue d'ensemble du développement des nanoparticules de ferrite multi dope aux terres rares par la méthode de sol-gel auto-combustion pour déterminer leur biocompatibilité afin de l'appliquer dans des applications biomédicales. Des études futures seront consacrées à l'optimisation ces nanoparticules pour minimiser davantage leur toxicité et leur efficacité de chauffage pour l'appliquer dans le traitement du cancer, en particulier pour l'hyperthermie magnétique.



**Chapitre 4 : Élaboration et caractérisation de nouveau
nanomatériau $\text{SrHo}_x\text{Gd}_y\text{Sm}_z\text{Fe}_{(12-(x+z+y))}\text{O}_{19}$ pour des
applications de le traitement magnétique de l'eau**

4.1 Introduction

L'hexaferrite de strontium ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) restent de loin les matériaux les plus pertinents pour les applications pratiques et constituent actuellement la grande majorité de la production de ferrites dures. Ce sont des matériaux extrêmement intéressants pour d'innombrables applications, en particulier $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ qui a suscité l'intérêt de nombreux chercheurs, en raison de ses nouvelles propriétés magnétiques, et de son utilisation dans une large gamme d'applications. En effet, elle se caractérise par une grande valeur de l'aimantation à saturation, une grande force coercitive, une température de curie élevée, une grande anisotropie magnéto cristalline, une grande résistance à la corrosion et une stabilité chimique. En raison des qualités énumérées précédemment et de son faible coût, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ est considérée comme un candidat favori pour les aimants permanents utilisés pour des applications industrielles respectueuses de l'environnement. Ces propriétés spécifiques de ces nanomatériaux de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ leur confèrent de nouvelles fonctionnalités physiques et chimiques comme le traitement magnétique de l'eau. Les scientifiques s'intéressent davantage aux avantages de l'eau traitée magnétiquement pour garantir la quantité de graines nécessaires à la plantation, réduire la phase de croissance, réduire les maladies des plantes et fournir de l'eau pour l'irrigation. Les études actuelles dans ce domaine se concentrent sur la compréhension de ce phénomène puisque les voies physiques sont efficaces et augmentent l'efficacité par rapport à l'environnement. En outre, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ est également utilisée dans la décontamination des eaux. Depuis plusieurs années une nouvelle méthode de dépollution utilisant des matériaux composites magnétisables est à l'étude. De nombreuses recherches sont faites sur ces matériaux qui combinent à la fois une bonne capacité d'adsorption des polluants et de fortes propriétés magnétiques. En utilisant ces deux caractéristiques, il est possible de capter un polluant présent dans l'eau et de l'extraire, via le matériau magnétique par séparation magnétique.

Pour l'utilisation $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ dans les applications de traitement de l'eau, une rémanence élevée, une coercivité élevée et un grand produit énergétique $(\text{BH})_{\text{max}}$ sont nécessaires. Pour obtenir ces propriétés, une petite taille de grain et une ferrite de haute densité sont obligatoires. L'amélioration des produits énergétiques $(\text{BH})_{\text{max}}$ est plus délicate que l'amélioration de la coercivité. Une ferrite à haute densité avec une distribution uniforme des grains peut améliorer les propriétés magnétiques. Cependant, les chercheurs tentent maintenant d'explorer les propriétés magnétiques en modifiant la stœchiométrie, la pureté chimique et les conditions de traitement du matériau. Les substitutions des cations Sr^{+2} et Fe^{+3} sont le meilleur moyen de trouver des compositions productives pour diverses applications.

Dans ce chapitre nous avons choisi à dope $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ par plusieurs éléments de terre rare à savoir Sm^{3+} , Gd^{3+} et Ho^{3+} simultanément. Le choix de ces éléments est dû à plusieurs raisons : premièrement, il est connu que Sm^{3+} malgré leur moment magnétique faible ($1.75 \mu_B$) il est caractérise par une forte anisotropie magnéto-cristallin à température ambiante cela peut être améiore la coercivité de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Deuxièmement le dopage de Gd^{3+} qui caractérise par une moment magnétique important ($7\mu_B$), cela peut être améiore l'aimantation à saturation d'hexaferrite de strontium. Troisièmement le dopage par Ho^{3+} caractérise par une forte couplage spin-orbite et d'un moment magnétique de ($9\mu_B$), cela peut être améiore les interactions super échange dans le système de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ et par conséquence l'amélioration de la température de curie.

Le premier objectif de ce chapitre est d'abord réalisé la synthèse de nanoparticules $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ par une méthode simple et optimise les conditions expérimentales afin d'obtenir une phase pure. Pour ce faire, des nanoparticules de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ont été synthétisés par la voie sol-gel auto combustion. Le pH et la température de calcination ont été optimise afin de choisir les conditions la plus favorable pour la formation d'hexaferrite pur multi-dopage.

Le second objectif de ce chapitre est l'étude structural, optique et magnétique de ces nanoparticules et de montre la possibilité d'utilisation de ces nanoparticules dans les applications de traitement d'eau.

4.2 Synthèse de nanoparticules d'hexaferrite de strontium multi-dope par Sm^{3+} , Gd^{3+} et Ho^{3+}

4.2.1 Précurseurs utilisés

Tous les produits chimiques et les réactifs utilisés sont de qualité analytique leur liste est fournie dans le tableau 4.1.

Tableau 4. 1 les produits chimiques et les réactifs utilisés pour la synthèse des nanoparticules

Réactifs	Origine	Propriétés
$Sr(NO_3)_2$	Sigma-Aldrich	Pureté $\geq 99.0 \%$
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$		Pureté $\geq 99.0 \%$
$Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$		Pureté $\geq 99.0 \%$
$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$		Pureté $\geq 99.0 \%$
$Ho(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$		Pureté $\geq 99.0 \%$
$C_6H_8O_7$		Pureté $\geq 99.0 \%$
NH_4OH		Concentration 25%

4.2.2 Synthèse de nanoparticules de hexaferrite de strontium ($SrFe_{12}O_{19}$)

4.2.2.1 Mode opératoire

Pour la synthèse des nanoparticules d'hexaferrite, nous avons opté pour une méthode de sol-gel auto combustion. Les quantités appropriées de nitrates ont été dissoutes dans l'eau distillée sous agitation magnétique pendant 30 minutes, puis de l'acide citrique y a été ajouté avec un rapport molaire nitrates/acide citrique de 1:2. Une solution d'ammoniac a été ajoutée goutte à goutte dans la solution pour ajuster les valeurs de pH à 1.5, 4 et 7, tout en agitant à 70°C en continu jusqu'à ce que la solution se transforme en gel. Lorsque la formation du gel a commencé, nous avons chauffé le gel à 150°C jusqu'à la combustion a lieu durant 50 secondes par propagation d'un front de combustion rouge accompagné d'un dégagement de fumée. Ensuite, la poudre a été broyée à l'aide d'un mortier et d'un pilon en agate. Après le broyage, la poudre a été placée pendant une nuit dans une étuve pour la sécher complètement à 100°C. Ensuite, la poudre a été broyée une nouvelle fois. Enfin, la poudre homogénéisée a ensuite été calcinée à 700 °C, 800 °C, 900°C et 1000 °C. Toutes ses étapes sont représentées dans l'organigramme de la **Figure 4.1**.

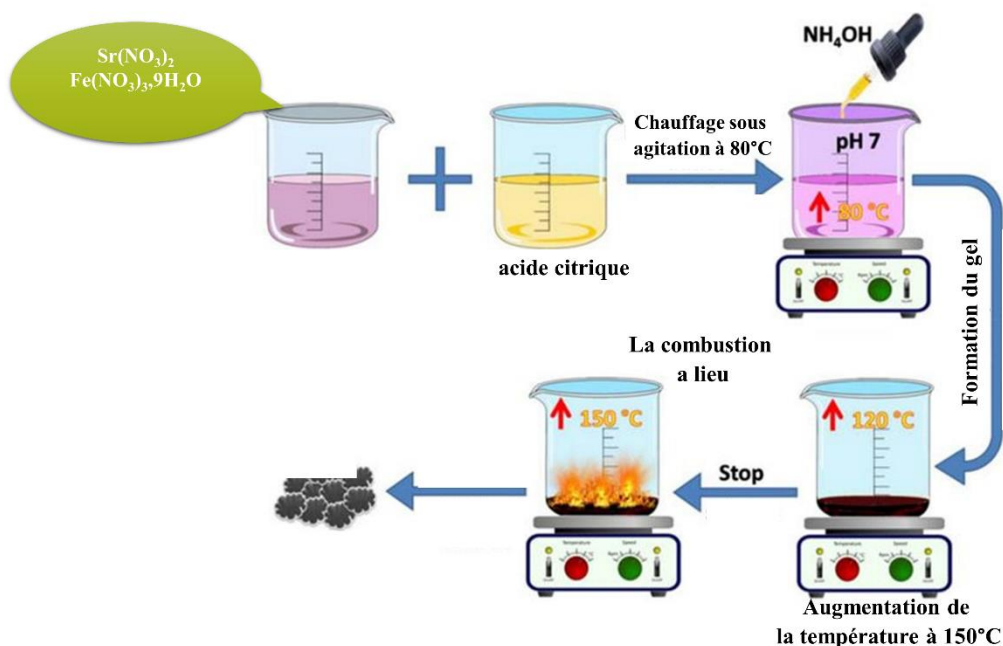


Figure 4. 1 Processus de préparation d'hexaferrite par la voie sol-gel auto combustion

4.3 Propriétés structurales des nanoparticules de $SrFe_{12}O_{19}$ synthétisées

4.3.1 Analyse structurale par diffraction de rayon X

La **Figure 4.2** montre le spectre de diffraction des rayons X (DRX) des échantillons calcinés à températures et pH différentes. Les spectres DRX révèlent une phase pure d'hexaferrite de Strontium de type M qui correspond au numéro de la carte ICDD 96-100-8857 et confirme la formation de structures cristallines. Les pics de diffraction sont principalement indexés à la phase hexaferrite Strontium de type M. De plus, une petite phase secondaire supplémentaire de Fe_2O_3 a été détectée à (pH=1.5 ; $700^\circ C$, $800^\circ C$, $900^\circ C$), (pH=4 ; $700^\circ C$) et (pH=7 ; $700^\circ C$). Les spectres DRX montrent clairement que l'intensité des pics de Fe_2O_3 disparaît à $1000^\circ C$ pour toutes les valeurs de pH. Ceci peut être expliqué par la nucléation, la croissance des grains et une cristallisation complète de l'hexaferrite Strontium de type M. Aucun pic de diffraction d'une phase secondaire n'a été observé à $1000^\circ C$ pour les différentes valeurs de pH dans la limite de la résolution de diffractomètre à rayons X. L'absence de pics supplémentaires liés aux impuretés indique la haute pureté de nos échantillons. Ceci indique que la formation d'hexaferrite Strontium de type M est favorisée par l'augmentation de la température et du pH. Par conséquent, la valeur de température de $1000^\circ C$ et le pH=7 ont été sélectionnés comme conditions optimales de formation d'hexaferrite de Strontium de type M.

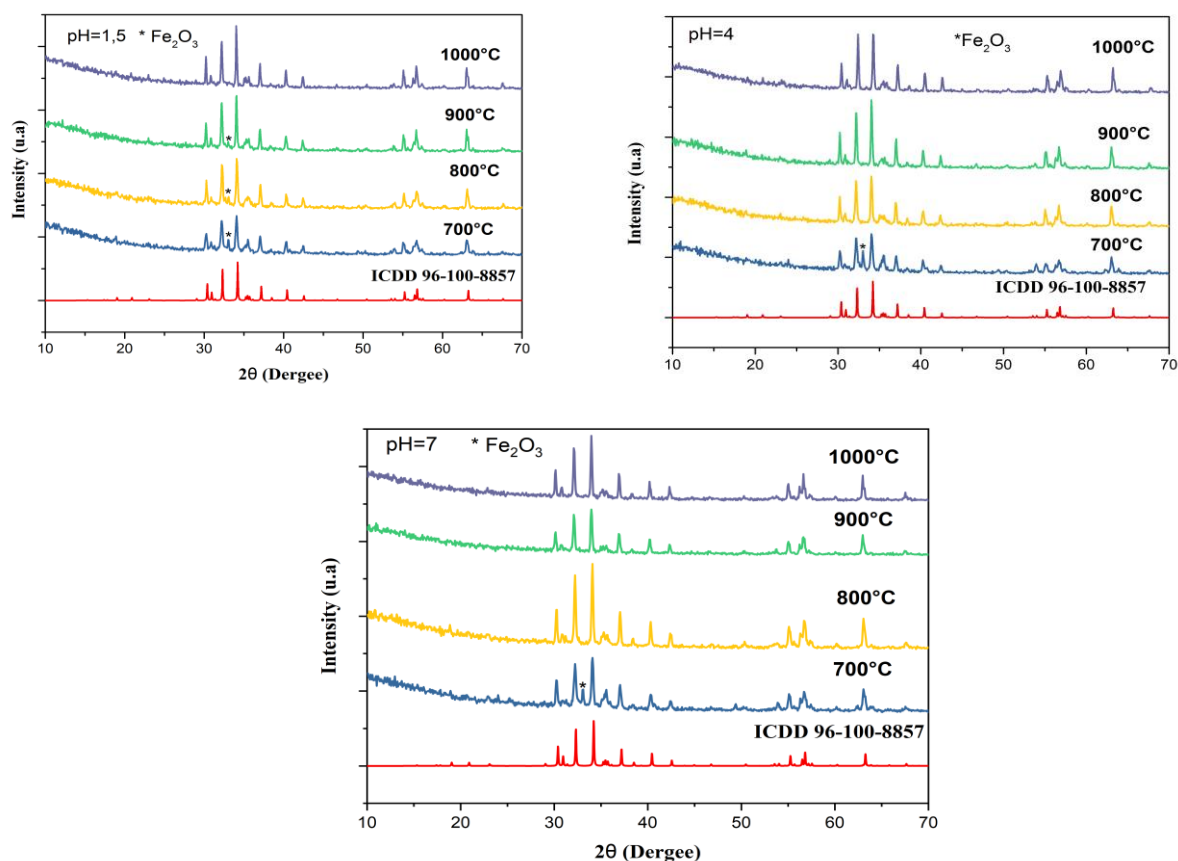


Figure 4. 2 Spectres de diffraction des rayons X indexé des particules de $SrFe_{12}O_{19}$ à différents pH et à différentes températures de calcination.

Tous les spectres DRX de tous les échantillons ont été analysés en utilisant l'affinement de Rietveld à l'aide du logiciel FullProf. Pendant l'affinement, la correction du zéro, le facteur d'échelle, la position atomique, les paramètres du réseau, la largeur des lignes et les paramètres thermiques ont été affinés simultanément. La forme des pics a été décrite par la fonction pseudo-Voigt et le fond a été exprimé par interpolation linéaire entre un ensemble de points de fond sélectionnés. L'ajustement a été jugé en fonction de la qualité de l'ajustement et des faibles valeurs des facteurs fiables χ^2 , comme indiqué dans le **Tableau 4.1**.

L'affinement des spectres DRX de poudre de tous les échantillons de $SrFe_{12}O_{19}$ est représenté dans la **figure 4.3**. Tous les pics des spectres DRX sont indexés à la structure hexagonale de type M avec le groupe espace P63/mmc. Les valeurs des paramètres de réseau raffinés et le volume de maille (v) de tous les échantillons sont donnés dans le tableau 4.2. Les valeurs de la constante de réseau (a) et (c) sont trouvées dans la gamme de (a = 5.86650-5.88079 Å) et (c = 22.998543-23.06573 Å). Ces valeurs sont comparables aux valeurs standard (a=b= 5.8862 Å) (c=23.137 Å)[205] et sont en bon accord avec les valeurs trouvées par Azis et al [206]. Le volume de maille est trouvé dans la gamme

de ($V = 688.9894-690.8272 \text{ \AA}^3$) pour tous les échantillons calcinés. Les valeurs de c/a varient de 3.9188 à 3.9222, ces valeurs sont comparables à la valeur standard (3.980) de la structure hexagonale de type M [207].

Tableau 4. 2 Paramètres structuraux de $SrFe_{12}O_{19}$

	pH	Température de calcination (°C)	a(Å)	c(Å)	Volume de maille (Å ³)	c/a	Taille des cristallites (nm)	Densité (g/cm ³)	χ^2
SrFe ₁₂ O ₁₉	1.5	700	5.880	23.065	690.82	3.922	33	5.104	1.19
		800	5.878	23.058	690.13	3.921	43	5.105	1.29
		900	5.875	23.042	689.08	3.921	54	5.117	1.43
		1000	5.877	23.038	689.02	3.920	62	5.117	1.29
	4	700	5.879	23.057	690.12	3.921	33	5.109	1.38
		800	5.879	23.052	690.13	3.920	42	5.109	1.29
		900	5.878	23.039	689.38	3.919	47	5.115	1.33
		1000	5.883	23.053	690.97	3.918	48	5.103	1.43
	7	700	5.878	23.047	689.57	3.921	35	5.113	1.29
		800	5.877	23.035	688.98	3.919	45	5.117	1.28
		900	5.866	22.998	685.47	3.920	44	5.144	1.33
		1000	5.876	23.035	688.89	3.920	53	5.118	1.29

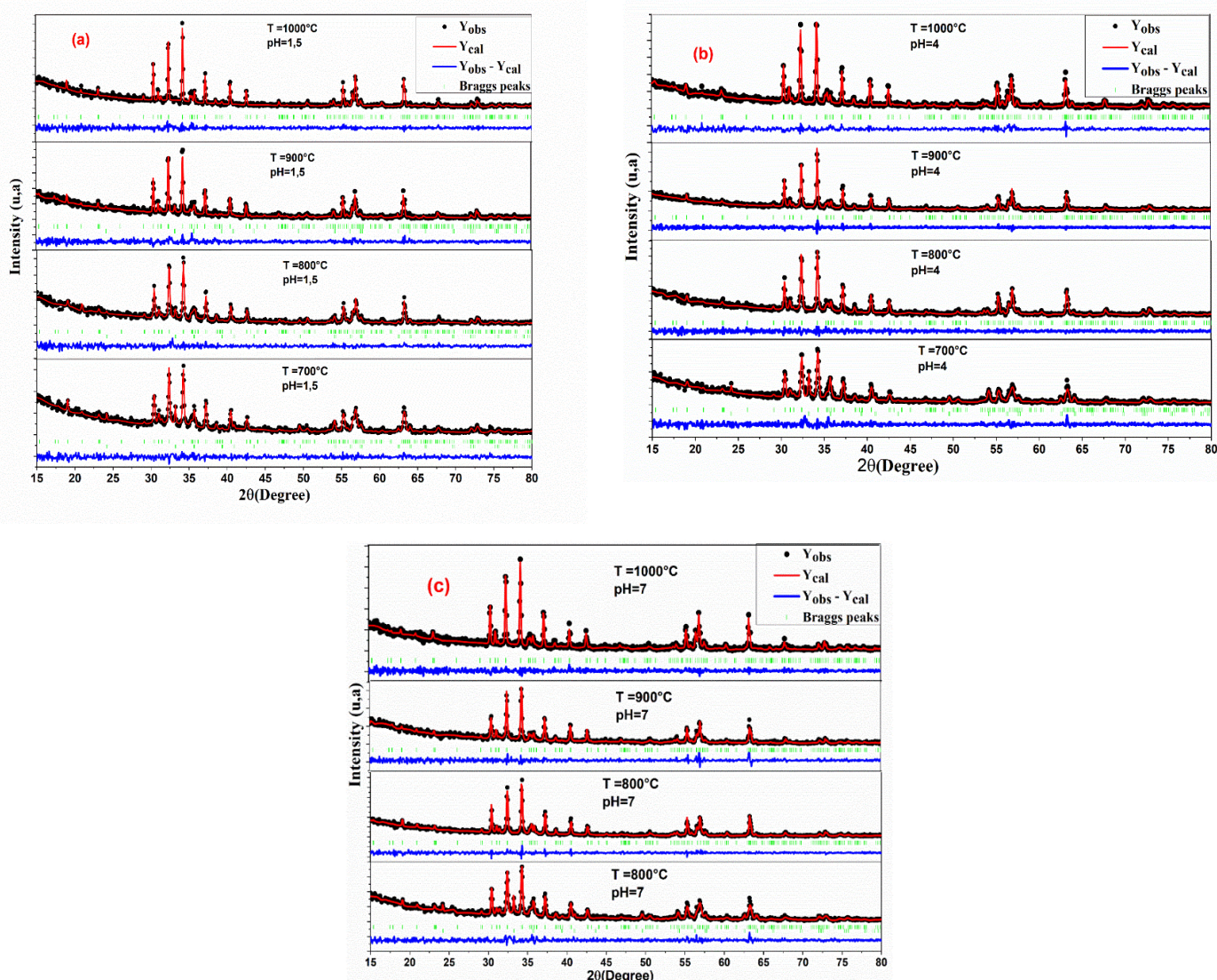


Figure 4. 3 Modèles d'affinement de tous les échantillons de $SrFe_{12}O_{19}$ (a) $pH=1.5$, (b) $pH=4$ et (c) $pH=7$.

4.4 Synthèse des nanoparticules de hexaferrite de strontium dope Sm^{3+} , Gd^{3+} et Ho^{3+}

4.4.1 Mode opératoire

Les nanoparticules d'hexaferrite de strontium dope par Sm^{3+} , Gd^{3+} et Ho^{3+} $SrHo_xGd_ySm_zFe_{(12-(x+z+y))}O_{19}$ ($x=y=z=0.01$) ont été préparées à partir des précurseurs des nitrates en utilisant la voie sol-gel auto combustion en utilisant les conditions optimales que nous avons trouvées dans la section précédente comme le montre l'organigramme de la **Figure 4.4**.

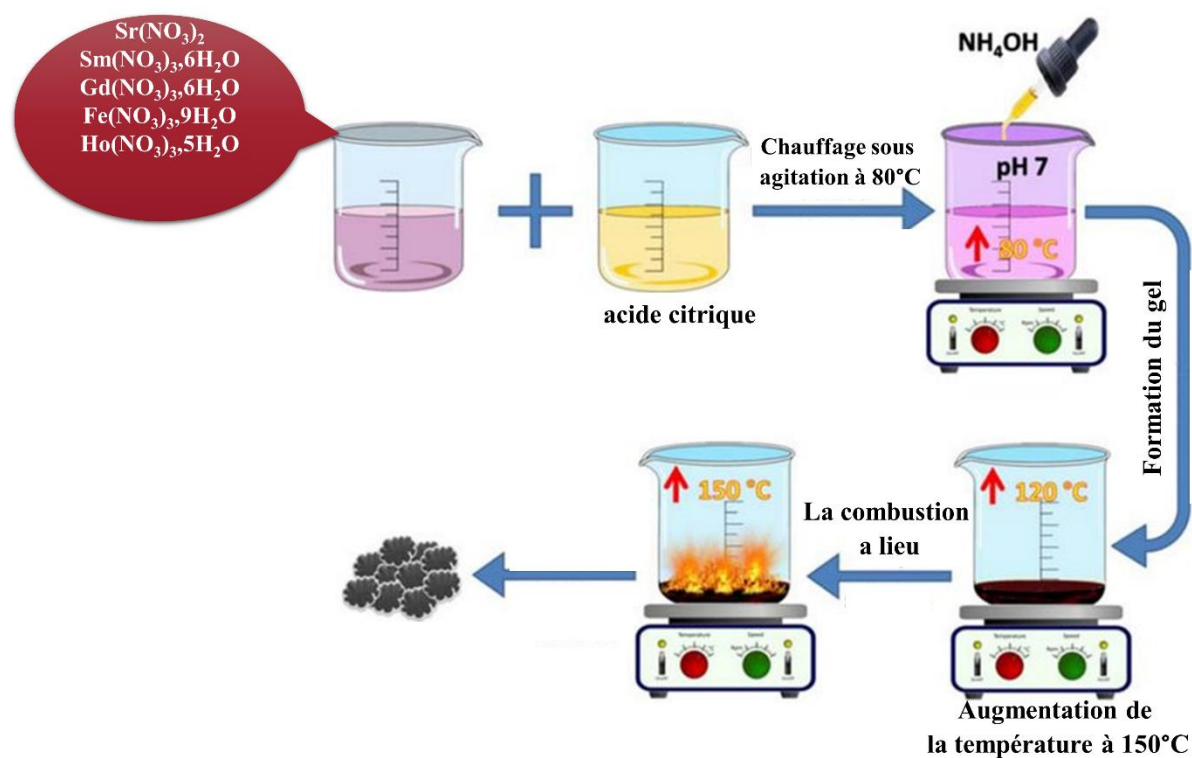


Figure 4. 4 Organigramme de la synthèse des nanopoudres de $SrHo_{0.01}Gd_{0.01}Sm_{0.01}Fe_{11.97}O_{19}$

4.5 Propriétés structurales, optiques et magnétiques des nanoparticules de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ dope Sm^{3+} , Gd^{3+} et Ho^{3+}

4.5.1 Analyse structurale par diffraction de rayon X

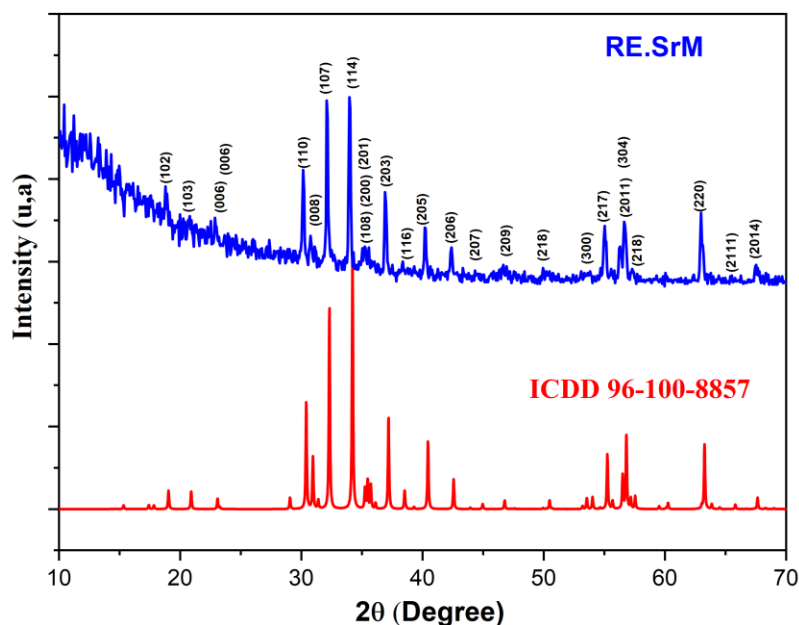


Figure 4. 5 Spectre de diffraction des rayons X indexé de $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$ (RE.SrM)

La **Figure 4.5** montre le spectre DRX des nanoparticules de $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$, calcinées à 1000°C . Les pics principaux d'hexaferrite de Sr de type M étaient à $2\theta=30.40, 31.04, 32.38, 34.24, 37.20, 38.57, 40.48, 42.66, 55.32$ et 63.28 révélant des plans hexagonaux typiques de (110), (008), (107), (114), (203), (116), (205), (206), (214), (220) respectivement. L'identification de phase d'échantillons se fait en comparant les données expérimentales à des données de référence que constituent de la carte ICDD 96-100-8857. Cette étude montre que les raies de diffraction de Bragg sont celles caractéristiques de la phase d'hexaferrite de type M. On observe uniquement l'existence des principaux pics de la structure hexaferrite, il n'y a pas de phases parasites détectables dans la limite de la résolution de diffractomètre à rayons X. Le spectre confirme alors la haute cristallisation de l'échantillon et révèle que les ions Sm^{3+} , Gd^{3+} et Ho^{3+} entrent dans le réseau de l'hexaferrite de type M.

La **Figure 4.6** montre le spectre de DRX de $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$ affiné par la méthode de Rietveld, des pics étroits et bien définis correspondant à l'hexaferrite de Sr de type M sont observés dans l'échantillon, indiquant la formation d'une phase d'hexaferrite de Sr de type M hautement cristalline.

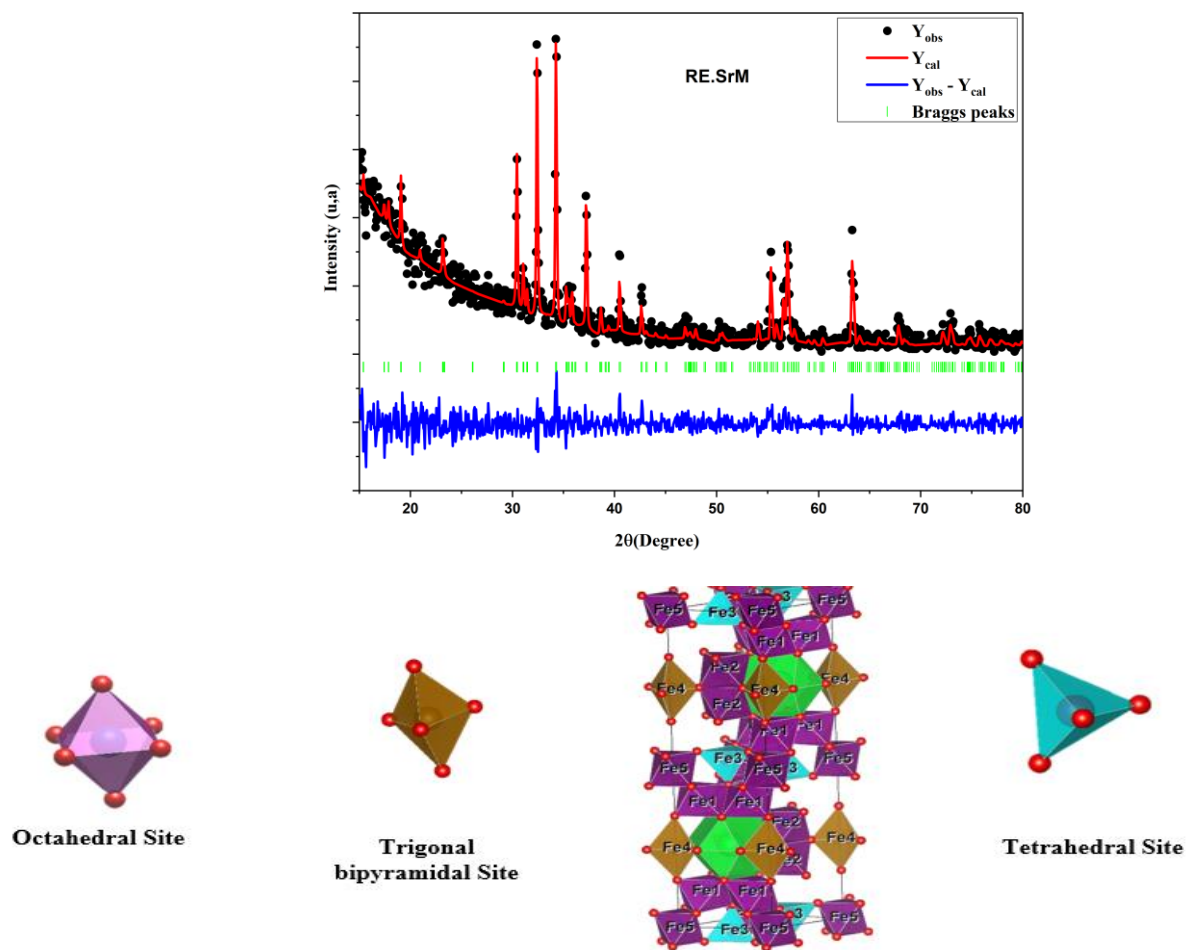


Figure 4. 6 Modèles d'affinement Rietveld de $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$ et schéma de la structure hexaferrite

Tableau 4. 3 Paramètres structuels de l'échantillon $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$ (RE.SrM) et $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (SrM)

	pH	Température de calcination (°C)	a(Å)	c(Å)	Volume de maille (Å ³)	c/a	Taille des cristallites (nm)	Densité (g/cm ³)	χ^2
SrM	7	1000	5.876	23.035	688.89	3.920	53	5.118	1.29
RE.SrM			5.872	23.023	687.84	3.91	49	5.126	1.26

Les paramètres de maille obtenus par l'affinement de Rietveld de $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$ et $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ sont donnés dans le tableau 4.3. Les résultats de tableau 4.3 confirment qu'aucun changement structurel ne se produit dans l'hexaferrite de Sr de type M par dopage avec des ions Sm^{3+} ,

Gd^{3+} et Ho^{3+} . D'autre part, dans le tableau 3, on peut remarquer que le paramètre de réseau (**a**) reste presque constant et que le paramètre (**c**) de $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$ a été diminué par rapport à $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Généralement, l'insertion des éléments qui ont des grands rayons ioniques dans le réseau, peut produit une dilatation dans le réseau. Cependant, le comportement opposé a été observé dans le présent travail. Un tel comportement peut être attribué à de nombreux facteurs ; en particulier, la faible solubilité de la substitution des terres rares dans l'hexaferrite de strontium peut induire la formation de phases secondaires. Mais, dans le cas présent, aucune phase secondaire n'a été observée, donc ce cas à exclure. Autrement, cette caractéristique ne peut être attribuée qu'à l'énergie de liaison et à l'interaction d'échange. En fait, l'introduction de petites quantités de plus grands éléments de terres rares peut induire de fortes interactions entre les atomes voisins, ce qui conduit à une contrainte du réseau cristallin résultant d'une redistribution cationique des ions dans le réseau. Par conséquent, la taille du réseau cristallin se réduit et les paramètres du réseau diminuent, un comportement similaire a été observé dans la littérature [208][95].

La présence d'électrons 4f- avec des électrons 5d- dans les lanthanides conduit à des attractions coulombiennes plus fortes qui forment une forte liaison oxygène-lanthanide (R-O) dans la structure cristalline. Les ions des métaux de transition ne possèdent que des électrons 5d, ils ont donc des liaisons métal-oxygène (M-O) plus faibles dans la structure cristalline. Dans l'hexaferrite dopée terre rare, l'énergie de liaison de l'octaèdre oxygène-lanthanide (RO_6) est plus élevée que l'octaèdre métal-oxygène (MO_6) [209], [210]. Par conséquent, le réseau cristallin de l'hexaferrite de strontium dopé par Gd^{3+} , Sm^{3+} et Ho^{3+} peut se contracter de sorte que les valeurs de a, c et V_{cell} diminuent comme observé.

En outre, un déplacement a été observé dans les coordonnées des positions des atomes d'échantillon $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$ par rapport à l'échantillon non dopé sur les sites (12k) pour Fe^{3+} , ainsi que sur les sites (6h) et (12k) pour O^{2-} , comme le montre le tableau 4. Ces déplacements sont dus aux ions Gd^{3+} , Ho^{3+} et Sm^{3+} qui sont forcés d'occuper des sites octaédriques en raison de leur énergie de site préférée. De plus, la longueur de la liaison Fe-O sur les sites octaédriques et tétraédriques est diminuée par rapport à la longueur moyenne de la liaison sur les sites bipyramidaux. Cela indique que la longueur de la liaison sur les sites est diminuée en raison de l'introduction de petites quantités de terres rares dans le système d'hexaferrite, cette diminution est due à l'amélioration des interactions d'échange. Il faut également noter qu'un changement significatif des angles de liaison est observée dans l'échantillon dopé par rapport à l'échantillon non dopé (Tableau 4.4), les détails de cette variation seront discutés dans la section de discussion magnétique.

Tableau 4. 4 Positions atomiques obtenues par affinement de Rietveld pour l'échantillon $SrFe_{12}O_{19}$ et $SrHo_{0.01}Gd_{0.01}Sm_{0.01}Fe_{11.97}O_{19}$

atome	site	x/a		y/b		z/c	
		srm	re.srm	srm	re.srm	srm	re.srm
sr	2d	0.66667	0.66667	0.33333	0.33333	0.25000	0.25000
fe1	2a	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
fe2	2b	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.25000	0.25000
fe3	4f ₁	0.33333	0.33333	0.66667	0.66667	0.02710	0.02000
fe 4	4f ₂	0.33333	0.33333	0.66667	0.66667	0.30890	0.30770
fe5	12k	0.17200	0.16667	0.34400	0.33333	0.88950	0.89014
o1	4e	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.16500	0.15350
o2	4f	0.33333	0.33333	0.66667	0.66667	0.93500	0.94000
o3	6h	0.18600	0.21198	0.37100	0.42389	0.25000	0.25000
o4	12k	0.16000	0.18650	0.84000	0.81350	0.05600	0.05339
o5	12k	0.48900	1.43274	-0.02200	1.86548	0.15350	0.15000

Tableau 4. 5 Longueurs de liaison (Me-O) et angles de liaison Me1-O-Me2 de $SrFe_{12}O_{19}$ et $SrHo_{0.01}Gd_{0.01}Sm_{0.01}Fe_{11.97}O_{19}$

Site	Type de liaison	Longueur de liaison (Å)	
		SrM	RE.SrM
Fe1 (2a)	Fe1–O4	2.14	2.26
Fe2 (2b)	Fe2–O1	1.93	2.22
	Fe2–O3	1.19	2.17
Fe3 (4f ₁)	Fe3–O2	2.23	1.84
	Fe3–O4	1.84	1.68
Fe4 (4f ₂)	Fe4–O3	2.00	1.80
	Fe4–O5	1.87	1.40
Fe 5(12k)	Fe5–O1	2.16	1.96
	Fe5–O2	1.90	2.04
	Fe5–O4	2.11	2.22
	Fe5–O5	1.97	1.93
	Sr–O3	2.91	2.97
	Fe4–Fe4	2.59	2.66
	Fe5–Fe5	2.83	2.93

Type de liaison	Angles de liaison	
	SrM	RE.SrM
Fe1–O4–Fe3	120.19	119.83
Fe1–O4–Fe5	93.88	85.51
Fe2–O1–Fe5	126.00	120.65
Fe2–O3–Fe4	139.48	132.91
Fe3–O2–Fe5	120.84	124.09
Fe4–O3–Fe4	81.04	94.19
Fe4–O5–Fe5	132.18	138.91
Fe5–O2–Fe5	96.06	91.63
Fe5–O5–Fe5	92.34	87.75

L'effet du pH et de la température de calcination sur la taille des cristallites a été étudié. Les tailles des cristallites des échantillons ont été calculées en utilisant la formule de Debye-Scherrer [211] :

$$D_{XRD} = 0.9\lambda / \beta \cdot \cos \theta \quad (1)$$

Où ;

D : Taille moyenne des cristallites en nm.

λ : Longueur d'onde du rayonnement incident en Å.

β : Largeur à mi-hauteur en (rad),

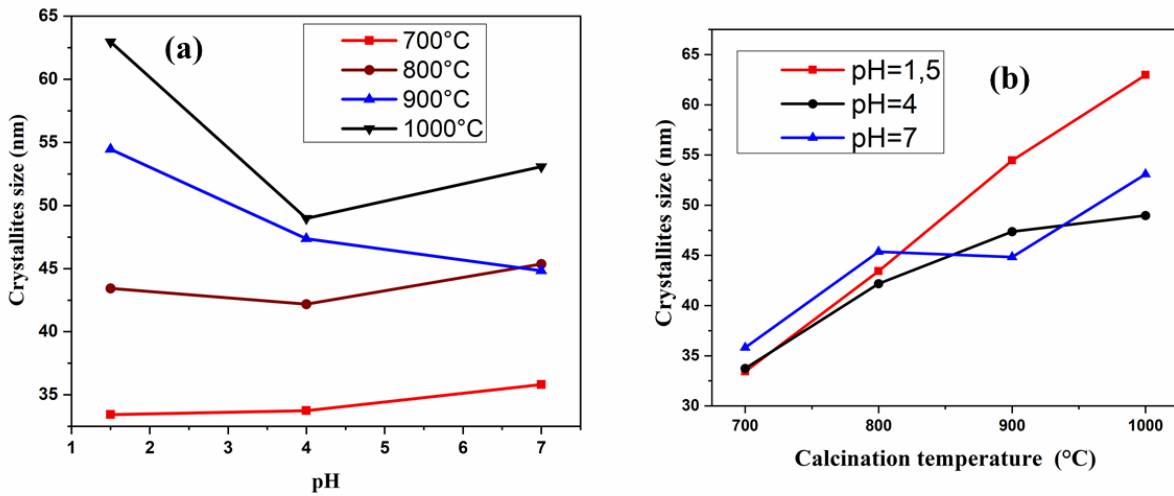


Figure 4. 7 Variation de la taille des cristallites en fonction de la valeur du pH (a) et de la température de calcination (b)

La **Figure 4.7 (b)** montre l'effet de différentes températures de calcination sur la taille cristalline des nanoparticules obtenues pour différentes valeurs de pH. Nous remarquons que l'augmentation des températures de calcination favorise significativement l'agglomération des nanoparticules et la croissance des grains pendant la calcination, ce qui conduit à l'augmentation de la taille de cristallites et à la formation de nanoparticules de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. D'après la **Figure 4.7(a)**, les résultats montrent que lorsque le pH augmente, la taille des cristallites diminue, un comportement similaire a été observé par Wu et al[212].

On constate que la taille des cristallites de $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$ diminue par rapport à celle de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Cette diminution de la taille des cristallites peut être expliquée par la haute énergie de liaison de $\text{Sm}^{3+}-\text{O}^{2-}$, $\text{Gd}^{3+}-\text{O}^{2-}$ et $\text{Ho}^{3+}-\text{O}^{2-}$ en comparaison avec le $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$. Par conséquent, plus d'énergie est requise pour la formation des liaisons des éléments de terres rares dans l'hexaferriite Sr de type M. Cette énergie requise est obtenue aux dépens de la cristallisation et par conséquent

provoque un obstacle à la croissance des cristallites [213]. Ces résultats suggèrent que les Sm^{3+} , Gd^{3+} et Ho^{3+} sont systématiquement entrés dans le réseau d'hexaferrite.

4.5.2 Analyse par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

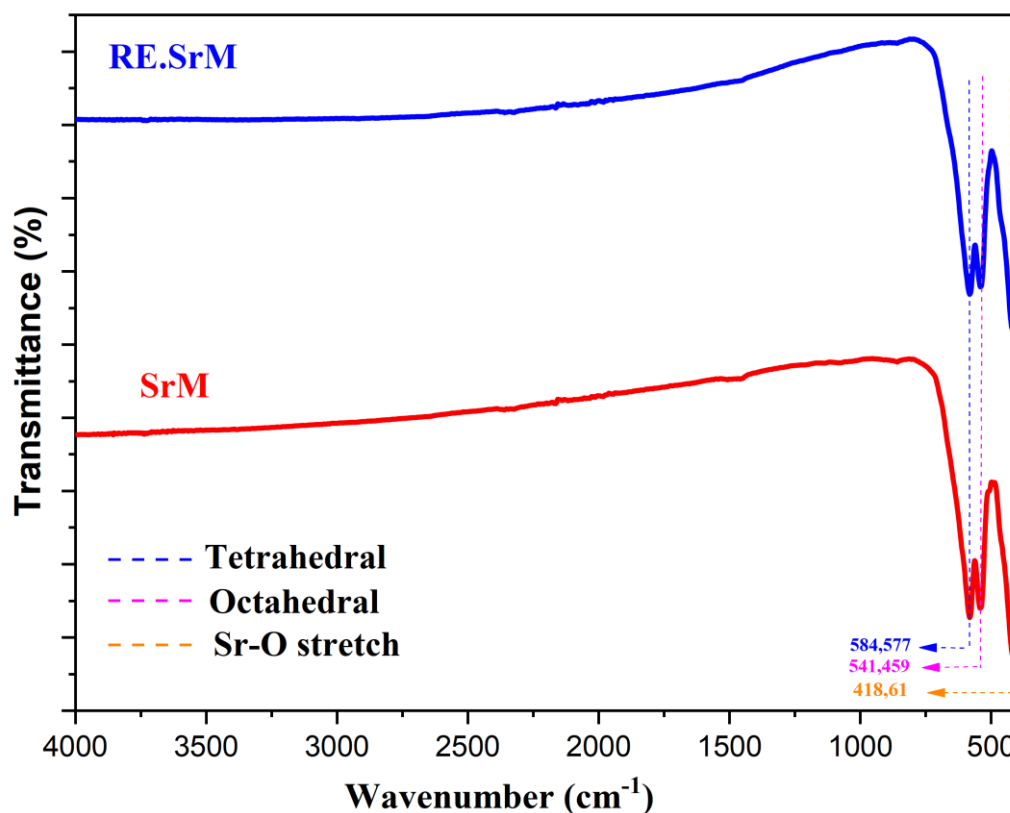


Figure 4. 8 Spectres IR-TF de $SrFe_{12}O_{19}$ (SrM) et $SrHo_{0.01}Gd_{0.01}Sm_{0.01}Fe_{11.97}O_{19}$ (RE.SrM)

La spectroscopie IR-TF permet de prédire la présence des différentes liaisons dans un cristal. L'analyse IR-TF a été réalisée à température ambiante dans la gamme de 400-4000 cm^{-1} . Les spectres des échantillons sont représentés dans la **Figure 4.8**. Les bandes d'absorption de fréquence à 584,82 cm^{-1} et 422,71 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'étirement des liaisons de Fe^{3+} -O dans les sites tétraédriques et octaédriques respectivement. Les pics caractéristiques à 539,86 cm^{-1} est associés à la bande de vibration d'étirement des liaisons de Sr-O [214]. L'analyse IR-TF des échantillons a confirmé la formation d'hexaferrite de Sr de type M. Aucune bande parasite n'a été observée dans tous les échantillons. Ces résultats suggèrent que la faible concentration de dopage des ions Sm^{3+} , Gd^{3+} et Ho^{3+} n'a pas modifié la structure intrinsèque de l'hexaferrite de Sr de type M, ce qui est en bon accord avec les résultats de la DRX.

4.5.3 Analyse par Spectroscopie RAMAN

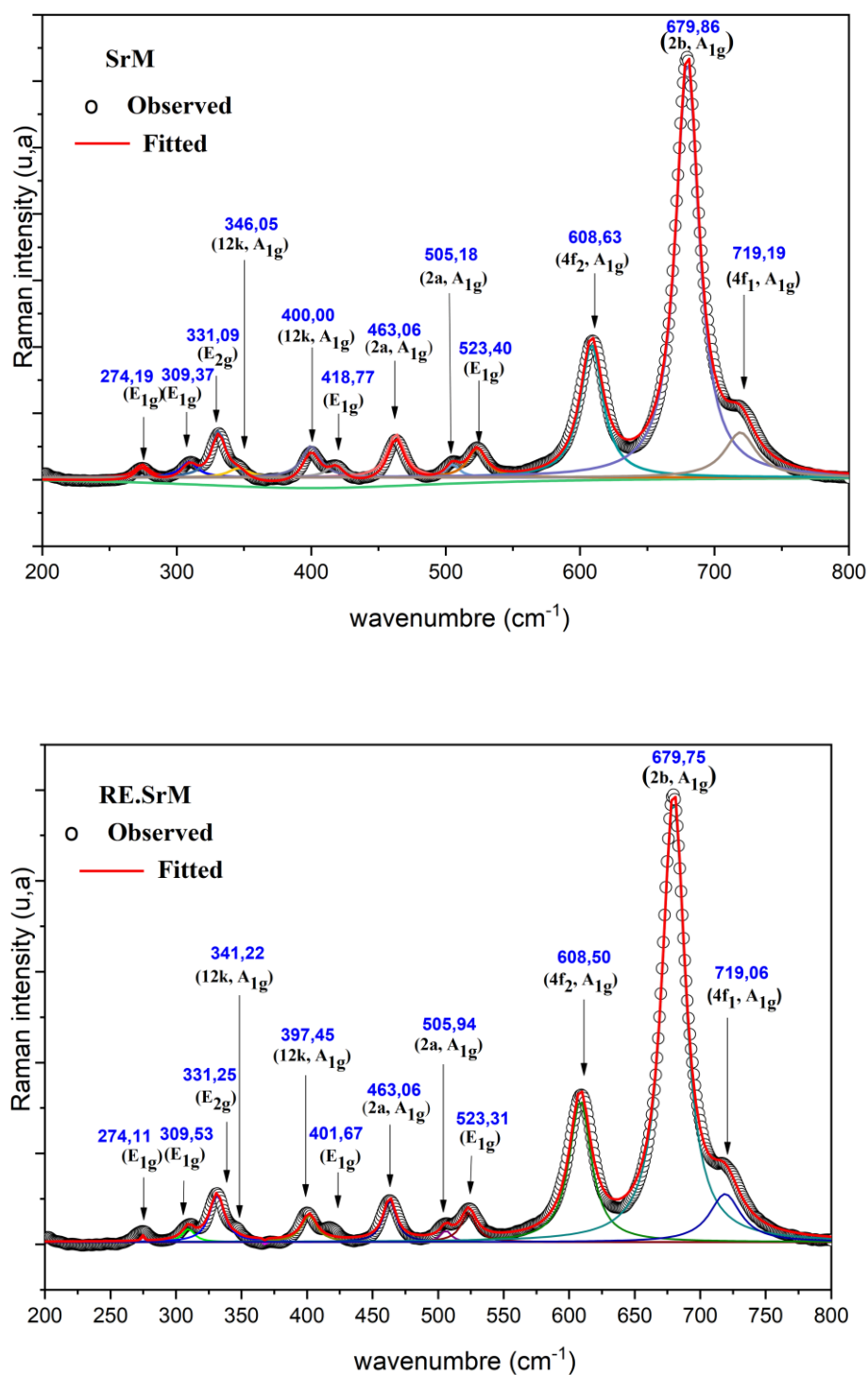


Figure 4. 9 Spectres Raman de $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$ (RE.SrM) et $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (SrM) à température ambiante

Le Spectroscopie Raman peut nous donner plus d'informations sur la dynamique de la structure cristalline. Les pics dans les spectres Raman sont principalement liés à la vibration de la liaison

atomique. Par conséquent, une petite quantité d'impuretés peut être détectée. En plus, la spectroscopie Raman a été utilisée pour étudier la composition et l'homogénéité des phases dans la structure $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ pur et dopé aux terres rares. Les spectres Raman sont représentés dans la **Figure 4.9**. L'analyse des spectres Raman d'hexaferrite de Strontium pure et dopée aux terres rares a été effectuée en comparant les résultats observés avec les règles de sélection et les assignations de mode discutées par Kreisel et al [215]. D'après la littérature, il est rapporté que 42 modes actifs Raman ($11A_{1g}+14E_{1g}+17E_{2g}$) et 30 modes actifs IR ($13A_{2u} + 17E_{1u}$) sont attendus pour la structure d'hexaferrite. La structure hexagonale de l'hexaferrite de strontium de type M est constituée de cinq couches : 3 blocs cubiques S et S*, avec une structure spinelle, et 2 blocs hexagonaux R et R*, contenant l'ion Sr^{2+} . Ces cinq couches forment une maille unitaire. Les 24 ions Fe^{3+} sont répartis sur cinq sites cristallographiques différents, trois positions octaédriques (12k, 2a et 4f₂), une position tétraédrique (4f₁) et une position trigonal-bipyramidale (2b). Le pic situé à 679 cm^{-1} est attribué au mode de vibration (A_{1g}) du groupe bipyramidal des ions Fe-O (site 2b). Un faible pic est observé à la fréquence de 719 cm^{-1} , qui peut être attribué au mode de vibration (A_{1g}) des ions Fe-O aux sites tétraédriques 4f₁. Les bandes 608 cm^{-1} et 523 cm^{-1} sont dues aux modes de vibration (A_{1g}) et (E_{2g}) des liaisons Fe-O au niveau du site octaédrique 4f₂. Les bandes de 505 cm^{-1} et 463 cm^{-1} sont dues aux modes de vibration A_{1g} des liaisons Fe-O du site octaédrique 2a. En plus des pics ci-dessus, plusieurs pics distincts sont observés pour les deux échantillons correspondant aux fréquences de 317, 336, 415, 466 et 529 cm^{-1} , ils sont comparables aux spectres Raman rapportés par Zhao et al, dans des échantillons de $\text{BaFe}_{12+x}\text{O}_{19+1,5x}$ [216]. Les bandes dans les régions de 211 à 529 cm^{-1} peuvent être attribuées à la vibration de toutes les liaisons M-O (M= Fe, Gd, Ho, Sm) dans diverses positions octaédriques telles que les sites 12k, 2a, et 4f₂. Les spectres Raman mesurés des deux échantillons montrent qu'à part l'élargissement de diverses bandes, aucune nouvelle bande n'est observée, ce qui confirme que les échantillons sont sous une forme monophasée. Les valeurs de fréquence de pic observées dans les spectres ont été comparées à celles de la littérature pour les monocristaux [215], les nanoparticules [217] et les polycristaux [218]. Nous avons constaté qu'elles sont en très bon accord avec celles associées aux monocristaux et aux nanoparticules. Tous ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans le cas de la DRX et de la IR-TF.

4.5.4 Etude de la distribution cationique

Il est clair d'après le tableau 4.7 qu'il y a un effet de dopage sur l'échantillons $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$ qui produit par le déplacement des bandes vers la valeur de fréquence la plus élevée (400 à 397) ou plus basse (346,05 à 341). Alors que les autres bandes n'ont pratiquement

pas été affectées par le dopage. Ce comportement pourrait être expliqué par le fait que l'introduction de petites quantités de plus grands éléments de terres rares entraîne le déplacement des atomes d'oxygène. En effet, les petits ions Fe^{3+} qui se trouvent dans le site octaédrique sont remplacés par des ions (Gd^{3+} , Ho^{3+} et Sm^{3+}) plus grands et sont responsables d'une telle variation dans le réseau de l'hexaferrite de strontium de type M. Par conséquent, le déplacement vers un nombre d'onde plus élevé pour la vibration A_{1g} dans le site 12k pourrait être expliqué par des changements de constante de force, ce qui fournit une preuve que les éléments de terre rare résident dans le site 12k [219].

Afin de mieux corréler les mesures Raman avec la structure et la distribution cationique, les volumes des différents sites de deux échantillons ont été déterminés à partir des données affinées par Rietveld. Le tableau 4.6 montre les volumes des différents sites. A partir des valeurs de volume, on peut conclure en première approximation qu'en cas de substitution, il semble que les sites 12k et 2a soient les plus probables à être substitués par Gd, Ho et Sm. Ces résultats sont en très bon accord avec les mesures Raman. En fait, les sites qui subissent un déplacement significatif sont les deux sites 12k et 2a (voir tableau 4.7 : déplacement Raman). Ainsi, les sites les plus probables pour être substitués par Gd^{3+} , Ho^{3+} et Sm^{3+} sont les deux sites 12k et 2a. Le plus grand volume de sites joue certainement un rôle majeur dans la préférence des sites.

Afin de déterminer la distribution cationique du dopage de l'hexaferrite de strontium de type M avec les éléments de terres rares Sm, Gd et Ho d'un point de vue théorique, des calculs *ab initio* ont été effectués sur les différentes configurations de $\text{SrFe}_{12-x}\text{X}_x\text{O}_{19}$ avec $x=(0, 0,5)$ et $\text{X}=(\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho})$. Pour compléter les résultats de la XRD et de la spectroscopie Raman, une étude de préférence de site est menée pour les éléments de substitution Sm, Gd et Ho. Ceci peut être réalisé en calculant l'énergie de substitution $E_{\text{sub}}[X,s]$ de l'élément X dans le site s en utilisant l'équation :

$$E_{\text{sub}}[X, s] = E_{\text{SrFeXO}}[s] - E_{\text{SrFeO}} + E_{\text{Fe}} - E_X \quad (2)$$

Où $E_{\text{SrFeXO}}[s]$ est l'énergie totale par maille unitaire (64 atomes) de l'hexaferrite de strontium substitué par l'élément X dans le site s, tandis que E_{SrFeO} est l'énergie totale par maille unitaire de l'hexaferrite de strontium pur. E_{Fe} et E_X sont respectivement l'énergie totale par atome pour les atomes Fe et X ($X = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}$) dans leur structure cristalline la plus stable. Les résultats du présent travail, la DRX et la spectroscopie Raman indiquent que Ho^{3+} , Sm^{3+} et Gd^{3+} occupent les sites octaédriques 12k et 2a dans l'échantillon (**$\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$**). Par conséquent, nous essayons d'étudier la préférence de site de ces éléments de terres rares dans les sites octaédriques (2a), (4f₂) et (12k), en calculant leur énergie de substitution.

Certains des calculs effectués n'ont pas convergé, à savoir les calculs pour l'optimisation de la structure de l'hexaferrite de Strontium substituée par Sm dans les sites $4f_2$ et $12k$, et par Gd et Ho dans le site ($4f_2$). Ceci indique que ces configurations sont plus susceptibles d'être instables, elles ont donc été exclues de la présente étude. Par conséquent, les configurations à étudier sont les suivantes :

[Sm, 2a], [Gd, 2a], [Gd, 12k], [Ho, 2a] and [Ho, 12k]

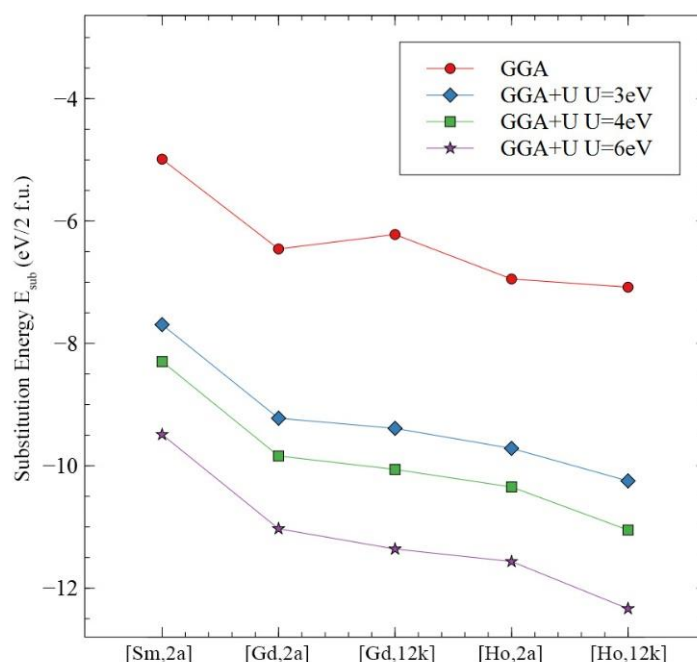


Figure 4. 10 Energies de substitution pour les configurations étudiées, calculées par les méthodes GGA et GGA+U avec $U_{eff} = 3, 4$ et 6 eV

La Figure 4.10 montre la courbe correspondant à l'énergie de substitution calculée E_{sub} de Sm, Gd et Ho dans les sites octaédriques de 2a et 12k, en utilisant les méthodes GGA et GGA+U. On peut voir que la courbe de la méthode GGA ainsi que les 3 courbes de la méthode GGA+U ont une tendance commune, Sm dans le site 2a ayant l'énergie de substitution la plus élevée, et Ho dans le site 12k ayant la valeur la plus basse pour E_{sub} . Le site de substitution le plus stable et énergétiquement favorable correspond à celui dont l'énergie de substitution est la plus faible. À partir des calculs GGA, les configurations allant de la moins stable à la plus stable sont : [Sm, 2a], [Gd, 12k], [Gd, 2a], [Ho, 2a], puis [Ho, 12k]. En revanche, ceux issus des calculs GGA+U, allant du moins stable au plus stable, sont : [Sm, 2a], [Gd, 2a], [Gd, 12k], [Ho, 2a], puis [Ho, 12k]. Ceci est cohérent avec les résultats obtenus en utilisant la méthode GGA+U avec $U_{eff} = 3, 4$ et 6 eV.

En conclusion, d'après l'énergie de substitution concernant l'étude de la préférence de site, le Sm^{3+} occupe le site 2a, tandis que le Gd^{3+} et le Ho^{3+} occupent tous les deux les sites 12k. Ceci est en très bon accord avec les résultats de la DRX et de la spectroscopie Raman du présent travail.

Tableau 4. 6 Volume des sites cristallographiques de $SrFe_{12}O_{19}$ (SrM) et $SrHo_{0.01}Gd_{0.01}Sm_{0.01}Fe_{11.97}O_{19}$ (RE.SrM)

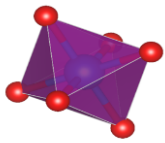
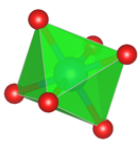
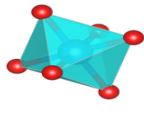
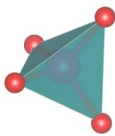
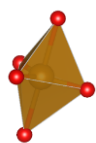
		Octahedral Sites			Tetrahedral site	Tirgonal bipyramodal site
		12K	2a	4f ₂	4f ₁	2b
						
SrM	Volume(Å) ³	11.3865	11.8511	9.197	3.7566	6.9056
	Longueur moyenne des liaisons	1.9864	2.0775	1.9500	1.9446	1.9056
RE.SrM	Volume(Å) ³	10.5585	9.9155	8.5612	3.9322	8.9451
	Longueur moyenne des liaisons (Å)	2.0051	1.9595	1.8612	1.9734	2.1824
M-Sr Théorie	Volume(Å) ³	10.9145	9.6653	9.9599	3.5058	6.5139
	Longueur moyenne des liaisons (Å)	2.0215	1.9375	1.9709	1.8983	1.9874

Tableau 4. 7 Décalage Raman observé et son assignation au site et à la symétrie du cristal pour les échantillons $SrHo_{0.01}Gd_{0.01}Sm_{0.01}Fe_{11.97}O_{19}$ (RE. SrM) et $SrFe_{12}O_{19}$ (SrM).

SITE	Nombre d'onde				Symmetrie	Assignment
	M-Sr	RE.SrM	$ \Delta RAMAN ^*$	Kreisel et al [215]		
$4f_1(\downarrow)$	719.19203	719.06745	0.1245	713	A_{1g}	Tetrahedral $Fe^{(3)} - O_4$
$2b(\uparrow)$	679.86294	679.7555	0.1074	684	A_{1g}	bipyramide $Fe^{(2)} - O_5$
$4f_2(\downarrow)$	608.6377	608.503	0.1347	614	A_{1g}	Octahedral $Fe^{(4)} - O_6$
	523.4077	523.31307	0.0946	527	E_{2g}	
$2a(\uparrow)$	505.18667	505.94287	0.7562	512	A_{1g}	Octahedral $Fe^{(1)} - O_6$ and $Fe^{(5)} - O_6$
	463.06695	463.06245	0.0045	467	A_{1g}	
$12k(\uparrow)$	418.77018	401.67071	17.09947	417	E_{1g}	Octahedral dominated $Fe^{(5)} - O_6$
	400.0034	397.4566	2.5468	409	A_{1g}	
	346.0538	341.225	4.8288	340	A_{1g}	Octahedral (mixed)
	331.09216	331.25	0.15784	335	E_{2g}	
	309.37665	309.5371	0.16045	317	E_{1g}	
	274.19633	274.1141	0.08223	285	E_{1g}	

*Raman shift

4.5.5 Analyse par microscopie électronique à Balayage

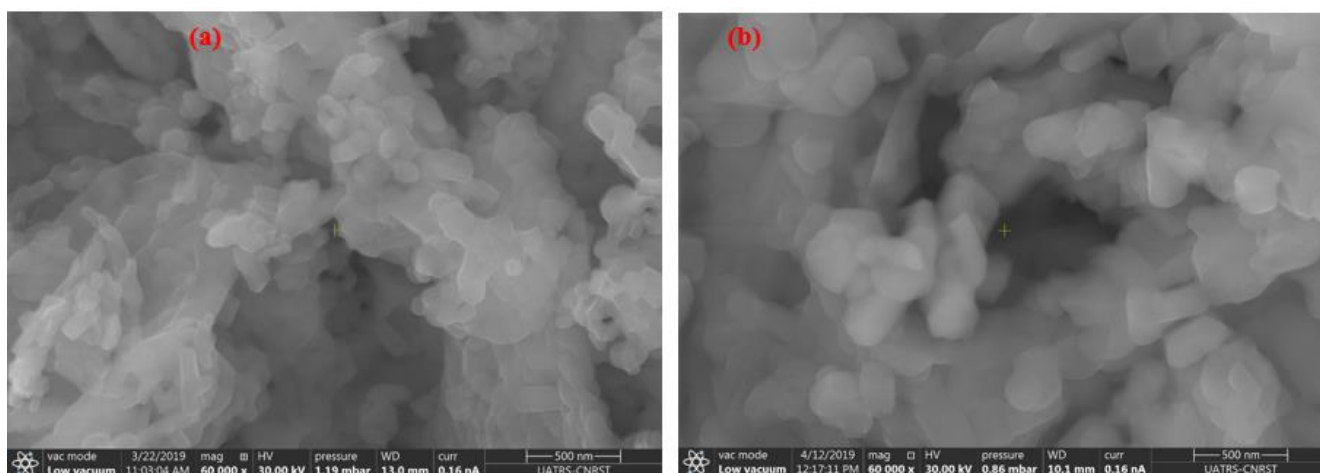


Figure 4. 11 Images MEB des nanoparticules d'hexaferrite Sr de type M : (a) $SrFe_{12}O_{19}$, (b) $SrHo_{0.01}Gd_{0.01}Sm_{0.01}Fe_{11.97}O_{19}$

La morphologie des échantillons d'hexaferrite de Sr de type M dopé et non dopé a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB) comme le montre la **Figure 4.11**. L'analyse MEB de $SrFe_{12}O_{19}$ et $SrHo_{0.01}Gd_{0.01}Sm_{0.01}Fe_{11.97}O_{19}$ indique que la morphologie est caractérisée par les plus gros grains avec une forme irrégulière. La forme est presque celle d'une plaquette et s'agglomère en raison de l'interaction magnétique. L'analyse EDS est donnée dans la **Figure 4.12**. L'analyse EDX montre la présence de Sr, Fe, O, Gd, Ho et Sm dans les échantillons et aucune autre impureté traçable n'est trouvée dans la limite de résolution de l'EDS. La petite quantité de carbone est liée au porte-échantillon de l'équipement. Le pourcentage théorique de composition des éléments a été calculé en utilisant la formule suivante :

$$x\% = z \frac{M_s}{M_T} \times 100 \quad (3)$$

Où M_s est la masse molaire de l'élément, M_T est la masse molaire totale et z est nombre d'éléments. Le pourcentage théorique de composition et expérimental des éléments de deux échantillons est représenté dans la **Figure 4.12**. Le pourcentage expérimental des éléments est en accord avec les

valeurs théoriques. Par conséquence, la structure cristalline a montré une composition chimique homogène.

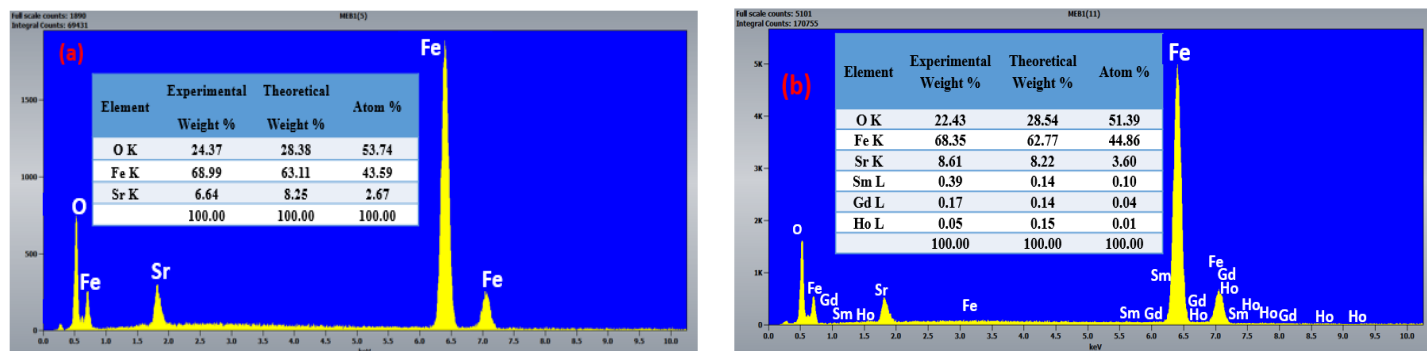


Figure 4. 12 Analyse des images EDX d'hexaferrite de Sr de type M : (a) $SrFe_{12}O_{19}$ et (b) $SrHo_{0.01}Gd_{0.01}Sm_{0.01}Fe_{11.97}O_{19}$

4.5.6 Analyse par spectroscopie UV-visible

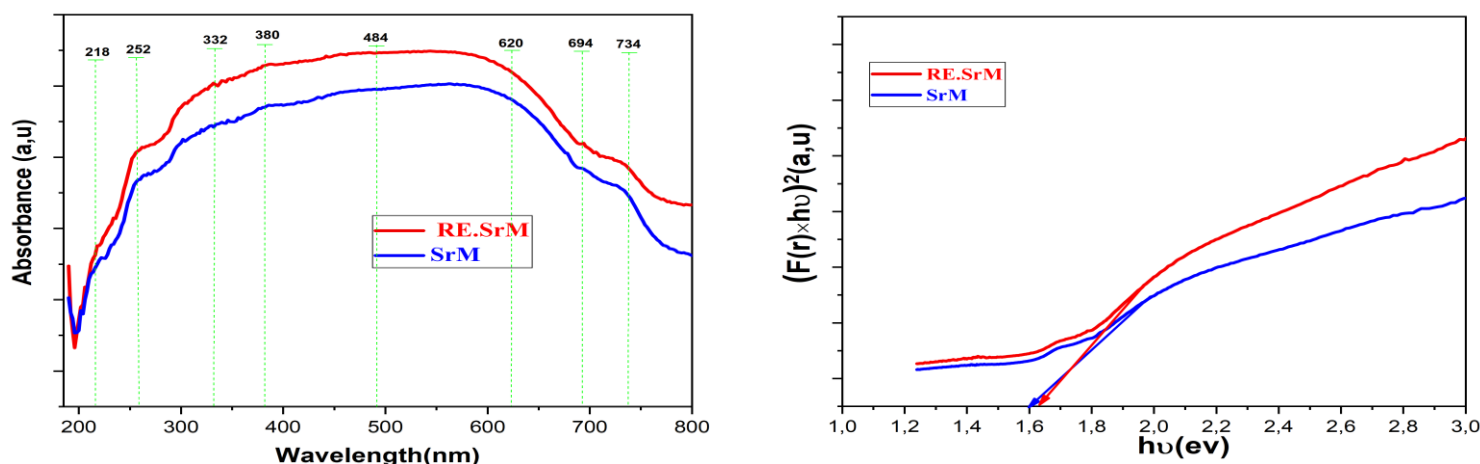


Figure 4. 13 Spectres d'absorption et la bande interdite optique pour $SrFe_{12}O_{19}$ (SrM) et $SrHo_{0.01}Gd_{0.01}Sm_{0.01}Fe_{11.97}O_{19}$ (RE.SrM)

Les spectres UV-Vis de $SrFe_{12}O_{19}$ et $SrHo_{0.01}Gd_{0.01}Sm_{0.01}Fe_{11.97}O_{19}$ sont représentés dans la **Figure 4.13**. L'analyse UV-Vis a été réalisée à température ambiante dans la gamme de 190-800 nm. Les spectres d'absorption de deux échantillons sont divisés en trois parties : l'une ayant la région de longueur d'onde (λ) de $190 \text{ nm} < \lambda < 332 \text{ nm}$, la deuxième région étant $332 \text{ nm} < \lambda < 620 \text{ nm}$ et la dernière région étant $620 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$. Une absorbance plus faible est observée lorsque la valeur de E_g est supérieure à l'énergie des photons car les photons ayant moins d'énergie ne pourraient pas être en mesure d'exciter les électrons de valence pour les faire passer dans la bande de conduction. Inversement, les photons ayant une énergie suffisante, équivalente à E_g , peuvent augmenter la

tendance de l'absorbance. La majorité des électrons proches de la bande de valence sont absorbés par les photons dans la gamme d'énergie de $332 \text{ nm} < \lambda < 620 \text{ nm}$, ces électrons obtiennent suffisamment d'énergie des photons puis passent dans la bande de conduction, provoquant une augmentation de l'absorbance des photons. Cela implique que l'absorbance se produit dans le domaine du visible. Dans le cas de l'intervalle $620\text{nm} < \lambda < 800\text{nm}$, l'énergie photonique est supérieure à la bande interdite en raison de laquelle l'absorption tend vers l'état de saturation, par conséquent, aucune augmentation de l'absorbance n'aura lieu.

La bande interdite optique (E_g) peut être évaluée sur la base du spectre d'absorption optique en utilisant la méthode de Kubelka-Munk (K-M) [220]. L'énergie de la bande interdite absorbée a été calculée à partir du spectre selon la relation suivante :

$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^n \quad (4)$$

Où E_g est la bande d'énergie interdite et A est une constante, et n dépend du type de transition électronique qui prend les valeurs $1/2$, $3/2$, 2 , et 3 selon la nature de la transition électronique. Pour $n = 1/2$ la bande interdite est dite directe. L'extrapolation de la région linéaires de courbe à $(F((\alpha E)^2) = 0$, nous donne la valeur de la bande interdite E_g . Les valeurs de la bande interdite optique de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ et $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$ conclues à partir de la courbe sont : 1.60 eV et 1.62 eV respectivement, ceci indique que les deux échantillons sont des semi-conducteurs. La valeur de la bande interdite observé pour $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$ est plus élevé que celui de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Selon la littérature, la variation de la bande interdite optique dépend de plusieurs facteurs tels que le confinement quantique et la taille des cristallites [221]. A partir de ce travail, il est possible de confirmer que la méthode de synthèse et les conditions expérimentales jouent un rôle important dans la détermination des propriétés optiques. Par exemple, le $\text{SrCo}_{0.1}\text{Fe}_{11.9}\text{O}_{19}$ obtenu par la méthode sol-gel a des tailles de cristallites comprises entre 12 et 14 nm , indiquant des valeurs de bande interdite de 1.78 eV [222], alors que la valeur de bande interdite du $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ avec des tailles de particules d'environ 35 nm est de 2.62 eV [223]. L'hexaferriite pure obtenue par la méthode de la voie céramique assistée par co-précipitation avec des tailles de cristallites de 77 nm , indique une valeur de bande interdite optique de 1.74 eV [224].

4.5.7 Étude des propriétés magnétiques

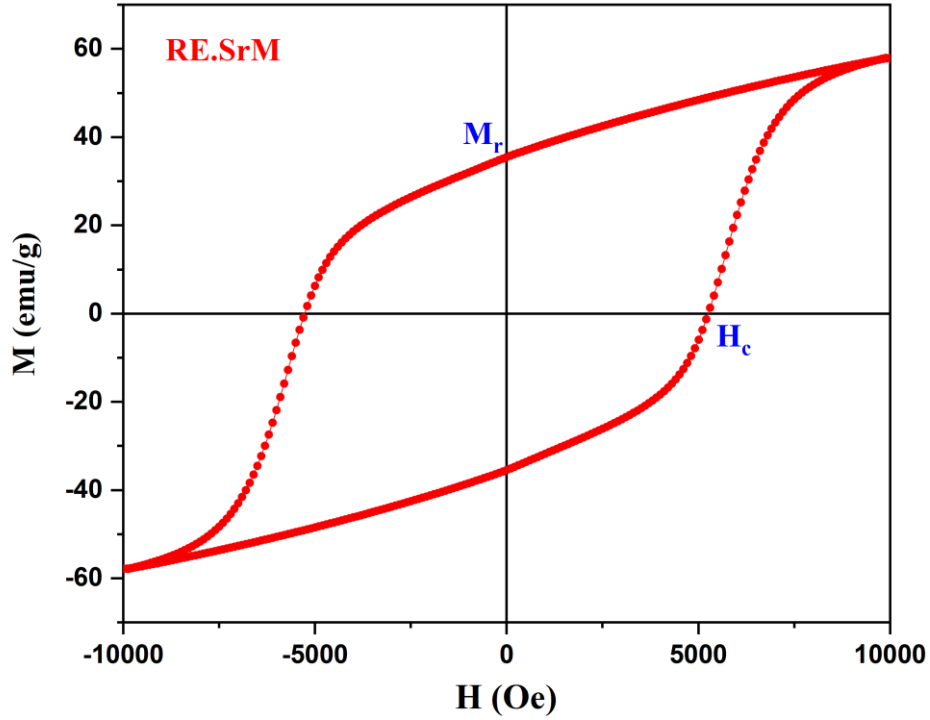


Figure 4. 14 Boucles d'hystérésis de $SrHo_{0.01}Gd_{0.01}Sm_{0.01}Fe_{11.97}O_{19}$ (RE.SrM)

Tableau 4. 8 Propriétés magnétiques mesurées de l'échantillon $SrHo_{0.01}Gd_{0.01}Sm_{0.01}Fe_{11.97}O_{19}$.

H_c (Oe)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	M_r/M_s	H_{cJ} (Oe)	H_{cB} (Oe)	K_1 (emu Oe/g) $\times 10^6$	H_a (Oe) $\times 10^4$	$(BH)_{MAX}$ (MGOe)	$(BH)_{MAX}$ (kJ/m ³)
5258.63	67.72	35.65	0.52	5244.92	1030.45	7.602	22.45	1.06	8.46

Dans cette section, nous essayons de déterminer l'effet du dopage des nanoparticules d'hexaferrite de strontium de type M, avec des ions Sm^{3+} , Gd^{3+} et Ho^{3+} , sur l'aimantation à saturation M_s , le champ coercitif H_c , l'aimantation rémanente M_r et le produit énergétique $(BH)_{max}$.

La Figure 4.14 montre les boucles d'hystérésis de l'échantillon $SrHo_{0.01}Gd_{0.01}Sm_{0.01}Fe_{11.97}O_{19}$ à température ambiante (300 K). En raison de l'absence de saturation magnétique, la magnétisation de saturation M_s de l'échantillon a été déterminée en utilisant la loi d'approche de la saturation (LAS) [225].

$$M = M_s \left(1 - \frac{A}{H} - \frac{C}{H^2} \right) + \chi H \quad (5)$$

Où M est la magnétisation, A est le paramètre d'inhomogénéité, χ est la susceptibilité à haut champ, H est le champ appliqué et C est le paramètre d'anisotropie. Pour les ferrites hexagonales, C peut être exprimé par l'équation (6) :

$$C = \frac{8K_1^2}{105M_s^2} \quad (6)$$

Où K_1 est la constante d'anisotropie magnétocristalline. Les valeurs de A/H et χ dans l'équation (5) sont négligeables pour l'hexaferrite à des champs magnétiques suffisamment élevés, comme expliqué par Néel [226] et Brown [227]. Ainsi, l'équation (5) peut être écrite comme dans l'équation (7) :

$$M = M_s \left(1 - \frac{8K_1^2}{105M_s^2 H^2}\right) \quad (7)$$

Pour calculer M_s et K_1 , les données de la courbe M - H (Figure 4.14) au champ externe élevé ont été ajustées avec l'équation (7). La courbe ajustée pour l'échantillon $SrHo_{0.01}Gd_{0.01}Sm_{0.01}Fe_{11.97}O_{19}$ est représentée sur la Figure 4.15. En utilisant les valeurs de M_s et K_1 , le champ d'anisotropie H_a peut être calculé en utilisant l'équation (8) :

$$H_a = \frac{2K_1}{M_s} \quad (8)$$

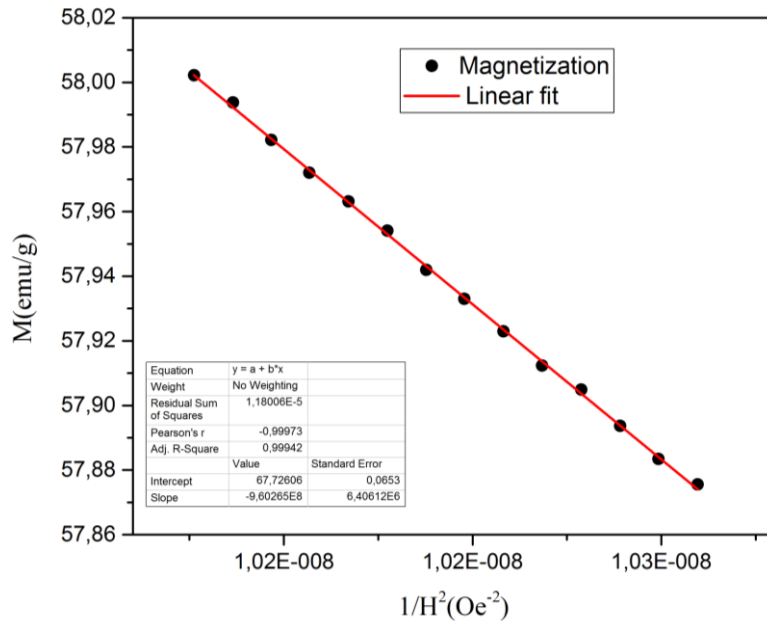


Figure 4. 15 M en fonction de la courbe $1/H^2$ pour l'échantillon $SrHo_{0.01}Gd_{0.01}Sm_{0.01}Fe_{11.97}O_{19}$

Les valeurs de M_s et M_r pour l'échantillon $SrHo_{0.01}Gd_{0.01}Sm_{0.01}Fe_{11.97}O_{19}$ sont respectivement 67.72 emu/g et 35.65 emu/g. Ces valeurs sont significativement supérieures à celles de l'hexaferrite de Strontium non dopée ainsi que de certaines hexaferrites de Strontium dopées rapportées dans la

littérature. Ceci peut être expliqué par ce qui suit : Selon l'analyse RAMAN du présent travail, les ions Gd^{3+} et Ho^{3+} préfèrent occuper le site $12k(\uparrow)$, tandis que les ions Sm^{3+} préfèrent occuper le site $2a(\uparrow)$. La substitution des ions Fe^{3+} dans les sites octaédriques $12K(\uparrow)$ et $2a(\uparrow)$ par des ions Sm^{3+} , Gd^{3+} , et Ho^{3+} , est responsable de l'augmentation des valeurs de M_s et M_r de l'échantillon $SrHo_{0.01}Gd_{0.01}Sm_{0.01}Fe_{11.97}O_{19}$. En effet, les moments magnétiques théoriques des ions Sm^{3+} , Gd^{3+} et Ho^{3+} sont calculés pour être de 0,71, 7 et 10 μ_B , respectivement. Ces valeurs sont collectivement supérieures à 5 μ_B , qui est la valeur du moment magnétique de l'ion Fe^{3+} .

Le moment magnétique total théorique par maille unitaire du composé $SrHo_{0.01}Gd_{0.01}Sm_{0.01}Fe_{11.97}O_{19}$ $M_{th,tot}(RE.SrM)$ peut être calculé à l'aide de **l'équation (9)**, où $M(\uparrow)$ et $M(\downarrow)$ sont les moments magnétiques des sous-réseaux avec spin up et spin down, respectivement. $M_{th,tot}(RE.SrM)$ peut être calculé comme suit :

$$M_{th,tot}(RE.SrM) = 2 \times (5.98 \times M(Fe^{3+}, 12k(\uparrow)) + 0.01 \times M(Gd^{3+}, 12k(\uparrow)) + 0.01 \times M(Ho^{3+}, 12k(\uparrow)) + 0.99 \times M(Fe^{3+}, 2a(\uparrow)) + 0.01 \times M(Sm^{3+}, 2a(\uparrow)) + M(Fe^{3+}, 2b(\uparrow)) - M(Fe^{3+}, 4f_1(\downarrow)) - M(Fe^{3+}, 4f_2(\downarrow))) \quad (9)$$

$$M_{th,tot}(RE.SrM) = 2 \times ((5.98 \times 5\mu_B) + (0.01 \times (7 + 10)) + (0.99 \times 5\mu_B) + (0.01 \times 0.71) + (1 \times 5\mu_B) - (2 \times 5\mu_B) - (2 \times 5\mu_B))$$

$$M_{th,tot}(RE.SrM) = 40.043 \mu_B/\text{maille unitaire}$$

La valeur du moment magnétique total théorique par maille unitaire du composé non dopé (SrM) $M_{th,tot}(SrM)$ peut être calculée de la même manière et vaut 40 μ_B . Il est clair que la valeur de $M_{th,tot}(RE.SrM)$ est supérieure à celle de $M_{th,tot}(SrM)$ de 0,11 %, ce qui explique l'augmentation de la valeur de M_s . Les valeurs expérimentales du moment magnétique total par unité de formule du composé ($SrHo_{0.01}Gd_{0.01}Sm_{0.01}Fe_{11.97}O_{19}$) $M_{tot}(RE.SrM)$ peuvent être calculées en utilisant l'équation (9) [228] :

$$M_{tot}(RE.SrM) = \frac{M(RE.SrM) \times M_s}{5585} \quad (9)$$

Où $M(RE.SrM)$ est la masse moléculaire de l'échantillon de $SrHo_{0.01}Gd_{0.01}Sm_{0.01}Fe_{11.97}O_{19}$, M_s est la magnétisation de saturation mesurée à 300 K. La valeur calculée de $M_{tot}(RE.SrM)$ par unité de formule (f.u.) est de 12,911 μ_B /f.u. et par unité de maille est de 25,822 μ_B /unité de maille (à 300 K). La valeur de $M_{tot}(RE.SrM)$ mesurée à 300K est plus petite que celle de $M_{th,tot}(RE.SrM)$ calculée à 0K à cause de l'influence de l'agitation thermique sur les moments magnétiques.

L'amélioration de la force coercitive ($H_c=5257.63Oe$) peut être expliquée par l'anisotropie magnétocristalline et les interactions d'échange. En effet, le H_c est directement proportionnel à

l'anisotropie H_a , alors que H_a est aussi directement proportionnel à la constante d'anisotropie magnétocristalline K_1 , donc, le H_c est directement proportionnel à K_1 . Les valeurs déterminées de H_a et K_1 sont respectivement $22.45 \cdot 10^4$ Oe et $7.602 \cdot 10^6$ emu Oe/g. Ces valeurs sont améliorées par rapport à d'autres travaux sur l'hexaferrite de strontium dopée ($H_a = 1.9053 \cdot 10^4$, $K_1 = 0.5558 \cdot 10^6$ emu Oe/g) [229]. De plus, le couplage spin-orbite est généralement plus fort dans les ions de terres rares que dans les ions de métaux de transition 3d. Par conséquent, la substitution des ions Fe^{3+} par des ions Sm^{3+} et Ho^{3+} améliore la valeur de la coercivité.

Les effets de la perturbation du champ cristallin sur les électrons 4f des ions de terres rares sont faibles, car les électrons 4f sont protégés par les électrons 5s et 5p. Par conséquent, il y a moins d'effets d'extinction dans les ions de terres rares par rapport aux ions de métaux de transition 3d, ce qui entraîne une forte interaction spin-orbite. Le dopage avec de petites quantités de Gd^{3+} , Ho^{3+} et Sm^{3+} augmente la valeur du champ coercitif du composé $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$. En effet, les ions Ho^{3+} et Sm^{3+} ont une grande anisotropie par rapport à Fe^{3+} , ils contribuent donc à l'anisotropie du $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$. Bien qu'il ait été rapporté dans la littérature que le Gd^{3+} renforce et contribue à l'anisotropie [230].

De plus, il est nécessaire de considérer les interactions d'échange dans le composé $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$. Le super-échange est le couplage entre deux cations magnétiques qui sont séparés par un anion oxygène (non magnétique). Il dépend de la distance de ces cations par rapport à l'anion oxygène par lequel les interactions se produisent, et de l'angle entre ces cations. L'énergie d'interaction de super-échange est maximale lorsque l'angle entre les cations est d'environ 180° . De plus, l'énergie d'interaction diminue rapidement avec l'augmentation de la distance entre les cations et l'anion oxygène. Cet effet devient négligeable sur une distance supérieure à $3 \text{ \AA}$, comme le suggère Anderson [231]. Pour étudier l'effet de l'interaction de super-échange, nous avons calculé les longueurs de liaison et les angles de liaison, comme indiqué dans le tableau 4.2. Toutes les longueurs de liaison dans $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ et $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$ sont inférieures à $3 \text{ \AA}$, ce qui indique que les interactions de super-échange sont importantes. La longueur de liaison moyenne des différents polyèdres rangés du plus grand au plus petit sont : Octaédrique > Tétraédrique > Bipyramidal pour la structure $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, et Bipyramidal > Octaédrique > Tétraédrique, pour la structure $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$.

Nous considérons les interactions de sous-réseau suivantes : $(2a(\uparrow) - 4f_1(\downarrow))$, $(2a(\uparrow) - 12k(\uparrow))$, $(2b(\uparrow) - 4f_2(\downarrow))$, $(2b(\uparrow) - 12k(\uparrow))$, $(4f_2(\downarrow) - 12k(\uparrow))$, $(4f_1(\downarrow) - 12k(\uparrow))$, $(4f_2(\downarrow) - 4f_2(\downarrow))$ et $(12k(\uparrow) - 12k(\uparrow))$. D'après les valeurs du tableau 4.2, on constate que l'interaction $(4f_2(\downarrow) - 12k(\uparrow))$ est la plus forte. En effet, les sites $4f_2(\downarrow)$ et $12k(\uparrow)$ ont la longueur de liaison

moyenne Fe-O la plus courte et la plus grande valeur d'angle entre les cations, comme le montre la **Figure 4.16**. D'autre part, l'interaction de sous-réseau ($12k(\uparrow) - 12k(\uparrow)$) est la plus faible, car le site $12k(\uparrow)$ possède la plus longue longueur de liaison moyenne (Fe-O) et la plus petite valeur d'angle entre les cations. Ces interactions pourraient affecter la force coercitive de la manière suivante : pendant la mesure des boucles d'hystérésis de l'échantillon $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$, les moments magnétiques s'alignent dans la direction du champ magnétique externe lorsque celui-ci est appliqué à l'échantillon. Lorsque le champ externe diminue lentement, ces moments magnétiques ont une faible tendance à revenir à leur position initiale, en raison des fortes interactions entre les moments magnétiques, notamment les sites $12k(\uparrow)$ et $4f_2(\downarrow)$. Ceci pourrait expliquer la force coercitive élevée de l'échantillon $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$.

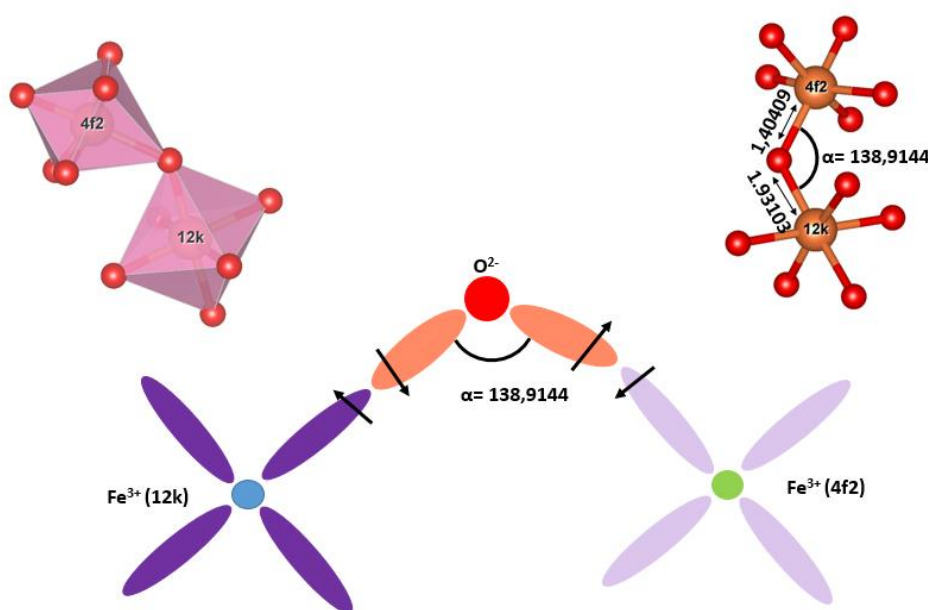


Figure 4. 16 Représentation schématique des interactions magnétiques de super-échange entre les sites 12k et 4f2.

Selon les tailles de particules calculées dans la section DRX, la diminution des tailles de particules après le dopage avec des éléments de terres rares est probablement une autre raison pour l'amélioration de la coercivité (H_c). (H_c) a été significativement affectée par la morphologie des particules et varie inversement à la taille du grain. Plus la taille du grain est grande, moins les limites du grain agiront comme sites de pinning pour le mouvement de la paroi du domaine magnétique. Avec le dopage Sm^{3+} , Gd^{3+} et Ho^{3+} , la taille du grain est devenue plus petite et les résultats sont cohérents avec l'analyse DRX. Le champ magnétique inverse pour la démagnétisation des nanoparticules peut être interprété en relation avec la rotation des domaines, où les tailles de grain

plus petites ont un mouvement de paroi de domaine plus faible. Par conséquent, une coercivité élevée est attendue pour les particules de petite taille.

Le rapport (M_r/M_s) pour le $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$ a aussi été calculé et vaut 0,52. La valeur supérieure à la valeur théorique de 0.5 indique que les matériaux sont dans un domaine magnétique unique et en dessous de 0.5, il s'agit de domaines magnétiques multiples [211]. Dans le présent travail, la valeur M_r/M_s observée est très proche de 0.5, ce qui suggère que l'échantillon synthétisé est dans un domaine magnétique unique.

Pour avoir une idée de la qualité du matériau pour les applications de traitement magnétique de l'eau, on trace les courbes B-H et J-H, en utilisant l'équation : $B = H + 4\pi M$ en unités CGS, avec $J = 4\pi M$. La courbe J - H est la boucle d'hystérésis illustrée à la **Figure 4.17**. Deux coercivités différentes sont normalement utilisées pour caractériser la dureté du matériau magnétique permanent, à savoir la coercivité normale H_{cB} (la force du champ inverse nécessaire pour réduire l'induction B à zéro) et la coercivité intrinsèque H_{cJ} (la force du champ nécessaire pour réduire l'induction intrinsèque $4\pi M$ à zéro). Un aimant à haute performance est caractérisé par une aimantation à saturation élevée et une coercivité élevée, la coercivité intrinsèque étant généralement beaucoup plus élevée que la coercivité normale (H_{cB}) qui est nécessaire pour le fonctionnement stable de l'aimant.

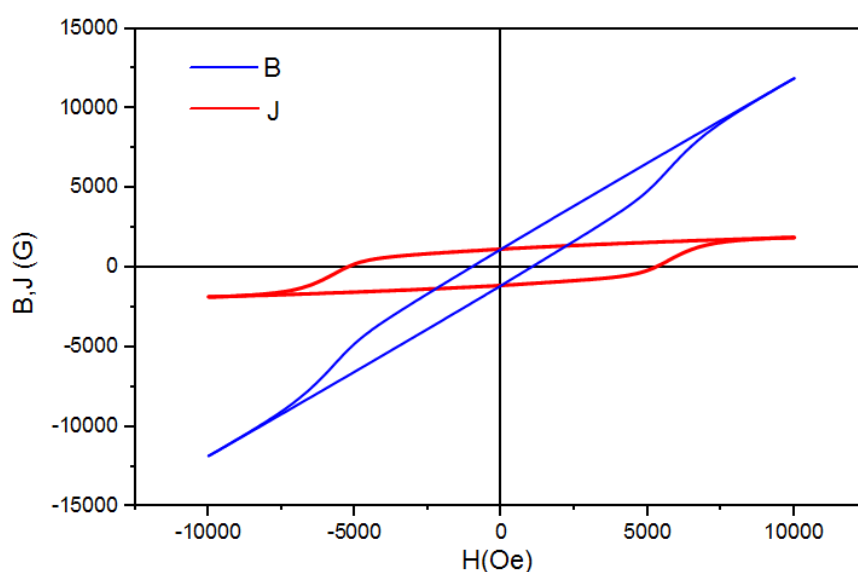


Figure 4. 17 Courbes B-H et J-H de l'échantillon ($\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$)

Les deux paramètres de coercivité ont été directement déterminés à partir des courbes B-H et J-H présentées dans la **Figure 4.17**. Les résultats présentés dans le **Tableau 4.8** montrent que H_{cB} et H_{cJ} augmentent avec la substitution par les éléments de terres rares Gd^{3+} , Ho^{3+} et Sm^{3+} , ce qui constitue une amélioration des propriétés magnétiques pour les applications d'aimants permanents, par rapport

à d'autres travaux, en particulier $Sr_{0.7}La_{0.3}Fe_{11.8}Zn_{0.2}O_{19}$ ($H_cJ = 2530.86$ Oe et $H_cB = 2459.2$ 3Oe) [232].

À partir des données M-H (**Figure 4.14**), nous avons également pu calculer le produit énergétique $(BH)_{max}$, qui représente un facteur important pour évaluer les performances d'un aimant permanent. $(BH)_{max}$ est également connu comme un facteur de mérite pour les matériaux magnétiques durs et souvent utilisé pour indiquer leur qualité. La **Figure 4.18** montre la variation de $|BH|$ en fonction de H (en valeurs absolues) de l'échantillon $SrHo_{0.01}Gd_{0.01}Sm_{0.01}Fe_{11.97}O_{19}$. On peut voir que les données forment une parabole, dans laquelle le sommet correspond à $(BH)_{max}$. La valeur de $(BH)_{max}$ est trouvée à 1.064 MGOe. Cette valeur est améliorée grâce à l'augmentation des valeurs de H_c et M_r . Les valeurs $(BH)_{max}$ rapportés dans la littérature incluent : 1.04 MGOe ($SrFe_{12}O_{19}$) [233], 0.363 MGOe ($Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{12}O_{19}$) [234], 0.007 MGOe ($Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{12}O_{19}$) [235], 0.9 MGOe ($SrFe_{12}O_{19}$) [236], 0.791 MGOe ($BaCoFe_{11}O_{19}$) [237], 0.96 MGOe ($BaFe_{12}O_{19}$) [238], 0.622 MGOe ($BaCr_{0.3}Ga_{0.3}Fe_{11.4}O_{19}$) [239], (0.42-0.61) MGOe ($SrFe_{12}O_{19}$) [240], 1.02 MGOe ($SrFe_{12}O_{19}$) [241], 1.039 MGOe ($SrLa_{0.1}Fe_{11.9}O_{19}$) [242]. La valeur de $(BH)_{max}$ obtenus dans ce travail a donné des valeurs beaucoup plus élevées que celles rapportées par d'autres chercheurs, ce qui est la réussite majeure de ce travail.

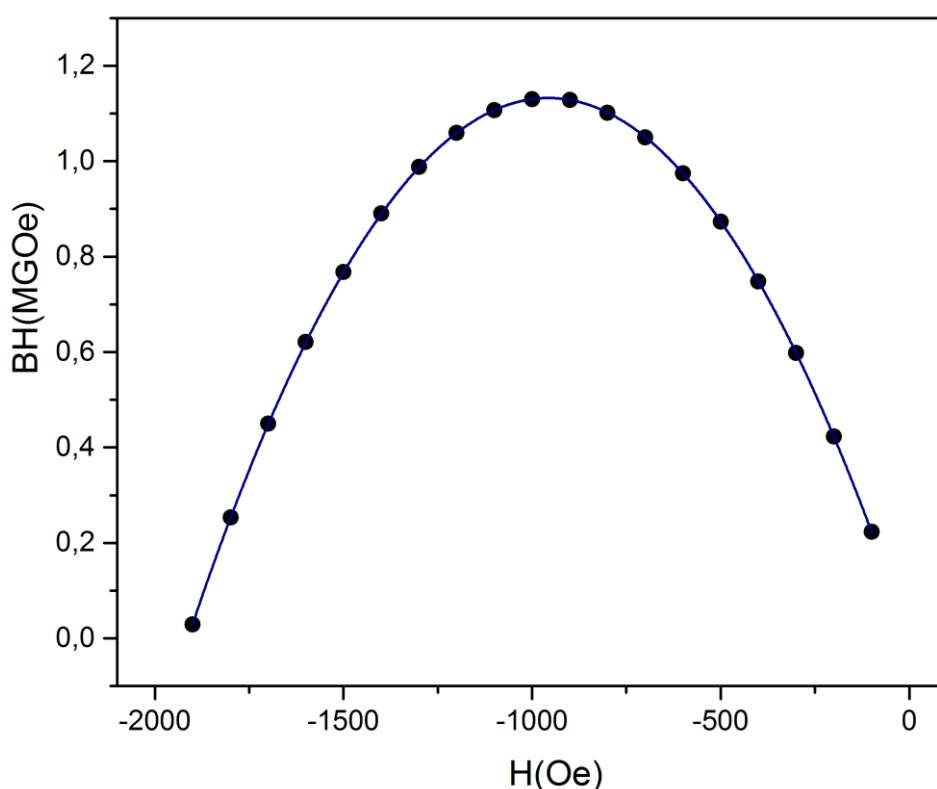


Figure 4. 18 Densité d'énergie en fonction du champ inverse dans le deuxième quadrant pour l'échantillon $SrHo_{0.01}Gd_{0.01}Sm_{0.01}Fe_{11.97}O_{19}$

La magnétisation M de l'échantillon $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$ a été mesurée en faisant varier la température T de 25°C à 580°C, comme le montre la **Figure 4.19**. On peut voir que M diminue avec l'augmentation de T . Lorsque la température augmente à partir de 25°C, la valeur de l'aimantation diminue progressivement, jusqu'à une température critique après laquelle une augmentation soudaine de l'aimantation M est observée. Cette température est appelée température de blocage T_B et sa valeur est trouvée être $T_B = 749$ K. Ce comportement indique que, en dessous de la température de blocage T_B , les nanoparticules $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$ sont magnétiquement stables, et une relaxation superparamagnétique a lieu lorsque la température dépasse la valeur T_B . De plus, il est clair que l'aimantation mesurée montre un comportement typique. Ce phénomène est appelé l'effet Hopkinson et le maximum juste en dessous de la température de Curie est appelé le pic Hopkinson. L'augmentation considérable de l'aimantation peut être expliquée par un phénomène concomitant de randomisation thermomagnétique et de réorganisation magnétique par l'expansion de la limite du domaine, avec une énergie thermique croissante [91]. L'intensité relative du pic de Hopkinson indique que les nanoparticules de $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$ sont dans l'état de domaine unique, ce qui est en bon accord avec la valeur du rapport M_r/M_s mentionnée ci-dessus. En outre, une relaxation superparamagnétique se produit, entraînant un pic net (température de pic $T_{pk} = 760$ K, qui est inférieure à la température de Curie $T_c = 765$ K). Ceci suggère une transition des nanoparticules de $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$ d'un état ferrimagnétique à un état paramagnétique.

La valeur de T_c est relativement élevée par rapport aux travaux antérieurs. Les valeurs de T_c rapportées dans la littérature incluent : 737 K for ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) [243], 740.15 K for ($\text{Sr}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$) [219] and 738.15 K ($\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{11.6}\text{Co}_{0.2}(\text{MgZn})_{0.1}\text{O}_{19}$) [244].

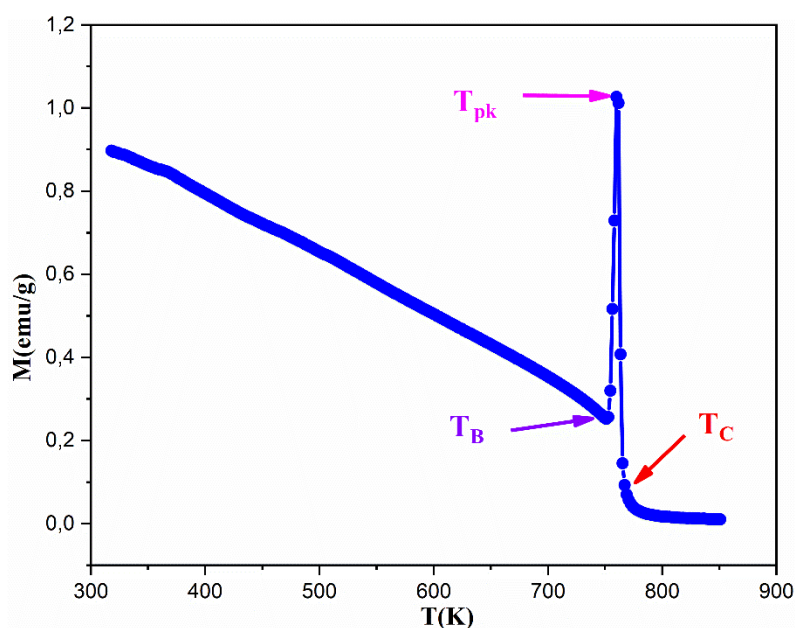


Figure 4. 19 Magnétisation en fonction de la température $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$

Comme la température de Curie T_c dépend de la force globale des interactions d'échange, on peut affirmer que l'augmentation de l'énergie d'interaction d'échange est responsable de l'augmentation de la valeur T_c . Comme il a déjà été discuté, l'augmentation des énergies d'interaction d'échange dans le composé est due à la présence d'éléments de terres rares ayant un fort couplage spin-orbite et de grands moments magnétiques, en particulier l'ion Ho^{3+} . En effet, pour compenser les effets des interactions d'échange (RE-O-Fe^{3+} et $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$) dans le composé $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$, une plus grande quantité d'énergie est nécessaire.

4.6 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons élaboré une phase pure des nanoparticules d'hexaferrite de Strontium type M dope par Sm^{3+} , Gd^{3+} et Ho^{3+} par la méthode Sol-Gel pour la première fois. Nous pouvons en retenir les conclusions suivantes :

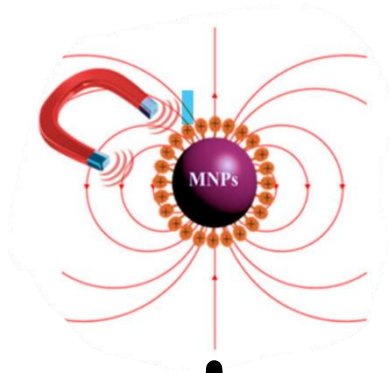
- Les résultats de DRX révèlent une phase d'hexaferrite monphasée à 1000°C. L'affinement de Rietveld a confirmé la formation d'une structure hexagonale avec le groupe d'espace $P6_3/mmc$ avec une diminution de la constante de réseau par l'effet de dopage par les éléments Sm^{3+} , Gd^{3+} et Ho^{3+} cette diminution est attribuée à l'énergie de liaison et aux interactions d'échange. La taille des cristallites calculée est de l'ordre de 49 nm.
- La cristallisation des sites cristallographiques de la structure hexaferrite de l'échantillon a été confirmée par spectroscopie IR-TF. Le spectre Raman confirme la formation de sites octaédriques, tétraédriques et trigonal-bipyramidaux.
- D'après la distribution cationique proposée, on note que les ions Gd^{3+} et Ho^{3+} ont de fortes préférences de site 12k, alors que les ions Sm^{3+} préfèrent occuper le site 2a.
- L'analyse MEB et la spectroscopie EDS ont confirmé la morphologie et l'homogénéité de la composition chimique de phase préparé.
- La bande interdite calculée à partir de spectre de la spectroscopie UV-vis NIR est de 1,62 eV, ce qui indique que $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$ est un semi-conducteur.
- D'après les propriétés magnétiques, on peut conclure que $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$ appartient à la classe des matériaux magnétiques durs. La substitution des ions Fe^{3+} dans les sites octaédriques 12K ($\uparrow$) et 2a ($\uparrow$) par des ions Sm^{3+} , Gd^{3+} et Ho^{3+} est responsable de l'augmentation des valeurs de M_s et M_r de $\text{SrHo}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Fe}_{11.97}\text{O}_{19}$. L'amélioration de H_c est due à la contribution des ions Gd^{3+} et des ions Sm^{3+} dans l'anisotropie magnéto-cristalline et Sm^{3+} , Gd^{3+} et Ho^{3+} dans les interactions d'échange. L'amélioration de $(BH)_{\max}$ est due à une augmentation de H_c et M_r . L'augmentation de la valeur T_c est due à la présence d'éléments

de terres rares ayant un fort couplage spin-orbite et de grands moments magnétiques. La nature ferrimagnétique et le comportement initial de magnétisation démontrent le comportement typique des particules à domaine unique.

- La magnétisation en fonction de la température montre un pic de Hopkinson avant la température de transition magnétique.

Cet ensemble de conclusions répond aux objectifs initiaux de ce chapitre à savoir : développer un nouveau nanomatériau magnétique dur pour des applications de traitement d'eau. De plus, il donne également une meilleure compréhension des phénomènes physiques mis en jeu. Mais, évidemment, ces conclusions amènent de nouvelles perspectives de travail de ce chapitre que l'on peut décliner de la façon suivante :

- Une autre étude pouvant faire l'objet de perspective pour ce chapitre consisterait à développer un prototype de traitement d'eau innovant à l'aide de ce nanomatériau pour l'application d'agriculture.
- Tester le prototype dans le domaine d'irrigation et étudier l'effet d'eau traitée magnétiquement sur rendement, croissance de différentes cultures et l'humidité du sol.



**Chapitre 5 Synthèse et caractérisation de nouveau
nanomatériau ferrimagnétique $\text{Sr}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Gd}_y\text{Sm}_z\text{Fe}_{(12-(z+y))}\text{O}_{19}$ pour des applications de support
d'enregistrement**

5.1 Introduction

L'utilisation de nanoparticules magnétiques, en particulier celles qui ont des propriétés ferromagnétiques ou ferrimagnétiques, a grandement contribué à la facilité et à la prospérité de notre vie moderne. C'est pourquoi les chercheurs s'efforcent de développer de nouveaux matériaux magnétiques dont les propriétés peuvent être appliquées à une grande variété d'applications. La relation inhérente entre le développement de nouveaux matériaux magnétiques à haute performance et les développements dans les secteurs de la nanotechnologie et de l'industrie peut être démontrée par les demandes toujours croissantes de ces secteurs pour des rendements toujours plus élevés. D'autre part, le rôle des nanomatériaux nouvellement développés favorise l'émergence de nouvelles nanotechnologies. En raison de la révolution numérique, les données numériques stockées dans le monde augmentent et devraient atteindre 136 ZB en 2025. Dans ce contexte, les chercheurs s'intéressent au développement de nouveaux matériaux d'enregistrement magnétique afin d'augmenter la capacité d'enregistrement magnétique. Cela nécessite de diminuer la taille du bit d'enregistrement et donc la taille des graines de matériau. Dans cette optique, l'hexaferrite de strontium possède des propriétés intéressantes telles qu'une forte aimantation à saturation de 67 emu/g, ainsi qu'une forte constante d'anisotropie de 34 KOe. En outre, elle possède une température de Neel élevée de 737 K, une bonne stabilité mécanique et une forte résistance à la corrosion. Ces propriétés font de ce matériau un candidat prometteur pour la production de dispositifs d'enregistrement de données. Contrairement aux matériaux complexes nécessitant plusieurs couches, ce matériau est peu coûteux et facile à mettre en œuvre.

L'augmentation des capacités de stockage passe par la réduction de la taille des bits d'information. Cependant, un phénomène apparaît : le superparamagnétisme qui est une relaxation de la direction d'aimantation due aux fluctuations thermiques. Pour pallier cet effet, qui dans un disque dur se traduirait par la perte des données, il faut augmenter l'anisotropie magnétique des nanoparticules, c'est-à-dire la hauteur de la barrière d'énergie à franchir pour retourner l'aimantation.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à modifier les propriétés physiques et morphologiques d'hexaferrite de Strontium pour rendre applicable dans le support d'enregistrement pour nombreux avantages qu'il présente. Pour ce faire, nous avons choisi à doper l'hexaferrite par Sm^{3+} et Gd^{3+} dans le site de Fe^{3+} et La^{3+} dans le site de Sr^{2+} .

Le premier objectif de ce chapitre est d'abord réalisé la synthèse de nanoparticules $Sr_{(1-x)}La_xFe_{(12-y-z)}Sm_yGd_zO_{19}$ par une méthode simple pour obtenir une phase pure. Pour ce faire, des nanoparticules de $Sr_{(1-x)}La_xFe_{(12-y-z)}Sm_yGd_zO_{19}$ ont été synthétisés par la voie sol-gel auto combustion.

Le second objectif de ce chapitre est l'étude structural, optique et magnétique de ces nanoparticules et de montrer la possibilité d'utilisation de ces nanoparticules dans le support d'enregistrement.

5.2 Synthèse de nanoparticules d'hexaferrite de strontium multi-dope par Sm^{3+} , Gd^{3+} et La^{3+}

5.2.1 Précurseurs utilisés

Les précurseurs de départ qui ont été utilisés pour la préparation des échantillons par la méthode de sol-gel sont de provenance Sigma-Aldrich. Leurs caractéristiques sont listées ci-dessous dans le **Tableau.5.1**. La pesée a été effectuée à l'aide d'une balance de haute précision avec une sensibilité de 10^{-4} g.

Réactifs	Origine	Propriétés
$Sr(NO_3)_2$	Sigma-Aldrich	Pureté $\geq 99.0 \%$
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$		Pureté $\geq 99.0 \%$
$Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$		Pureté $\geq 99.0 \%$
$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$		Pureté $\geq 99.0 \%$
$La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$		Pureté $\geq 99.0 \%$
$C_6H_8O_7$		Pureté $\geq 99.0 \%$
NH_4OH		Concentration 25%

Tableau 5. 1 Produits chimiques et les réactifs utilisés pour la synthèse des nanoparticules

5.2.3 Mode opératoire

Pour la synthèse des nanoparticules d'hexaferrite multi-dopé par Sm^{3+} , Gd^{3+} et La^{3+} , nous avons opté pour une méthode de sol-gel auto combustion. Des quantités appropriées de nitrates ont été dissoutes dans l'eau distillée sous agitation magnétique pendant 30 minutes, puis de l'acide citrique y a été ajouté avec un rapport molaire nitrates/acide citrique de 1:2. Une solution d'ammoniac a été ajoutée goutte à goutte dans la solution pour ajuster la valeur de pH à 7, tout en agitant à 70°C en continu jusqu'à ce que la solution se transforme en gel. Lorsque la formation du gel a commencé, nous avons chauffé le gel à 150°C jusqu'à la combustion a lieu durant 50 secondes par propagation d'un front de combustion rouge accompagné d'un dégagement de fumée. Ensuite, la poudre a été broyée à l'aide d'un mortier et d'un pilon en agate. Après le broyage, la poudre a été placée pendant une nuit dans une étuve pour la sécher complètement à 100°C. Ensuite, la poudre a été broyée une nouvelle fois. Enfin, la poudre homogénéisée a ensuite été calcinée à 1000 °C. Toutes ses étapes sont représentées dans l'organigramme de la **Figure 5.1**.



Figure 5. 1 Processus de préparation d'hexaferrite par la voie sol-gel auto combustion

5.3 Etude structurale et morphologique

5.3.1 Caractérisation par diffraction des rayons X

Pour confirmer la pureté de phase d'hexaferrite synthétisée, la diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée à la température ambiante sur des échantillons calcinés. **La Figure 5.2** montre des diffractogramme DRX représentatifs de $Sr_{(1-z)}La_zGd_xSm_yFe_{(12-x-y)}O_{19}$ ($x=y=0.01$, $z=0.3$)(SrM.RE) et $SrFe_{12}O_{19}$ (SrM). Les diffractogramme des deux échantillons montrent un comportement similaire. Tous les pics indexés confirment la formation d'une structure hexaferrite monophasée. Il n'y a aucune preuve d'une autre phase d'impureté dans les spectres DRX. Les pics de diffraction situés aux valeurs 2θ de 30.11° , 30.75° , 32.17° , 33.95° , 35.27° , 56.71° , 36.91° , 40.18° , 42.31° , 55.14° , 53.62° et 62.96° correspondent aux plans réticulaires respectifs (110), (008), (107), (114), (201), (203), (205), (205), (206), (217), (205), (2011) et (205), ce qui correspond exactement à la fiche ICDD n° 96-100-8857 (pour $SrFe_{12}O_{19}$), prouvant ainsi la formation d'une structure hexagonale pure.

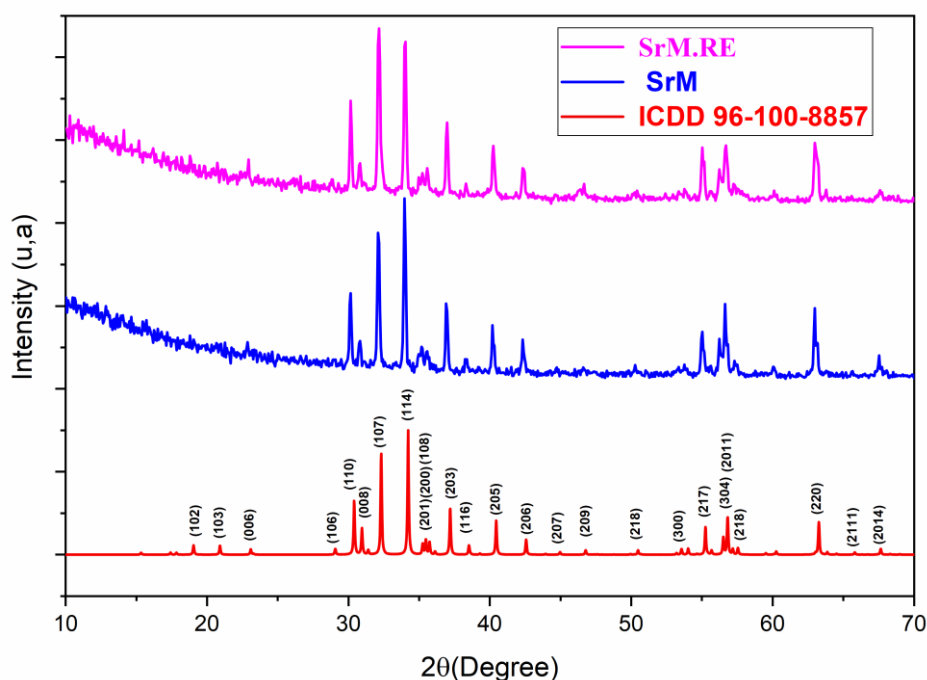


Figure 5. 2 Schéma DRX indexé des nanoparticules de $SrFe_{12}O_{19}$ (SrM) et $Sr_{0.7}La_{0.3}Gd_{0.01}Sm_{0.01}Fe_{11.98}O_{19}$ (SrM.RE)

5.3.2 Affinement du Diffractogramme des rayon X par la méthode de Rietveld

Afin d'analyser les données de diffraction des rayons X sur poudre de la phase synthétisée et de déterminer leurs paramètres structuraux, un affinement par la méthode de Rietveld en utilisant le programme Fullprof a été effectué.

L'affinement de diffraction des rayons X, réalisé avec le modèle d'une structure d'hexaferrite a été donné dans la **Figure.5.3**. Tous les pics de diffraction peuvent être indexés à la structure hexagonale avec le groupe d'espace $P6_3/mmc$, n° 194. La qualité de l'affinement a été jugée par le facteur de fiabilité (χ^2) où ($\chi^2 < 1.5$) un meilleur ajustement est obtenu.

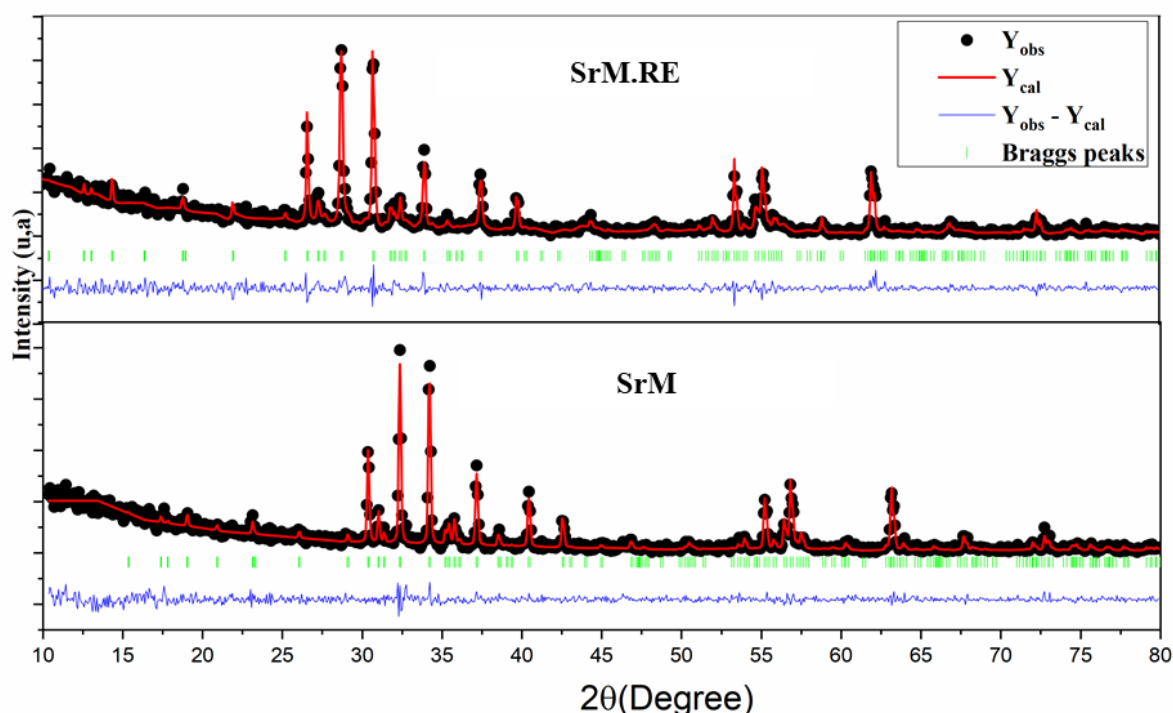


Figure 5. 3 Affinement Rietveld des deux échantillons $SrFe_{12}O_{19}$ (SrM) et $Sr_{0.7}La_{0.3}Gd_{0.01}Sm_{0.01}Fe_{11.98}O_{19}$ (SrM.RE)

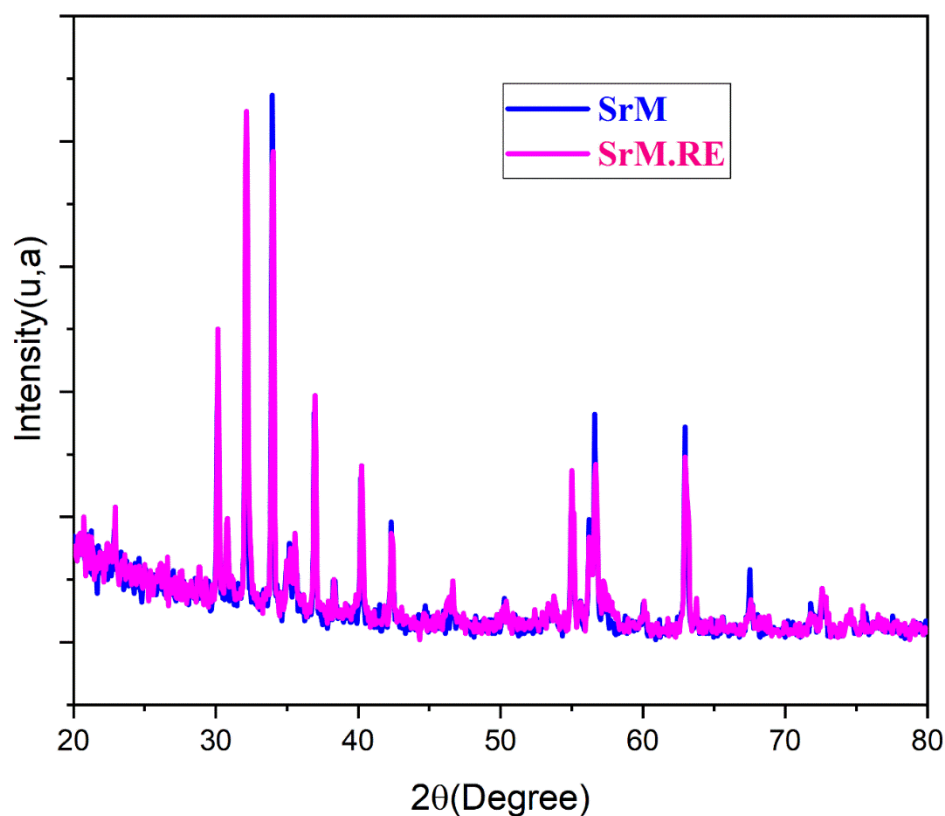


Figure 5. 4 Superposition du diagramme de diffraction des rayons X des nanoparticules de (SrM) et (SrM.RE)

Tableau 5. 2 paramètres du réseau, taille des cristallites et densité des nanoparticules $SrFe_{12}O_{19}$ (SrM) et $Sr_{0.7}La_{0.3}Gd_{0.01}Sm_{0.01}Fe_{11.98}O_{19}$ (SrM.RE)

	a(Å)	c(Å)	Volume de maille (Å ³)	c/a	Tailles des cristallites (nm)	Densité (g/cm ³)	χ^2
SrM	5.877	23.035	688.89	3.923	53	5.119	1.29
SrM.RE	5.877	23.033	688.77	3.919	46	5.127	1.22

Tableau 5. 3 Positions atomiques obtenues à partir de Rietveld pour la nanoparticule (SrM) et (SrM.RE)

		SrFe ₁₂ O ₁₉			Sr _{0.7} La _{0.3} Gd _{0.01} Sm _{0.01} Fe _{11.98} O ₁₉		
Atom	Site	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
Sr	2d	0.667	0.334	0.250	0.667	0.334	0.250
Fe ₁	2a	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe ₂	2b	0.000	0.000	0.250	0.000	0.000	0.250
Fe ₃	4f ₁	0.333	0.667	0.027	0.333	0.667	0.028
Fe ₄	4f ₂	0.333	0.667	0.308	0.333	0.667	0.311
Fe ₅	12k	0.172	0.344	0.889	0.177	0.355	0.889
O ₁	4e	0.000	0.000	0.165	0.000	0.000	0.145
O ₂	4f	0.333	0.667	0.935	0.333	0.667	0.927
O ₃	6h	0.186	0.371	0.250	0.182	0.366	0.250
O ₄	12k	0.160	0.840	0.056	0.175	0.825	0.054
O ₅	12k	0.489	-0.022	0.154	0.512	0.033	0.159

Tableau 5. 4 Différentes longueurs de liaison et angles de liaison pour les nanoparticules $SrFe_{12}O_{19}$ (SrM) et $Sr_{0.7}La_{0.3}Gd_{0.01}Sm_{0.01}Fe_{11.98}O_{19}$ ($SrM.RE$)

Site	Type de liaison	Longueur de liaison (Å)	
		SrM	SrM.RE
Fe1 (2a)	Fe1–O4	2.137	2.081
Fe2 (2b)	Fe2–O1	1.930	2.440
	Fe2–O3	1.188	1.860
Fe3 (4f ₁)	Fe3–O2	2.238	2.300
	Fe3–O4	1.846	1.835
Fe4 (4f ₂)	Fe4–O3	2.000	2.070
	Fe4–O5	1.857	1.989
Fe 5(12k)	Fe5–O1	2.160	1.960
	Fe5–O2	1.909	1.830
	Fe5–O4	2.116	2.237
	Fe5–O5	1.967	1.886
	Sr–O3	2.944	2.940
	Fe4–Fe4	2.599	23.033
	Fe5–Fe5	2.835	2.744

Type de liaison	L'angle de liaison	
	SrM	SrM.RE
Fe1–O4–Fe3	120.199	123.920
Fe1–O4–Fe5	93.888	93.502
Fe2–O1–Fe5	126.000	112
Fe2–O3–Fe4	139.481	137.6
Fe3–O2–Fe5	120.838	120
Fe4–O3–Fe4	81.038	85
Fe4–O5–Fe5	132.197	123.604
Fe5–O2–Fe5	96.076	97
Fe5–O5–Fe5	92.336	92.405

Il est clair dans le tableau 5.2 qu'il n'y a pas de changement significatif dans les paramètres du réseau et le volume d'échantillon dopé comparé à (SrM). Il est connu que le changement des paramètres du réseau est directement lié aux distances interatomiques et aux angles (2θ), dans ce cas lorsque l'angle (2θ) se déplace vers des valeurs d'angle supérieures, les paramètres du réseau diminuent. D'autre part, lorsque l'angle (2θ) se déplace vers des valeurs d'angle inférieures, les paramètres du réseau augmentent. Dans ce travail, aucun décalage n'a été observé dans la superposition du spectre de (SrM.RE) comparé à celui de (SrM). Ce qui signifie que les paramètres de la maille restent les mêmes comme montré dans la **Figure 5.4**.

La variation de la constante de réseau après substitution dépend de l'affinité électronique, de l'état d'oxydation et des rayons ioniques des éléments dopants. La substitution de cations peut entraîner une expansion du réseau. L'interaction des atomes avec les atomes voisins peut également affecter la longueur des liaisons entre eux et provoquer une modification du réseau. De plus, la substitution des ions des terres rares peut provoquer une forte interaction avec les atomes voisins et donc une diminution de la longueur des liaisons, ce qui entraîne la réduction des paramètres du réseau. Le volume de maille calculé pour l'échantillon non dope est de $688,89 \text{ \AA}^3$ et celui de l'échantillon dopée est de $688,77 \text{ \AA}^3$. Il est clair que la valeur du volume de maille de (SrM.RE) est inférieure à celle de (SrM) de 0,01 %. En se basant sur le rayon ionique, cela peut être dû au remplacement des ions Fe^{3+} ($0,67 \text{ \AA}$) dans le site octaédrique par des ions Gd^{3+} ($0,94 \text{ \AA}$), et Sm^{3+} ($0,96 \text{ \AA}$) plus grands. En considérant le rayon ionique de La^{3+} ($1,22 \text{ \AA}$) et Sr^{2+} ($1,32 \text{ \AA}$), il est clair que La^{3+} remplace Sr^{2+} . La différence entre les rayons ioniques des dopants peut aussi être une raison pour ce changement qui n'est pas significatif.

Les positions atomiques affinées d'échantillon dopé ont montré de petits décalages par rapport à l'échantillon non dope, comme le montre le tableau 5.3. Ces décalages ont entraîné des variations de certains angles et longueurs de liaison, comme le montrent les données représentatives du tableau 5.5.

Dans le but de déterminer la qualité de la structure, nous avons calculé le rapport c/a . Le rapport c/a de la structure hexagonale doit être inférieur à 3.98. Les valeurs trouvées pour (SrM) et (SrM.RE) sont respectivement 3.923 et 3.919. Ces valeurs sont en bon accord avec la valeur liée à la structure hexagonale [245].

5.3.3 Taille des cristallites par la méthode de Debye-Scherer

Les tailles des cristallites des échantillons ont été calculées en utilisant la formule de Debye-Scherer [211]. La taille des cristallites de (SrM.RE) diminue par rapport au (SrM). Cette diminution peut être expliquée par le fait que l'échantillon dopé aux ions de terres rares (RE^{3+}) a une stabilité thermique

élevée comparée à celle de l'échantillon non dopé. De plus, d'un point de vue énergétique, les énergies de dissociation des liaisons relatives aux liaisons de $Sm^{3+}-O^{2-}$ (573 kJ/mol), $Gd^{3+}-O^{2-}$ (715 kJ/mol), et $La^{2+}-O^{2-}$ (798 kJ/mol) sont plus élevées comparées à celles de $Fe^{3+}-O^{2-}$ (407 kJ/mol) et $Sr^{2+}-O^{2-}$ (426.3 kJ/mol) [153], [213]. Par conséquent, plus d'énergie est nécessaire pour incorporer les ions RE^{3+} dans la structure du matériau hexaferrite et former les liaisons de $RE^{3+}-O^{2-}$. Pendant le processus de formation des liaisons, l'énergie interne change au cours de la réaction chimique car l'énergie des liaisons fait partie de l'énergie interne. Dans le cas de la structure non dopé le travail est négligé et la variation de l'enthalpie sera égale à la variation de l'énergie interne. La variation de l'énergie de liaison conduira directement à la variation de l'enthalpie. Ainsi, plus d'énergie est requise pour l'échantillon dopé par les éléments des terres rares afin de réaliser la cristallisation et la croissance des grains.

5.3.4 Analyse par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

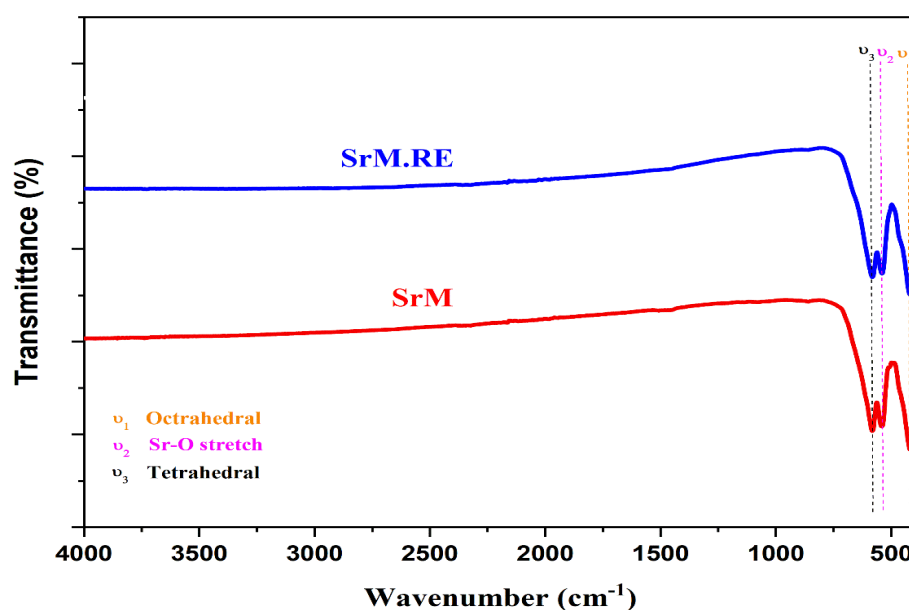


Figure 5. 5 Spectres IR-TF pour les nanoparticules de $SrFe_{12}O_{19}$ (SrM) et $Sr_{0.7}La_{0.3}Gd_{0.01}Sm_{0.01}Fe_{11.98}O_{19}$ (SrM.RE)

Pour confirmer la réaction complète et la formation d'une phase pure des deux échantillons d'hexaferrite après la calcination, l'analyse IR-TF des deux échantillons a été enregistrée dans la gamme de 4000-400 cm^{-1} . La **Figure 5.5** montre les spectres IR-TF des deux échantillons.

Tous les spectres mettent en évidence la formation d'hexaferrite. La bande d'absorption spécifique observée à 586.86 cm^{-1} et à 424.76 cm^{-1} est particulièrement attribuée à la bande de vibration d'étirement Fe-O dans le site tétraédrique et octaédrique respectivement. La bande d'absorption

observé à 538.64 cm⁻¹ est associée à la bande de vibration Sr-O [246]. Il est intéressant de noter que l'intensité du pic de l'échantillon dopé est différente de celle de l'échantillon non dopé. Ceci peut être expliqué par la polarisation chimique des liaisons chimiques internes pour (SrM.RE) qui est fortement renforcée par les éléments de dopage, car des liaisons chimiques O-La³⁺ a été formées. Ainsi, l'atome d'oxygène de la liaison Fe-O pourrait être partagé avec les atomes Sm³⁺ et Gd³⁺, ce qui contribue probablement au couplage vibrationnel entre Fe-O et M-O (M=Sm³⁺ et Gd³⁺). Cela permet également de déduire que les éléments dopés sont combinés à la structure interne de l'hexaferrite de strontium de type M.

5.3.5 Analyse par Spectroscopie Raman

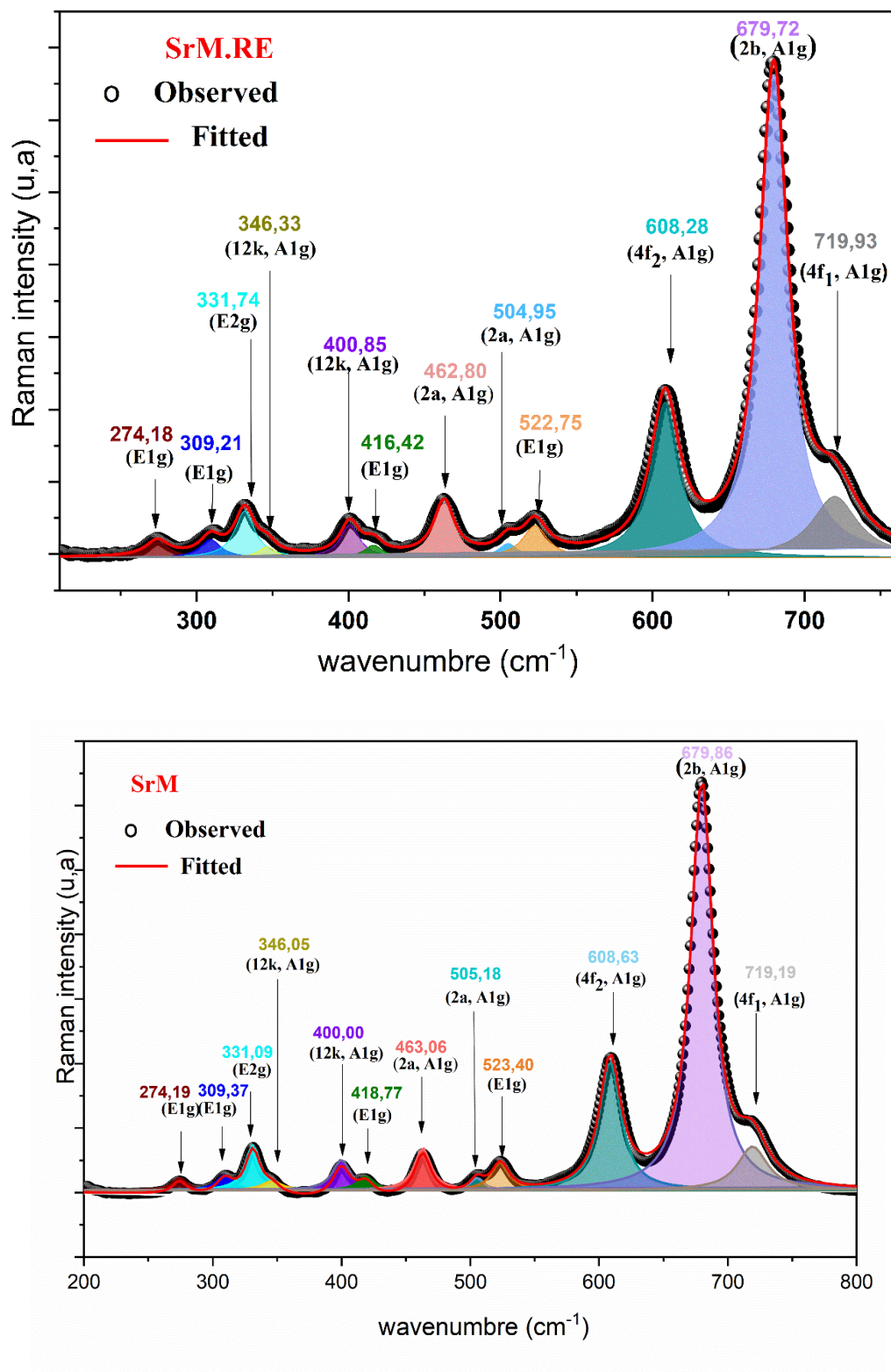


Figure 5. 6 Spectres Raman des nanoparticules de $SrFe_{12}O_{19}$ (SrM) et $Sr_{0.7}La_{0.3}Gd_{0.01}Sm_{0.01}Fe_{11.98}O_{19}$ (SrM.RE)

La spectroscopie Raman est une technique permettant d'observer les modes vibrationnels caractéristiques des échantillons, et donc d'identifier leurs phases ou leurs composés chimiques. Il est ainsi possible de détecter une petite quantité d'impuretés. Les informations fournies par cette analyse sont complémentaires de celles fournies par l'analyse IR-TF. La **Figure 5.6** représente les spectres Raman de (SrM) et (SrM.RE). Kreisel et al. ont rapporté que 30 modes IR actifs ($13A_{2u} + 17E_{1u}$) et 42 modes Raman actifs ($11A_{1g} + 14E_{1g} + 17E_{2g}$) sont attendus pour le système hexaferrite. La classification de ces phonons est résumée dans le **Tableau 5.4**. Les spectres Raman des deux échantillons ont montré uniquement les phonons caractéristiques de la structure hexaferrite, aucun nouveau phonon n'a été observé, confirmant que les deux échantillons sont monophasés et que les éléments de terres rares ont pénétré dans les sites cristallographiques hexaferrite.

Tableau 5. 5 Décalage Raman observé et l'attribution au site et à la symétrie du cristal pour les nanoparticules de $SrFe_{12}O_{19}$ (SrM) et $Sr_{0.7}La_{0.3}Gd_{0.01}Sm_{0.01}Fe_{11.98}O_{19}$ (SrM.RE)

Site	Nombre d'onde				Symétrie	Assignment
	SrM	SrM.RE	$ \Delta RAMAN ^*$	Kreisel et al		
$4f_1(\downarrow)$	719.19203	719.9383	0.74627	713	A1g	Tetrahedral $Fe^{(3)} - O_4$
$2b(\uparrow)$	679.86294	679.7245	0.13844	684	A1g	bipyramide $Fe^{(2)} - O_5$
$4f_2(\downarrow)$	608.6377	608.2846	0.3531	614	A1g	Octahedral $Fe^{(4)} - O_6$
	523.4077	522.7575	0.6502	527	E2g	
$2a(\uparrow)$	505.18667	504.9566	0.23007	512	A1g	Octahedral $Fe^{(1)} - O_6$ and $Fe^{(5)} - O_6$
	463.06695	462.8021	0.26485	467	A1g	
$12k(\uparrow)$	418.77018	416.4281	2.34208	417	E1g	Octahedral dominated $Fe^{(5)} - O_6$
	400.0034	400.8555	0.8521	409	A1g	
	346.0538	346.3376	0.2838	340	A1g	Octahedral (mixed)
	331.09216	331.7432	0.65104	335	E2g	
	309.37665	309.2120	0.16465	317	E1g	
	274.19633	274.1895	0.00683	285	E1g	
*Raman shift						

5.3.6 Préférence de site et distribution des cations

Il a été rapporté dans des études précédentes que La^{3+} préfère le site Sr (2d) [247]–[250]. Cependant, il existe une incertitude concernant la préférence de site de Sm^{3+} et Gd^{3+} . Quelques études ont suggéré que les Sm^{3+} et Gd^{3+} préfèrent occuper le site Sr (2d) [251]–[256], tandis que d'autres rapports ont affirmé que les Sm^{3+} et Gd^{3+} préfèrent occuper le site de Fe. Il convient de noter que les intensités DRX de quelques plans de réflexions de notre échantillon telles que (038), (107), (209), (2011), (2014), (220) ont été considérablement réduites comme le montre la **Figure 5.7**, tandis que le reste du motif est resté inchangé. On observe sur la **Figure 5.7** que les plans (038), (107), (209) contiennent des sites Sr^{2+} et que les plans (2011), (2014), (220) contiennent des sites Fe^{3+} . Par conséquent, les intensités des profils $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ et $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Fe}_{11.98}\text{O}_{19}$ ne différeront que dans ces plans. En considérant le rayon ionique de La^{3+} (1.36 Å) et de Sr^{2+} (1.44 Å), il est clair que La^{3+} est plus probable de remplacer Sr^{2+} . Malgré le fait que les rayons ioniques des ions Gd^{3+} (0.94 Å) et Sm^{3+} (0.96 Å) sont plus grands que ceux des ions Fe^{3+} (0.67 Å), les sites octaédriques sont assez grands pour accueillir ces éléments. Par conséquent, les ions Sm^{3+} et Gd^{3+} sont plus probable de remplacer les ions Fe dans les sites octaédriques. Basant de notre travail publié précédemment [50], l'analyse volumique des différents sites du réseau hexagonal prédit que le site (2d) est le plus susceptible d'être substitué par La^{3+} comme le montre le tableau 5.6. On peut conclure que La^{3+} occupe les sites Sr^{2+} tandis que les ions Sm^{3+} et Gd^{3+} occupent les sites Fe^{3+} .

Afin de mieux corréler les mesures Raman avec la structure et la distribution cationique, une analyse du décalage des bandes d'échantillon dope a été effectuée. Ce décalage est observé dans cinq bandes. Un déplacement vers des fréquences plus élevées dans la bande de vibration (E_{2g}) (331.09216 à 331.7431) qui est associée au site Sr (2d) a été observé. Ceci peut être expliqué par les changements de force constante comme indiqué dans le tableau 5.5, qui fournissent la preuve que La^{3+} occupe le site Sr^{2+} . L'autre déplacement est observé dans la bande associée au site 12k, 2a et 4f₂. Ce comportement pourrait être expliqué par le fait que l'introduction de Sm^{3+} et de Gd^{3+} dans les sites Fe^{3+} provoque le déplacement des atomes d'oxygène et le décalage observé dans les sites 12k, 2a et 4f₂ peut être expliqué par l'occupation de Gd^{3+} dans le site 12k, et Sm^{3+} étant distribué dans les sites 4f₂ et 2a, avec une teneur plus élevée dans le site 4f₂. Ce résultat est en bon accord avec les résultats de la littérature [257], [258]. Le dernier décalage observé dans la bande du site 4f₁ est probablement dû à la neutralité de la charge dans la structure hexaferrite. Le remplacement de Sr^{2+} par La^{3+} transforme également une partie de Fe^{3+} en Fe^{2+} [45]. Par conséquent, plus la teneur en La^{3+} est importante, plus les ions Fe^{3+} du site 4f₁ sont convertis en Fe^{2+} .

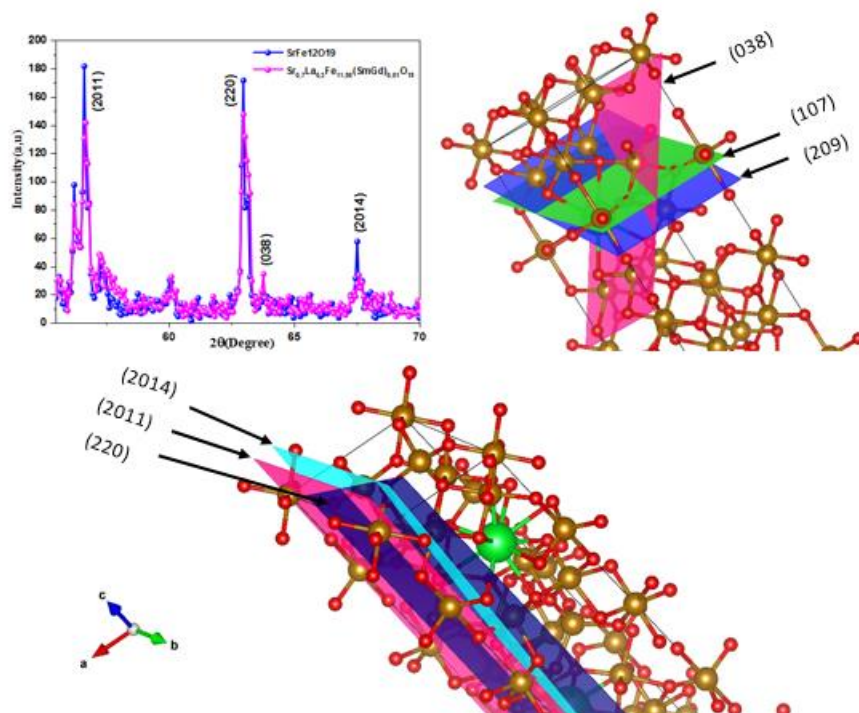
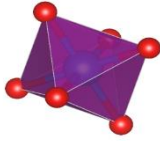
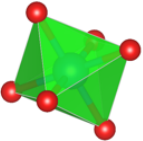
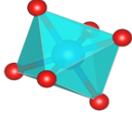
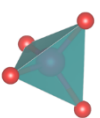
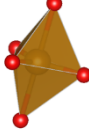
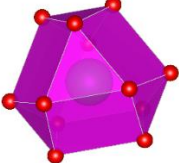


Figure 5. 7 Comparaison des intensités des plans et des intersections de ces plans dans la cellule élémentaire

Tableau 5. 6 Volume des différents sites cristallographiques des deux échantillons

		Octahedral sites (Fe)			Tetrahedral site(Fe)	Tirgonal bipyramodal site(Fe)	Sr site	
		12 K	2 a	4 f ₂	4 f ₁	2 b	2 d	
								
SrM	Volume(Å) ³	11. 386	11. 851	9. 197	3. 756	6. 905	56.526	
	Longueur moyenne des liaisons (Å)	1. 986	2. 077	1. 950	1. 944	1. 905	2.918	
SrM.RE	Volume (Å) ³	10.638	13.673	10.572	3.495	7.321	49.500	
	Longueur moyenne des liaisons(Å)	2.031	2.161	2.017	1.822	2.092	2.711	
SrM theory	Volume (Å) ³	10.914	9.665	9.959	3.505	6.513	54.260	
	Longueur moyenne des liaisons(Å)	2. 021	1. 937	1. 970	1. 898	1. 987	2.860	
Sr _{0.5} La _{0.5} Fe ₁₂ O ₁₉	Volume (Å) ³	---	---	---	---	---	La in 2d	Sr in 2d
							51.52	54.15
	Average V (Å) ³						52.83	

5.3.7 Etude morphologique et analyse élémentaire par EDS des phases préparées

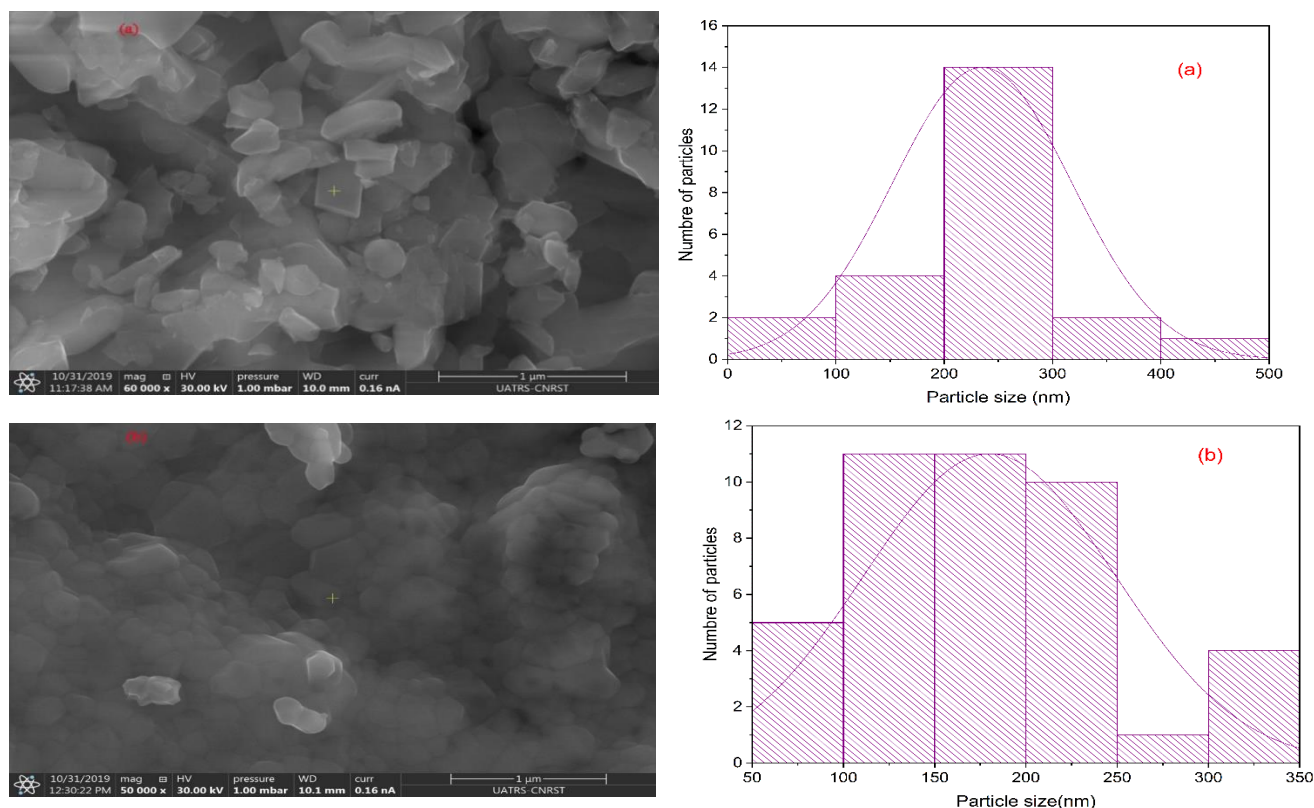


Figure 5. 8 Images MEB et analyse de la distribution de la taille des particules pour l'échantillon de : (a) (SrM), (b) (SrM.RE)

Le rôle de la morphologie dans la conception des matériaux est très important pour obtenir les propriétés souhaitées. Les propriétés physiques peuvent être modifiées de manière significative en changeant la morphologie des matériaux. La morphologie de (SrM) et (SrM.RE) a été analysée par microscopie MEB. La distribution des tailles des particules a été estimée en analysant l'image MEB avec le logiciel ImageJ. La valeur obtenue est entre 50 et 500 nm pour les deux échantillons. Les images obtenues des échantillons préparés sont données dans la **Figure 5.8**. Dans l'échantillon non dope, on observe de petites particules agglomérées sans forme géométrique particulière. D'autre part, un effet significatif du dopage des éléments de terres rares sur la morphologie est clairement observé sur l'image. Cela apparaît dans la forme et la taille des grains et des joints de grains. De plus, la densification de l'échantillon dopé peut également être observée sur la **Figure 5.8 (b)**.

Le problème qui limite les performances des supports d'enregistrement à haute densité est le bruit du support qui résulte du couplage entre les grains magnétiques. Les chercheurs montrent que l'interaction entre les petits grains devient importante lorsque la taille des grains magnétiques est

inférieure à 50 nm [259]. En effet, nous avons obtenu des nanoparticules pour des échantillons dopés avec une taille moyenne de cristallite de 46 nm et une distribution de taille de particule entre 50 et 350 nm. De plus, l'enregistrement perpendiculaire fournit une nouvelle technique pour retarder la limitation de la stabilité thermique. Une raison importante pour le mode d'enregistrement perpendiculaire est l'axe relativement facile de chaque grain magnétique aligné relativement dans la direction perpendiculaire au plan du dispositif de stockage. Dans ce contexte, la morphologie de notre échantillon dopé favorise ce comportement [260]. Ce travail donne clairement des résultats importants en termes de morphologie et de taille des cristallites (46 nm et distribution de taille entre 50 et 350nm) qui augmentent le nombre de grains dans la zone de bit pour l'échantillon dopé ce qui pourrait être bénéfique du point de vue de nombreuses applications telles que les supports d'enregistrement.

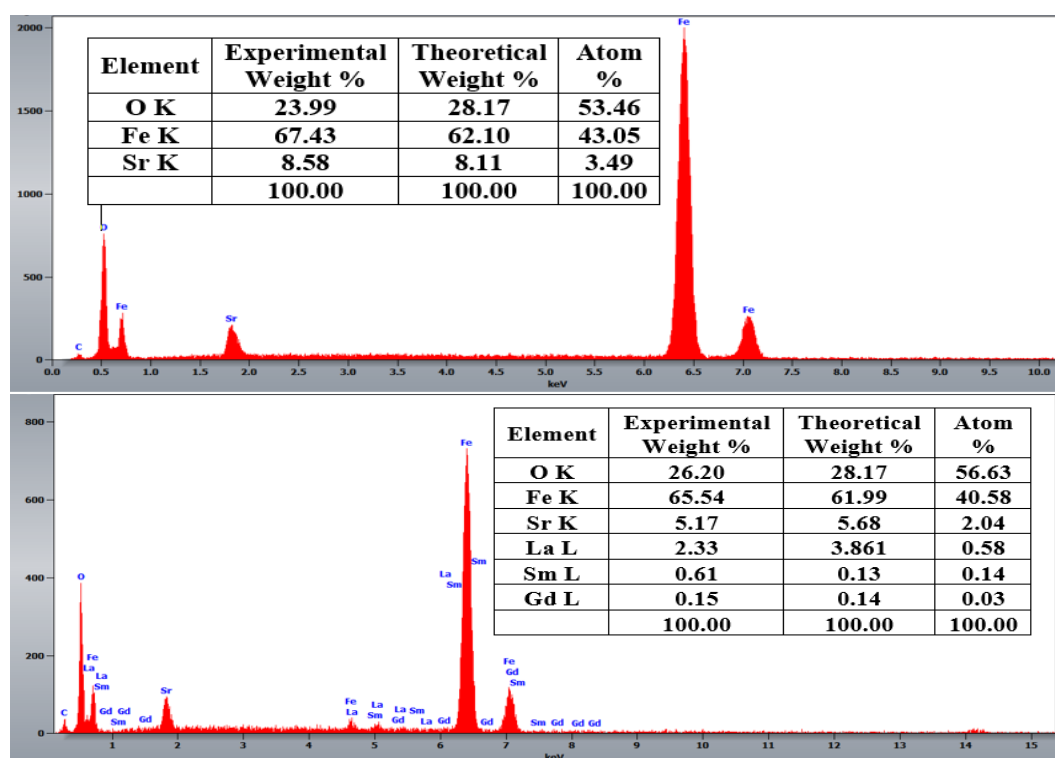


Figure 5. 9 Analyse d'images EDS pour les échantillons de $SrFe_{12}O_{19}$ (SrM) et $Sr_{0.7}La_{0.3}Gd_{0.01}Sm_{0.01}Fe_{11.98}O_{19}$ (SrM.RE)

Pour étudier la composition chimique globale des nanoparticules synthétisées, des analyses par spectroscopie EDS ont été réalisées comme le montre la **Figure 5.9**. L'objectif était de confirmer l'insertion d'éléments de terres rares dans la structure. Pour les deux échantillons, l'analyse EDS montre la présence des éléments (Sr, Fe et O) et (Sr, La, Gd, Sm, Fe et O) pour (SrM) et (SrM.RE)

respectivement. D'autre part, on peut noter que les valeurs expérimentales (déterminées par EDS) des éléments des deux échantillons sont proches des pourcentages théoriques. Ce qui confirme que la structure cristalline a présenté une composition chimique homogène.

5.4 Etude Optique par spectroscopie UV-visible

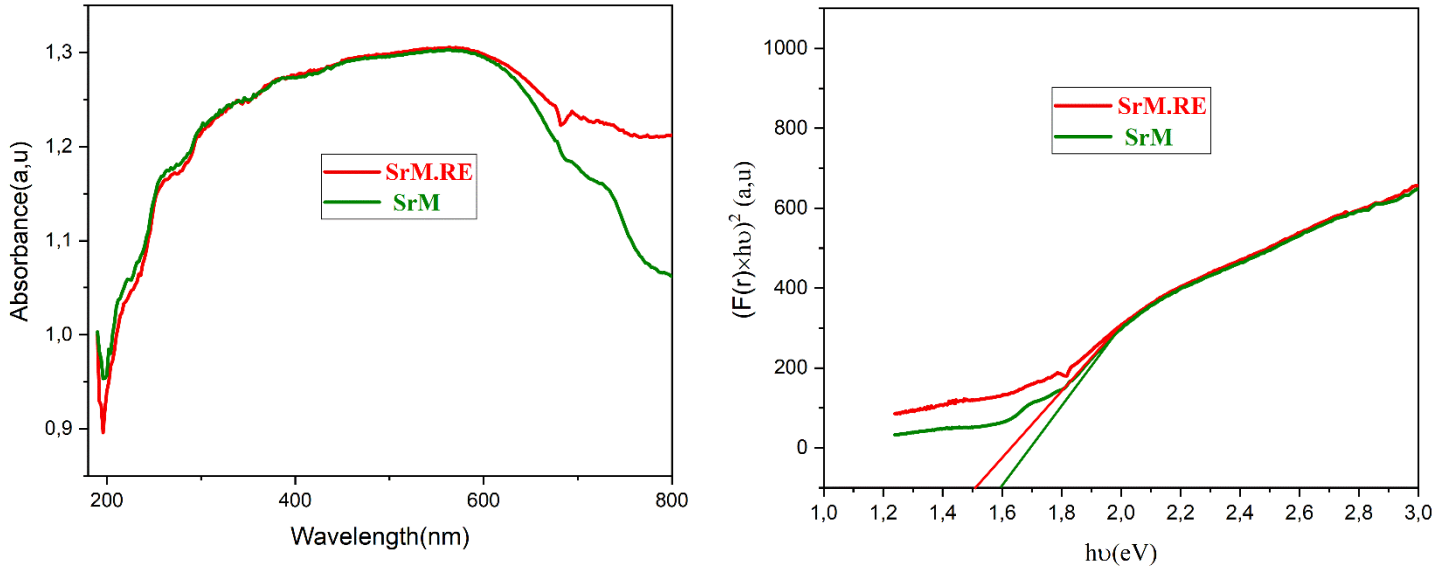


Figure 5. 10 Spectres d'absorption et bande interdite optique pour les nanoparticules de $SrFe_{12}O_{19}$ (SrM) et $Sr_{0.7}La_{0.3}Gd_{0.01}Sm_{0.01}Fe_{11.98}O_{19}$ (SrM.RE)

Les spectres UV-Vis de (SrM) et (SrM.RE) sont représentés dans la **Figure 5.10**. L'analyse UV-Vis a été réalisée à température ambiante dans l'intervalle de 190-800 nm. Il est important de noter qu'il n'y a pas de changement significatif dans l'absorption dans l'intervalle (190-600) nm pour l'échantillon dopé comparable à l'échantillon non dope. Mais au-delà de cet intervalle, une diminution de l'absorption pour l'échantillon non dopé est observée.

La valeur du gap optique de notre échantillons a été estimée en utilisant l'équation suivante[220] :

$$[\alpha hv]^n = A(hv - E_g)$$

Avec h est la constante de Plank, hv est l'énergie du photon, A est une constante relative au matériau et n est égal à 2 ou 1/2 pour les transitions directes et indirectes, respectivement. La valeur du gap optique est déterminée à partir de l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe de $\alpha hv = A(hv - E_g)^n$ à $[\alpha hv]^2 = 0$. Aucune relation linéaire n'a été trouvée pour $n = 1/2$, suggérant que le (SrM) et le (SrM.RE) ont une transition directe. Les valeurs de la bande optique de (SrM) et (SrM.RE)

tirée à partir du graphique sont respectivement de 1.60 eV et 1.52 eV. Ceci indique que les deux échantillons sont des semi-conducteurs. Selon la littérature, la variation de la bande optique dépend des facteurs tels que le confinement quantique et la taille des cristallites [261]. Lors de dopage par Sm^{3+} , Gd^{3+} et La^{3+} , l'énergie de la bande interdite diminue, même si la taille des particules diminue. Cela contraste avec le phénomène normal de confinement quantique. Donc ce comportement peut être dû à la formation de sous-bandes entre la bande interdite et la bande de conduction, et les sous-bandes fusionnent avec la bande de conduction pour former une bande continue [262].

5.5 Étude des propriétés magnétiques

La Figure 5.11 représente les boucles d'hystérésis du (SrM.RE) et du (SrM) à température ambiante (300 K), avec un champ appliqué de ± 10 kOe. L'aimantation de saturation (M_s), la constante d'anisotropie magnétocristalline (K_1) et le champ d'anisotropie (H_a) sont déterminés en utilisant les équations proposées dans le chapitre 4.

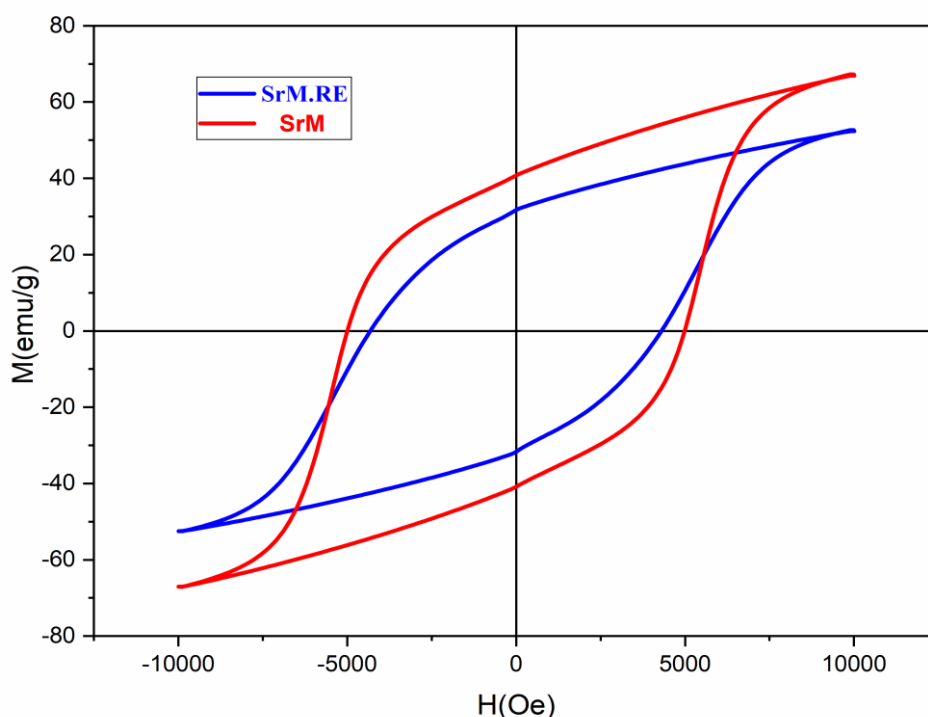


Figure 5. 11 Cycles d'hystérésis pour les nanoparticules de $SrFe_{12}O_{19}$ (SrM) et $Sr_{0.7}La_{0.3}Gd_{0.01}Sm_{0.01}Fe_{11.98}O_{19}$ (SrM.RE)

Tableau 5. 7 Propriétés magnétiques mesurées des nanoparticules de $SrFe_{12}O_{19}$ (SrM) et $Sr_{0.7}La_{0.3}Gd_{0.01}Sm_{0.01}Fe_{11.98}O_{19}$ (SrM.RE)

	H_c (Oe)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	M_r/M_s	K_1 (emu Oe/g) $\times 10^6$	H_a (Oe) $\times 10^4$	T (°C)	(BH) _{MAX} (MGOe)	(BH) _{MAX} (kJ/m ³)
SrM	5001,73	78.207	40.778	0.52	9.144	23.358	521,65	1.34	10.66
SrM.RE	4296.39	62.291	30.71	0.49	6.842	21.960	490.68	0.98	7.79

En raison de l'absence de saturation magnétique, l'aimantation à saturation (M_s) des deux échantillons a été déterminée en utilisant la loi d'approche de la saturation (LAS) [258]. La valeur de M_s pour l'échantillon (SrM.RE) est de (62.291 ± 0.109) emu/g. Cette valeur est significativement réduite que celle de l'hexaferrite de Strontium non dope (78.207 ± 0.120) emu/g. L'aimantation à saturation dépend des forces d'interaction d'échange de Fe^{3+} -O- Fe^{3+} et du phénomène de spin canting, de la dilution magnétique des charges de l'état de valence des ions Fe^{3+} (3d5 à haut spin) en Fe^{2+} (3d6 à bas spin), ainsi que de la distribution des cations et de la taille des particules . Il est rapporté dans la littérature que la valeur de M_s diminue avec le dopage aux terres rares sur le site Sr^{2+} [263]. Ceci est dû au changement de l'état de valence du fer de (+3) à (+2) sur le site 4f1 pour maintenir l'électroneutralité de la structure et pour équilibrer la charge après avoir remplacé Sr^{2+} par La^{3+} , le système doit adopter la configuration suivante :



Le dopage de Sr^{2+} par La^{3+} peut partiellement influencer l'interaction de super-échange de Fe^{3+} -O- Fe^{3+} en raison du changement d'état de valence du Fe dans le site 4f1.

Dans le cas de l'hexaferrite de strontium, les ions magnétiques occupent cinq sites cristallographiques différents (2b, 4f1, 4f2, 2a et 12k), dont trois sont octaédriques, un tétraédrique et un bipyramidal, comme mentionné ci-dessus. Les interactions de super-échange entre ces ions via les ions O^{2-} donnent naissance à la structure magnétique hexaferrite de type M, et la force de ces interactions détermine leurs propriétés magnétiques uniques.

Les ions magnétiques du réseau de l'hexaferrite sont trop éloignés les uns des autres pour interagir via des forces d'échange normales entre les moments magnétiques localisés. Par conséquent, les

interactions indirectes de super-échange entre les ions magnétiques sont dominantes. Si deux ions magnétiques (M1 et M2) interagissent via un ion O^{2-} . La force de l'interaction est déterminée par l'angle de liaison M1-O-M2, qui est fort à des angles de liaison proches de 180° et faible à environ 90° , comme le montre la **Figure 5.12**.

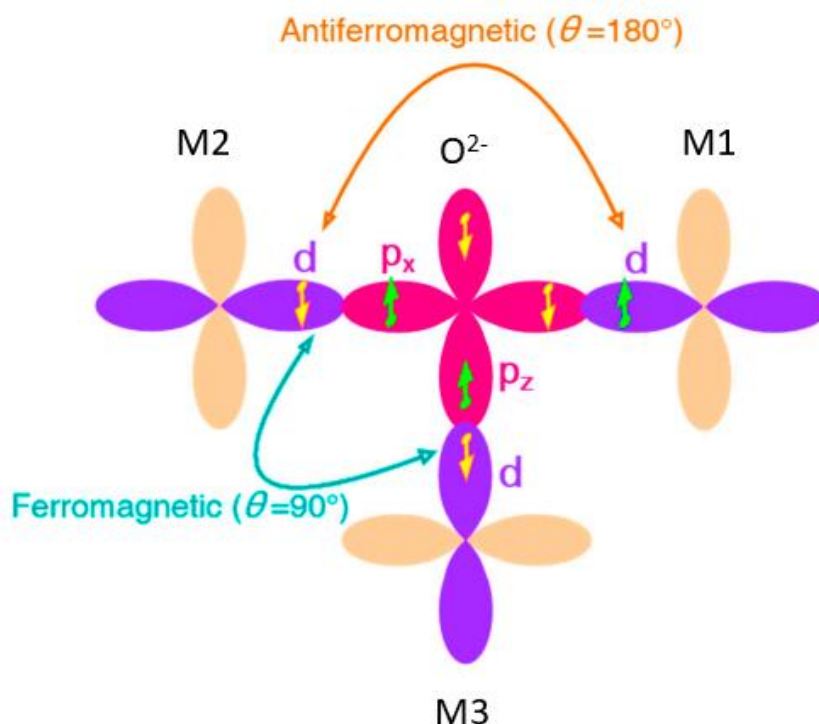


Figure 5. 12 Diagramme schématique des interactions magnétiques de super-échange

Selon la **Figure 5.12** le moment de spin-up de M1 situé près d'un ion O^{2-} repousse l'orbite de spin-up de l'ion O^{2-} , ce qui entraîne une séparation de ses orbitales de spin-down. Si l'angle de liaison est proche de 180° , les interactions de super-échange forcent le moment magnétique de l'ion M2 à être antiparallèle à l'orbite de spin la plus proche de l'ion O^{2-} , c'est-à-dire antiparallèle à l'orientation du moment magnétique de M1, ce qui conduit à un couplage antiferromagnétique entre les deux ions. D'autre part, le cas extrême d'un angle de liaison de 90° ne force pas l'alignement antiparallèle des moments magnétiques de M1 et M3. Si l'on considère les interactions magnétiques entre deux sous-réseaux magnétiques voisins A (tétraédrique) et B (octaédrique), l'angle de liaison M-O-M entre deux ions magnétiques du même sous-réseau (interaction de type A-A ou B-B) est généralement proche de 90° .

Dans le cas de notre échantillons, l'angle de liaison de deux ions de site $4f_2$ dans $(SrM.RE)$ ($4f_2(\downarrow)$ - O - $4f_2(\downarrow)$) est de 85° et les angles entre les liaisons ($12k(\uparrow)$ - O - $12k(\uparrow)$) sont de l'ordre de $92,405^\circ$. Il en résulterait des interactions intra-sous-réseau plus faibles que les interactions inter-sous-réseau. Où l'angle entre les liaisons ($2b(\uparrow)$ - O - $4f_2(\downarrow)$) est de $137,6^\circ$. Ceci montre que les interactions de super-échange sont dominées par les interactions inter-sous-réseaux. Cette interaction de super-échange est la plus forte dans la structure hexaferrite. L'interaction $2b(\uparrow)$ - $4f_2(\downarrow)$ est une interaction d'orientation forçant un flux antiparallèle entre les sites $2b(\uparrow)$ (spin-up) et $4f_2(\downarrow)$ (spin-down). D'autre part, l'interaction $12k(\uparrow)$ - $4f_2(\downarrow)$ est plus forte que l'interaction $2b(\uparrow)$ - $12k(\uparrow)$ comme le montre le Tableau 5.4. Les interactions $12k(\uparrow)$ - $4f_2(\downarrow)$ sont plus fortes que les interactions $2b(\uparrow)$ - $12k(\uparrow)$. Les forces relatives des interactions de super-échange discutées ci-dessus sont responsables de la structure magnétique de l'hexaferrite de strontium. En conséquence, le dopage des éléments de terres rares conduit à une diminution des interactions dominantes dans l'hexaferrite. Ces interactions de super-échange discutées ci-dessus sont probablement responsables de la diminution de M_s .

Une autre raison de la diminution de la valeur M_s est associée à la distribution cationique dans la maille unitaire d'hexaferrite. Selon l'analyse de préférence de site et de distribution cationique du présent travail, les ions Gd^{3+} préfèrent occuper le site $12k(\uparrow)$, tandis que les ions Sm^{3+} préfèrent occuper le site $4f_2(\downarrow)$ et le remplacement de Sr^{2+} par La^{3+} transforme certains ions Fe^{3+} en Fe^{2+} dans le site $4f_1(\downarrow)$. La substitution des ions Fe^{3+} dans les sites octaédriques $12k(\uparrow)$ et $4f_2(\downarrow)$ par Sm^{3+} et Gd^{3+} et la réduction de certains ions Fe^{3+} en Fe^{2+} dans le site $4f_1(\downarrow)$ peuvent être responsables de la diminution de la valeur de M_s dans l'échantillon $(SrM.RE)$. En effet, les moments magnétiques théoriques des ions Sm^{3+} , Gd^{3+} , Fe^{3+} et Fe^{2+} sont respectivement de 0,71, 7, 5 et 4 μ_B .

Le moment magnétique total théorique par maille unitaire $M_{th,tot}(SrM.RE)$ d'échantillon $(SrM.RE)$ peut être calculé à l'aide de l'équation (5), où $M(\uparrow)$ et $M(\downarrow)$ sont les moments magnétiques des sous-réseaux avec spin up et spin down, respectivement. $M_{th,tot}(SrM.RE)$ peut être calculé comme suivant :

$$M_{th,tot}(SrM.RE) = 2 \times (5.99 \times M(Fe^{3+}, 12k(\uparrow)) + 0.01 \times M(Gd^{3+}, 12k(\uparrow)) + M(Fe^{3+}, 2a(\uparrow)) + M(Fe^{3+}, 2b(\uparrow)) - 0.7 \times M(Fe^{2+}, 4f_1(\downarrow)) + 0.3 \times M(Fe^{2+}, 4f_1(\downarrow)) - 0.01 \times M(Sm^{3+}, 4f_2(\downarrow)) - 1.99 \times M(Fe^{3+}, 4f_2(\downarrow))) \quad (5)$$

$$M_{th,tot}(SrM.RE) = 2 \times ((5.99 \times 5\mu_B) + (0.01 \times 7) + (5\mu_B) + (5\mu_B) - (0.7 \times 5\mu_B) - (0.3 \times 4\mu_B) - (1.99 \times 5\mu_B) - (0.01 \times 0.71\mu_B))$$

$$M_{th,tot}(SrM.RE) = 50.72\mu_B / \text{maille unitaire}$$

La valeur du moment magnétique total théorique par maille unitaire d'échantillon (SrM) $M_{th,tot}(SrM)$ peut être calculée de la même manière qui est égal à $40 \mu_B$. Par conséquent, la raison derrière la diminution de la valeur de M_s du présent travail ne peut pas être expliquée uniquement par le modèle de Néel.

La diminution de la valeur M_s peut être expliquée en prenant en compte d'autres facteurs :

- ✚ Comme mentionné précédemment, la substitution des ions Sr^{2+} par des ions La^{3+} dans le site (2d) réduit la charge de l'ion Fe^{3+} en Fe^{2+} pour conserver l'électroneutralité de la structure. En effet, comme la teneur en ions La^{3+} est de 30% par rapport à celle en Sr^{2+} , 30% des ions Fe^{3+} sont réduits en ions Fe^{2+} . Ces ions peuvent migrer d'un site à l'autre et/ou subir une inversion d'orientation de spin. L'analyse Raman de l'échantillon ($SrM.RE$) suggère que ces ions Fe^{2+} occupant le site 4f1, indiquant que les ions Fe subissent à la fois une migration et une inversion d'orientation de spin. Cela conduit à des interactions d'échange super/double plus faibles qui réduisent la force du champ hyperfin. Ces changements peuvent perturber les domaines magnétiques de Fe^{3+} , ce qui entraîne une diminution du M_s dans une certaine mesure.
- ✚ Il a été rapporté dans la littérature [61] que le dopage d'hexaferrite avec des éléments de terres rares conduit à des lacunes cationiques et à un désordre environnemental dans la structure hexagonale. De plus, il a été constaté que le dopage aux terres rares perturbe l'ordre ferromagnétique colinéaire, ce qui contribue à l'effet d'inclinaison du spin. Ceci peut expliquer la diminution observée de la valeur M_s de notre échantillon ($SrM.RE$).
- ✚ Dans l'hexaferrite substitués par des terres rares (RE), les interactions $RE^{3+}-O-Fe^{3+}$ sont présentes dans le système hexaferrite. Cependant, ces interactions sont très faibles en raison du couplage indirect 4f-5d-4f [62]. De plus, les ions Sm^{3+} génèrent principalement des contraintes locales qui peuvent produire un désordre environnemental ou un arrangement ferromagnétique non colinéaire et la différence de rayons ioniques entre $Sm^{3+}(0,94\text{\AA})$ et $Fe^{3+}(0,67\text{\AA})$ augmente la distance entre les ions magnétiques (voir tableau 5.3), ce qui réduit la force des interactions de super-échange dans le site 4f2.

La valeur de la coercivité (H_c) diminue lors du dopage avec des éléments de terres rares, de 5001.73 à 4296.39 Oe. Plusieurs chercheurs ont rapporté que la substitution de l'hexaferrite par des combinaisons d'ions métalliques divalents et tétravalents conduit à une réduction de la coercivité (H_c) [257], [264], [265]. En d'autres termes, la substitution pourrait modifier le champ d'anisotropie magnétocristallin, et par conséquent la diminution de la coercivité car elle est directement

proportionnelle au champ d'anisotropie magnétocristallin (H_a). En effet, la valeur de (H_a) de ($SrM.RE$) a diminué de 9,144 à 6,842 ($emu\ Oe/g$) $\times 10^6$ sous l'effet du dopage, comme le montre le **Tableau 5.6**. Il faut noter que la taille moyenne des nanoparticules joue un rôle important dans la coercivité (H_c) de l'hexaferrite. Si la taille des nanoparticules dépasse la taille critique d'un seul domaine, elles se transforment en particules multi-domaines, où le mouvement des parois du domaine conduit à une réduction de la coercivité (H_c) .

Bien que le dopage avec Sm^{3+} et Gd^{3+} contribue de manière significative à l'anisotropie magnéto-cristalline [266], [267], une diminution de la valeur de (H_c) est observée dans notre travail. Ce comportement peut être expliqué par le fait que les ions Sm^{3+} occupent le site 4f2 et les ions Gd^{3+} occupent le site 12k, ce comportement est en bon accord avec les travaux trouvés dans la littérature [257]. La diminution de (H_a) résulte de l'effet combiné de la réduction de la constante d'anisotropie (K_1) due à la substitution des ions Fe^{3+} par des Sm^{3+} , Gd^{3+} et Fe^{2+} . En effet, Bsoul et al. [268] ont rapporté que les ions Fe^{3+} du site 2b avaient la plus grande contribution positive au paramètre K_1 . ceux des sites 4f1, 4f2 et 2a avaient des contributions positives relativement plus faibles, tandis que ceux des sites 12k possédaient une contribution négative.

Le rapport de rectangularité (M_r/M_s) est calculé à partir des valeurs de M_s et M_r , comme indiqué dans le **Tableau 5.6**. Le rapport de rectangularité est réduit de 0,52 à 0,49 par le dopage aux terres rares. Ce résultat est en accord avec l'analyse de la morphologie des nanoparticules, ce qui favorise l'utilisation de ce matériau dans les supports d'enregistrement à haute densité et le stockage de mémoire [148]. D'après la théorie de Stoner Wohlfarth, les moments ont tendance à s'aligner en parallèle en raison de l'augmentation des interactions d'échange. En effet, en raison de la présence de parois divisant les moments magnétiques dans les multi-domaines, ceux-ci n'auront pas la même orientation magnétique et l'énergie nécessaire pour orienter tous les moments magnétiques par rapport au champ appliqué sera importante. Ceci explique donc la diminution des valeurs de coercivité (H_c) et de magnétisation (M_s).

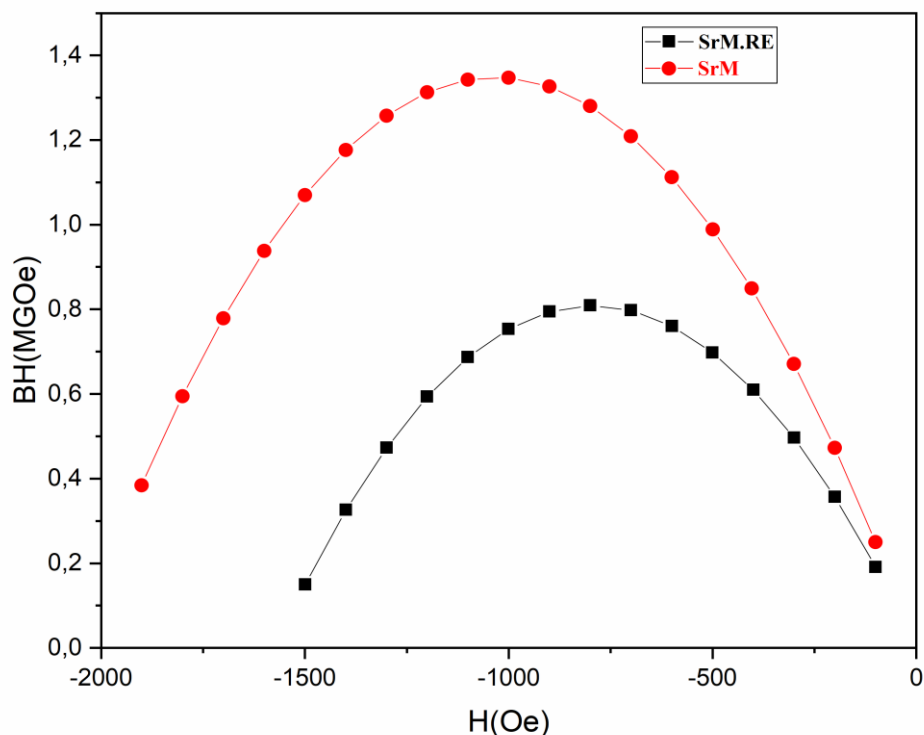


Figure 5. 13 Densité d'énergie en fonction du champ inverse dans le second quadrant des nanoparticules de $SrFe_{12}O_{19}$ (SrM) et $Sr_{0.7}La_{0.3}Gd_{0.01}Sm_{0.01}Fe_{11.98}O_{19}$ (SrM.RE)

Pour déterminer l'efficacité magnétique de notre nanomatériau, le produit énergétique maximal $(BH)_{max}$ a été calculé à partir des mesures magnétiques selon l'équation suivante :

$$\mathbf{B=H+4\pi M} \quad (2)$$

Les valeurs calculées de $(BH)_{max}$ sont 0.98 MGOe et 1.34 MGOe pour (SrM) et (SrM.RE) respectivement. La diminution de $(BH)_{max}$ lors du dopage est liée à la diminution des valeurs de M_s et H_c .

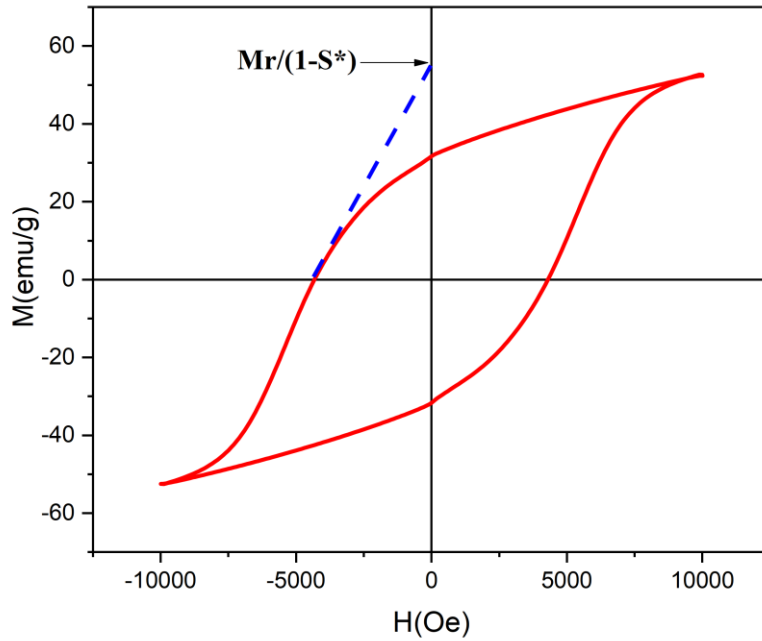


Figure 5. 14 Boucle d'hystérésis schématisant les grandeurs magnétiques primaires utilisées pour la caractérisation des supports d'enregistrement

Afin d'évaluer la qualité des nanomatériaux préparés pour les applications de support d'enregistrement, la distribution du champ de commutation (SFD) a été calculée. (SFD) est un facteur de mérite pour les supports d'enregistrement magnétique et souvent utilisé pour indiquer leur qualité. Ce paramètre est une mesure de la pente de la boucle d'hystérésis comme le montre la **Figure 5.14** qui est définie par :

$$\left(\frac{dM}{dH}\right)_{H=H_c} = \frac{M_r}{H_c(1-S^*)} \quad (3)$$

La valeur de (SFD) trouvée est 0.34 et 0.663 pour (SrM) et (SrM.RE) respectivement. Il a été rapporté dans la littérature qu'une valeur de (SFD) pour l'hexaferrite dans la gamme de (0.30 - 0.7) est souhaitable [269].

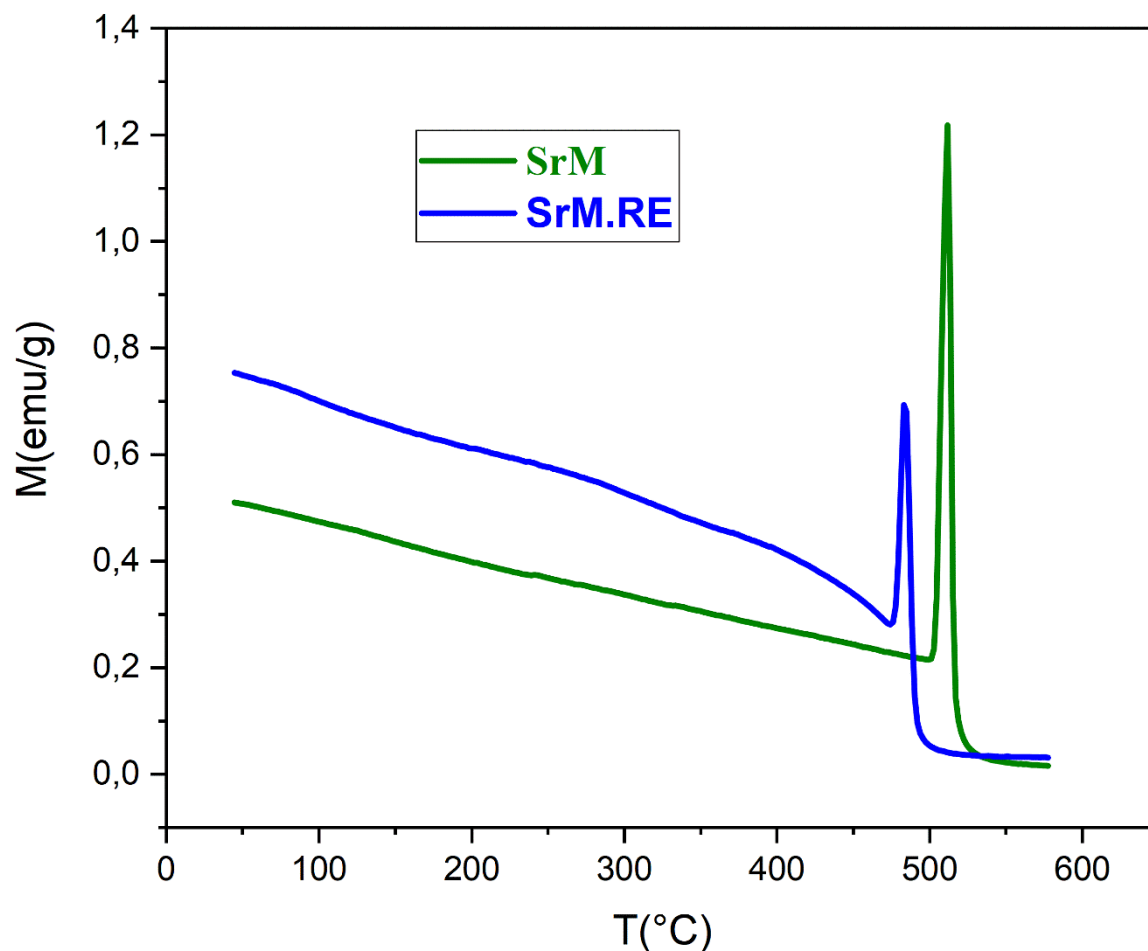


Figure 5. 15 Magnétisation en fonction de la température pour les nanoparticules de $SrFe_{12}O_{19}$ (SrM) et $Sr_{0.7}La_{0.3}Gd_{0.01}Sm_{0.01}Fe_{11.98}O_{19}$ (SrM.RE)

Pour déterminer la température de Curie des échantillons, une mesure de l'aimantation en fonction de la température entre 25°C et 580°C a été réalisée. Comme le montre la **Figure 5.15**. Nous constatons la présence d'une seule transition de phase ferromagnétique à paramagnétique pour les deux échantillons, ce qui confirme que ces échantillons sont monophasiques. Un comportement d'effet Hopkinson est observé pour les deux échantillons. Cet effet peut être expliqué par la réduction de la taille des particules. Lorsque cette taille atteint une valeur critique, l'anisotropie magnétique est réduite par les effets thermiques. Par conséquent, l'aimantation mesurée présente un comportement non uniforme. Un comportement similaire a été observé dans d'autres travaux [270].

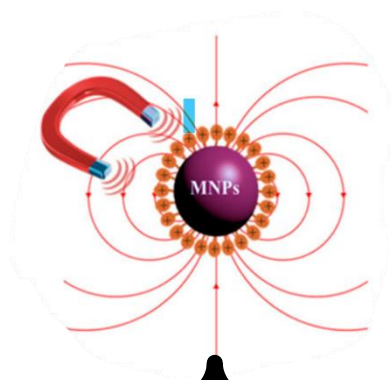
Les valeurs de T_c obtenues pour (SrM) et (SrM.RE) sont 521.65 et 490.68 respectivement. Une diminution de la valeur de T_c est observée pour (SrM.RE). Ce phénomène est attribué à la réduction de la force d'interaction entre les sites octaédriques et tétraédriques, due à la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} dans le site 4f1.

5.6 Conclusion

Dans ce chapitre, la méthode Sol-gel auto-combustion a été utilisée pour synthétiser des nanoparticules d'hexaferrite de Strontium dopées aux terres rares $Sr_{(1-x)}La_xGd_ySm_zFe_{(12-(z+y))}O_{19}$ ($x=0.3, y=z=0.01$) (**SrM.RE**).

Nous pouvons en retenir les conclusions suivantes :

- L'analyse structurale révèle une hexaferrite monophasée avec le groupe d'espace P63/mmc. Les valeurs calculées de la taille des cristallites montrent une diminution de 53 nm à 46 nm, qui peut être expliquée en termes d'énergie de liaison. L'affinement de Rietveld montre qu'il n'y a pas de changement significatif dans les paramètres du réseau lors du dopage de la structure de l'hexaferrite de strontium (SrM) avec des ions Sm^{3+} , Gd^{3+} et La^{3+} , ce qui peut être attribué à la différence entre les rayons ioniques des dopants.
- Les spectres infrarouges à transformée de Fourier et les spectres Raman ont confirmé la formation de sites octaédriques, tétraédriques et trigonal-bipyramidaux. L'étude de la distribution des cations à partir des mesures expérimentales et des calculs de premiers principes a confirmé que les ions La^{3+} préfèrent occuper les sites Sr^{2+} tandis que les ions Gd^{3+} et Sm^{3+} préfèrent occuper le site 12k et le site 4f2, respectivement.
- L'analyse MEB montre un effet significatif du dopage (SrM) avec des éléments de terres rares sur sa morphologie. La spectroscopie EDS confirme la présence des constituants suivants : Sr, Fe, Sm, Gd, La, et O dans l'échantillon (SrM.RE).
- La bande interdite calculée de (SrM.RE) à partir des spectres de la spectroscopie UV-vis est de 1,52 eV, indiquant que l'échantillon est un semi-conducteur.
- En ce qui concerne les propriétés magnétiques, une dilution magnétique a été observée en raison de l'effet de dopage. La diminution de la valeur de l'aimantation à saturation (M_s) de (SrM.RE) est liée à la substitution des ions Sr^{2+} par des ions La^{3+} (ions non-magnétiques). La diminution de la valeur de la coercivité (H_c) est due à la réduction de l'anisotropie magnéto-cristalline. La diminution de la température de Curie (T_c) est observée pour (SrM.RE) et est attribuée à la réduction de la force d'interaction entre les sites octaédriques et tétraédriques. Les valeurs mesurées des paramètres de $(BH)_{max}$ et de la distribution du champ de commutation (SFD) sont favorables aux applications des supports d'enregistrement. Les résultats globaux suggèrent que ce matériau a une fonction importante dans l'industrie, ce qui pourrait être bénéfique pour les applications de support d'enregistrement.



**Chapitre 6 Synthèse et caractérisation d'hexaferrite
de strontium multi-dopé aux terres rares et les
métaux de transition avec une excellente activité
photo-catalytique et des performances recyclables**

6.1 Introduction

Le défi de la chimie organique consiste à mettre au point des méthodes pratiques, des milieux réactionnels et des conditions novateurs et respectueux de l'environnement, ainsi que l'utilisation de nouveaux matériaux, sur la base des principes de la chimie verte. La préparation et l'utilisation de nanoparticules dans la synthèse organique est devenue un sujet de recherche intense, en particulier les nanoparticules magnétiques qui offrent des avantages dans la chimie propre et durable car elles peuvent être non toxiques, facilement accessibles et récupérables.

Ces nanoparticules magnétiques peuvent servir de catalyseurs avec une excellente activité, une plus grande sélectivité et une grande stabilité. Ces caractéristiques peuvent facilement être obtenues en adaptant la taille, la forme, la morphologie, la composition, la structure électronique et la stabilité thermique et chimique du nanomatériau en question. Les nanoparticules magnétiques présentent plusieurs avantages par rapport aux systèmes catalytiques classiques. Cependant, l'isolement et la récupération de ces minuscules nanocatalyseurs dans le mélange réactionnel ne sont pas faciles. Les techniques conventionnelles telles que la filtration ne sont pas efficaces en raison de la taille nanométrique des particules de catalyseur. Cette limitation entrave l'économie et la durabilité de ces procédures nanocatalytiques. Pour surmonter ce problème, l'utilisation de nanoparticules magnétiques est apparue comme une solution viable, leur nature insoluble et magnétique permet une séparation facile et efficace des catalyseurs du mélange réactionnel avec un aimant externe.

A ce jour, différentes approches ont été appliquées pour l'élimination des colorants des eaux usées et toutes les approches ne sont pas réalisables de la même manière et certaines causent des problèmes de pollution secondaire, sont incapables d'éliminer complètement le polluant et sont coûteuses. Le colorant azoïque (orange G) est largement utilisé dans les industries de la teinture, de l'impression et du cuir par conséquent, il est rejeté dans l'environnement et provoque divers effets sur la santé, notamment sur la peau, les voies respiratoires, les yeux et le système nerveux en réponse à l'exposition à ce colorant. Le colorant azoïque (orange G), soluble dans l'eau et principalement utilisé dans l'industrie textile, est cancérigène, très stable et non biodégradable dans des conditions environnementales. Par conséquent, il est nécessaire d'employer une approche compétente pour remédier à ce colorant dans les effluents avant de

les rejeter dans l'eau [27,28]. Parmi les procédés chimiques alternatifs, la photodégradation à l'aide d'oxydes métalliques s'est avérée être une approche efficace il est important de créer un photocatalyseur innovant et efficace actif sous l'irradiation UV, ce qui peut être réalisé en modifiant la structure électronique et en régulant la bande interdite par substitution. Pour cela, un photocatalyseur actif est nécessaire et les nanoparticules ont effectué un travail efficace à cet égard. La modification (réglage de la bande interdite) des nanoparticules avec des parties actives rend le matériau actif sous l'irradiation UV. Le dopage est le meilleur moyen d'améliorer les propriétés optiques. Des tentatives ont été faites pour améliorer les propriétés de la hexaferrite ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$), de nombreux cations comme In^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} et des combinaisons de cations comme Nb^{4+} - Zn^{2+} , Ti^{4+} - Co^{2+} , Ti^{4+} - Ni^{2+} , La^{3+} - Co^{2+} , Gd^{3+} - Co^{2+} , Ti^{4+} - Mn^{2+} , Ir^{3+} - Zn^{2+} et Sm^{+3} - Co^{+2} ont été étudiés comme dopant pour améliorer les propriétés physico-chimiques [271]–[273]

Dans ce chapitre, de nouvelles M-hexaferrites dope ont été fabriquées par la méthode sol-gel. Cette idée présente l'application comme un catalyseur pour la dégradation du colorant azoïque (orange G).

Le premier objectif de ce chapitre est la synthèse des nanoparticules dopé aux éléments (Mn, Mg, Zn et Ni) combine avec les éléments des terres rares (Sm et Gd) par la méthode de sol-gel connue comme méthode de synthèse efficace et qui présente des avantages significatifs du point de vue environnemental.

Le deuxième objectif de ce chapitre est l'étude des propriétés structurales, optiques et étudier l'activité des nanoparticules comme photocatalyseur magnétique recyclable. Ainsi, la dégradation du colorant azoïque (orange G) et les paramètres photo-catalytiques optimaux tels que le temps d'irradiation par la lumière visible et la recyclabilité.

6.2 Synthèse de nanoparticules d'hexaferrite de strontium multi-dopé aux métaux des transitions et les terres rares

6.2.1 Précurseurs utilisés

Tous les produits chimiques et les réactifs utilisés sont de qualité analytique leur liste est fournie dans le **tableau 6.1**.

Tableau 6. 1 Produits chimiques et les réactifs utilisés pour la synthèse des nanoparticules

Réactifs	Origine	Propriétés
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Sigma-Aldrich	Pureté $\geq 99.0\%$
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		Pureté $\geq 99.0\%$
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		Pureté $\geq 99.0\%$
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		Pureté $\geq 99.0\%$
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		Pureté $\geq 99.0\%$
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		Pureté $\geq 98.0\%$
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		Pureté $\geq 99.0\%$
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		Pureté $\geq 99.0\%$
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$		Pureté $\geq 99.0\%$
NH_4OH		Concentration 25%

6.2.2 Mode opératoire

Les nanoparticules $\text{Sr}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Sm}_{0,01}\text{Gd}_{0,01}\text{O}_{19}$ où (M=Ni, Zn, Mn et Mg) sont synthétisées par la voie sol-gel auto-combustion. Premièrement, nous avons mélangé une stœchiométrie de nitrate de Sr, Fe, Gd, Sm et M dans de l'eau distillée sous agitateur magnétique à 80° C. Ensuite, nous avons ajouté de l'acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) à la première solution avec rapport molaire 1:1,5. Une solution de NH_4OH a été utilisée pour ajuster le pH à 7. La poudre obtenue a été

calcinée à 1000 ° C pour obtenir la phase Sr-hexaferrite. Toutes ses étapes sont représentées dans l'organigramme de la **Figure 6.1**.

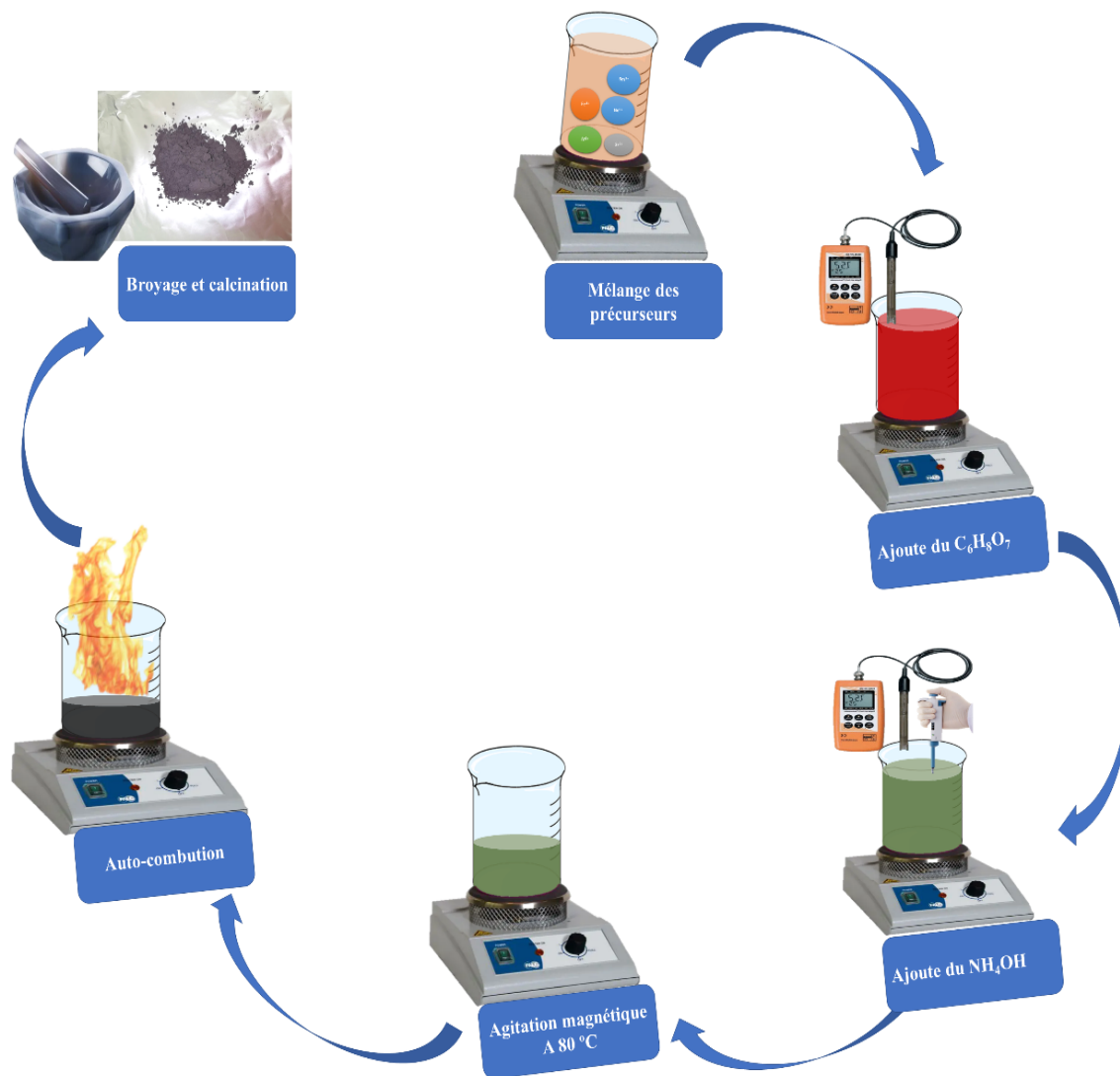


Figure 6. 1 Processus de préparation de de $Sr_{0,9}M_{0,1}Fe_{0,98}Sm_{0,01}Gd_{0,01}O_{19}$ où ($M=Ni, Zn, Mn$ et Mg) par la voie sol-gel auto combustion

6.3 Propriétés structurales des nanoparticules de

$\text{Sr}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Sm}_{0,01}\text{Gd}_{0,01}\text{O}_{19}$ où (M=Ni, Zn, Mn et Mg) synthétisées

6.3.1 Analyse structurale par diffraction de rayon X

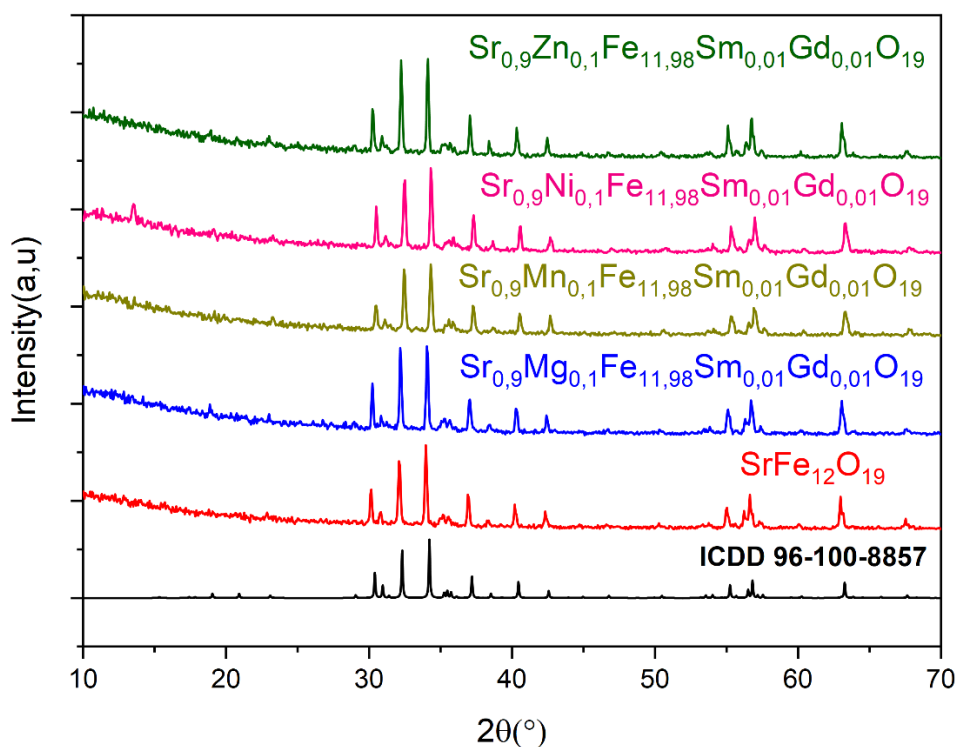


Figure 6. 2 Spectre de diffraction des rayons X indexé de $\text{Sr}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Sm}_{0,01}\text{Gd}_{0,01}\text{O}_{19}$ où (M=Ni, Zn, Mn et Mg) synthétisées

L'analyse par la diffraction des rayons X de nos échantillons a été représenté dans la **Figure 6.2** Montrant que les poudres sont bien cristallisées et confirment une structure de ferrite hexagonale et tous les pics sont indexés et en accord avec la fiche ICDD 96-100-8857. Ceci confirme la réussite de la synthèse des nanoparticules d'hexaferrite. D'autre part, aucun pic d'impureté n'a été observé. Il est bien connu que la solubilité des terres rares dans les matrices d'hexaferrite est faible et que des phases secondaires de type ortho-ferrite (AFeO_3) se forme. Cependant, comme aucune phase secondaire n'a été observée dans nos échantillons donc le dopage des éléments dopants a été réussie et les éléments sont occupé les sites cristallographiques de la structure d'hexaferrite.

Pour bien étudier la structure cristallographique de nos échantillons une analyse de l'affinement du Rietveld a été effectuée en utilisant logiciel Full-Prof. La **Figure 6.3** représente les spectres obtenus. Tous les spectres sont indexés et montrant un groupe d'espace P63/mmc . Les valeurs des paramètres de réseau raffinés et le volume de maille (v) de tous les échantillons sont donnés dans le **Tableau 6.2**. D'après la **Figure 6.4 (a)** un changement significatif a été observé dans les paramètres de maille de nos échantillons après le dopage. Selon la littérature, l'augmentation ou la diminution de paramètre de maille dépend aux plusieurs facteurs à savoir : (a) les rayon ionique (b) force de liaison (c) les lacunes électroniques (d) la phase secondaire [274]. Dans ce travail, la présence des éléments de dopage des rayons ioniques plus grand comme Sm^{3+} (0,95Å) et Gd^{3+} (0,93 Å) comparable avec Fe^{3+} (0,64Å) dans la structure et qui occupent le site octaédrique peut augmenter les paramètres de maille de nos échantillons.

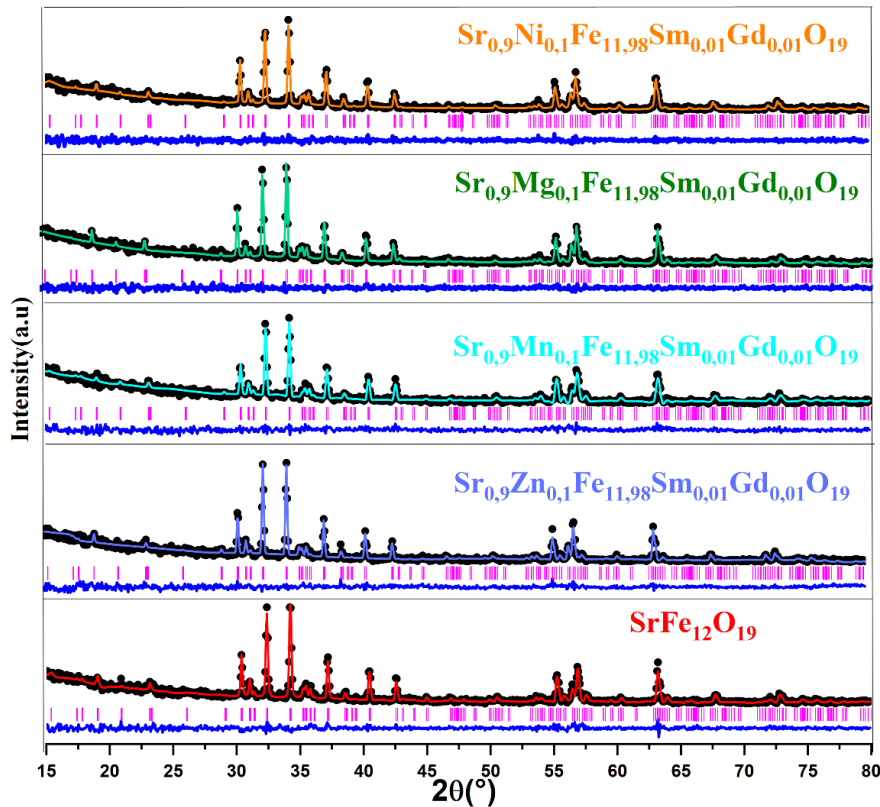


Figure 6. 3 Modèles d'affinement Rietveld de $\text{Sr}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{Fe}_{11,98}\text{Sm}_{0,01}\text{Gd}_{0,01}\text{O}_{19}$ où ($M=\text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mn}$ et Mg)

Les positions atomiques ont été déterminées par l'affinement du Rietveld. Le tableau 6.2 représente ces positions. C'est clair qu'il y a un changement dans ces positions des échantillons dopés par rapport à l'échantillon non dopé en particulier les positions des cations Fe^{3+} (12K) et

$\text{Fe}^{3+}(4f_2)$ qui occupent le site octaédrique et les positions d'oxygène. Ces résultats sont bien accordés à notre étude que nous avons publiée précédemment qui confirme que le Gd^{3+} et Sm^{3+} occupent les deux sites cristallographiques 12k et $4f_2$ respectivement [275]. D'autre part, les changements observés dans les positions d'anion O^{2-} en particulier $\text{O}^{2-}(12k)$ et $\text{O}^{2-}(6h)$ qui entourent l'atome de Sr est due au changement de la liaison Sr-O en raison de l'occupation des éléments Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} et Mg^{2+} le site de Sr (2d). Le changement observé dans la position $\text{O}^{2-}(12k)$ est due à la dilatation de la maille en raison de l'effet de dopage [276].

La taille des cristallites a été calculée en utilisant l'équation de Scherrer. Les valeurs obtenues sont illustrées dans le tableau **Tableau 6.2**. Selon la **Figure 6.4 (b)** une diminution des tailles de cristallite a été observée après le dopage. Cela peut être interprété sur la base de l'énergie de liaison. En effet, les éléments des terres rares $\text{Sm}^{3+}-\text{O}^{2-}$ (573 kJ mol^{-1}) et $\text{Gd}^{3+}-\text{O}^{2-}$ (715 kJ mol^{-1}) ont des valeurs plus élevées d'énergie de liaison par rapport à $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ (407 kJ mol^{-1}) malgré que les autres éléments Ni^{2+} (366 kJ mol^{-1}), Zn^{2+} ($\leq 250 \text{ kJ mol}^{-1}$), Mn^{2+} (362 kJ mol^{-1}) et Mg^{2+} (358 kJ mol^{-1}) ont des valeurs faibles d'énergie de liaison par rapport à Sr^{2+} (426 kJ mol^{-1}). Généralement la faible solubilité des terres rares dans la matrice de hexaferrite a nécessité plus d'énergie pour former des liaisons au niveau de site octaédrique. En d'autres termes, les éléments de terres rares ont une forte capacité à former des liaisons avec les ions oxygène que les liaisons ions oxygène des métaux de transition. Il est donc évident que la hexaferrite dopée par Sm^{3+} et Gd^{3+} nécessite une énergie comparativement élevée pour la cristallisation et la croissance du grain [277]. Par conséquent, les échantillons de hexaferrite dopée sont thermiquement plus stables comparables à hexaferrite non dopée et l'effet de ségrégation des éléments de terres rares peut inhiber la croissance du grain.

La densité cristallographique des différents échantillons a été calculée en utilisant l'équation suggérée par Bibi *et al* [102]. Les résultats sont représentés dans le **Tableau 6.1**. Selon la **Figure 6.4 (c)** une diminution a été observée après le dopage. Cela peut s'expliquer par la diminution du poids moléculaire de l'échantillon par dopage. Le poids moléculaire relatif diminue lorsque le cation Sr^{2+} est remplacé par Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} et Mg^{2+} et le cation Fe^{3+} est remplacé par Sm^{3+} et Gd^{3+} . Puisque le poids atomique de Sr^{2+} est plus grand que celui de Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} et Mg^{2+} . De plus, le pourcentage atomique de Gd^{3+} et Sm^{3+} dans les échantillons est beaucoup plus petit que celui de Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} et Mg^{2+} .

Tableau 6. 2 Paramètres structuels de l'échantillon de $Sr_{0,9}M_{0,1}Fe_{0,98}Sm_{0,01}Gd_{0,01}O_{19}$ où (M=Ni, Zn, Mn et Mg)

	a (Å)	c(Å)	cell volume (Å ³)	c/a	Crystallites size(nm)	Density (g/cm ³)
SrM	5.876	23.035	688.89	3.920	53	5.1188
Mg	5.878984	23.043312	689.730588	3,919608	44.97	5.0915
Mn	5.881517	23.060253	690.834084	3,9208	38.76	5.0981
Zn	5.878889	23.037939	689.551028	3,918757	42,48	5.1126
Ni	5.882787	23.062551	691.201470	3,920344	43.71	5.0950

		x					y					Z					Site	Sym.
		Sr	Mg	Mn	Ni	Zn	Sr	Mg	Mn	Ni	Zn	Sr	Mg	Mn	Ni	Zn		
Sr	Sr(1)	0,66667	0.66667	0.66667	0.66667	0.66667	0,33333	0.33333	0.33333	0.33333	0.33333	0,25000	0.25000	0.25000	0.25000	0.25000	2d	-3m.
Fe	Fe02	0,17200	0.16703	0.17233	0.16905	0.17283	0,34400	0.33405	0.34466	0.33810	0.34565	0,88950	0.89119	0.89109	0.89024	0.89097	12k	.m.
Fe	Fe03	0,33333	0.33333	0.33333	0.33333	0.33333	0,66667	0.66667	0.66667	0.66667	0.66667	0,30890	0.31000	0.31096	0.31001	0.30986	4f	3m.
Fe	Fe04	0,33333	0.33333	0.33333	0.33333	0.33333	0,66667	0.66667	0.66667	0.66667	0.66667	0.02000	0.02760	0.02666	0.02614	0.02487	4f	3m.
Fe	Fe05	0,00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.25000	0.25000	0.25000	0.25000	0.25000	2b	-6m2
Fe	Fe06	0,00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	2a	3m.
O	O07	0,48900	0.49749	0.50350	0.49399	0.50937	-0,02200	-0.00500	0.00700	-0.01200	0.01873	0,15350	0.15193	0.15125	0.15527	0.15351	12k	.m.
O	O08	0,18600	0.15611	0.14548	0.16483	0.16575	0,37100	0.84389	0.85452	0.83517	0.83425	0,05600	0.05744	0.05179	0.05528	0.05372	12k	.m.
O	O09	0,16000	3.10501	0.17000	0.15073	0.16592	0,37100	0.34673	0.34000	1.36724	0.33186	0,25000	0.25000	0.25000	0.25000	0.25000	6h	m..
O	O000	0,33333	0.33333	0.33333	0.33333	0.33333	0,66667	0.66667	0.66667	0.66667	0.66667	0,93500	0.93899	0.93300	0.94211	0.94086	4f	3m.
O	O011	0,00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0,16500	0.18250	0.16300	0.15460	0.14893	4e	-6m2

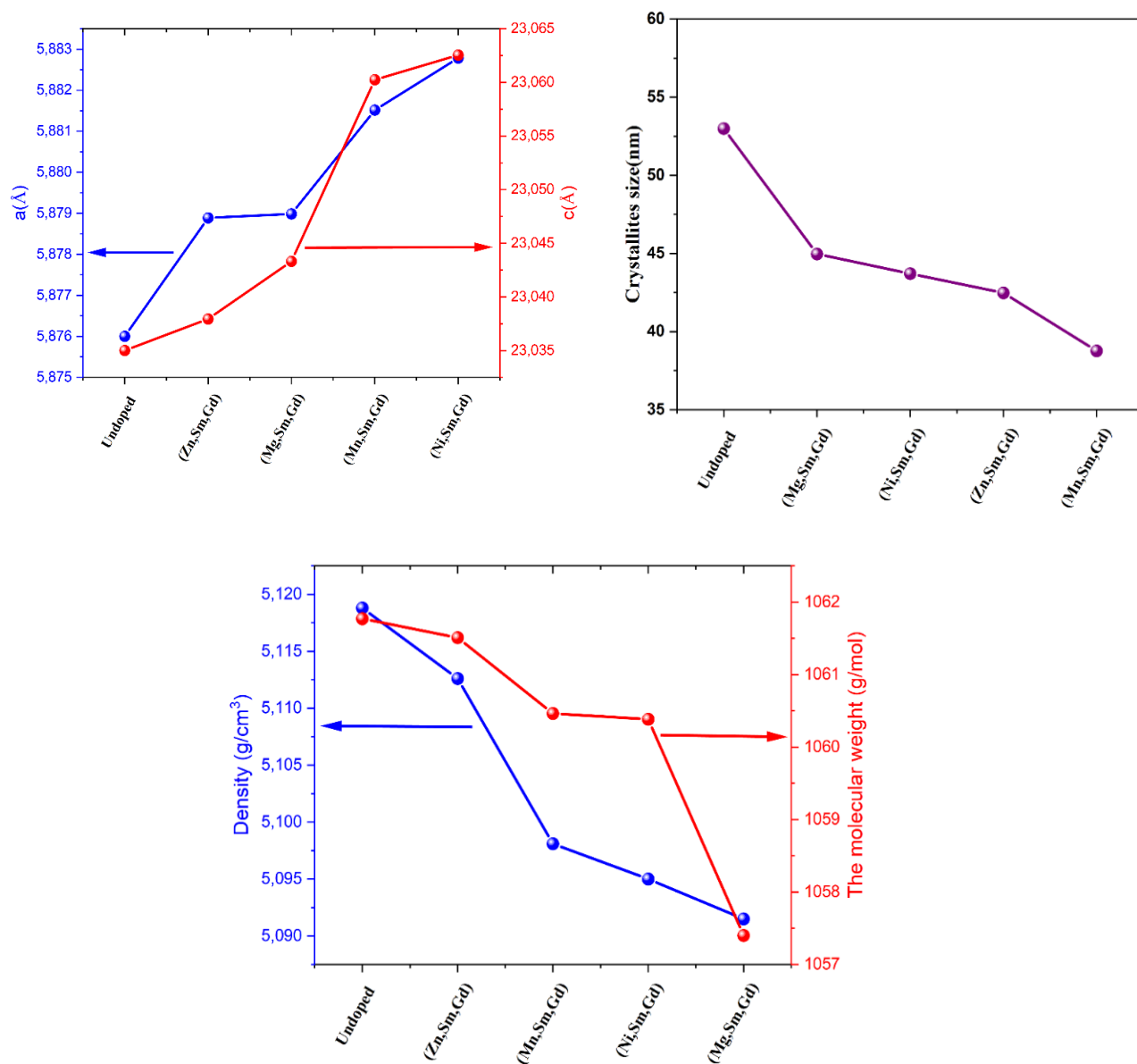


Figure 6. 4 Variation du paramètre de maille (a), taille des cristallites (b) et densité cristallographique (c) en fonction de dopage

6.3.2 Analyse par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

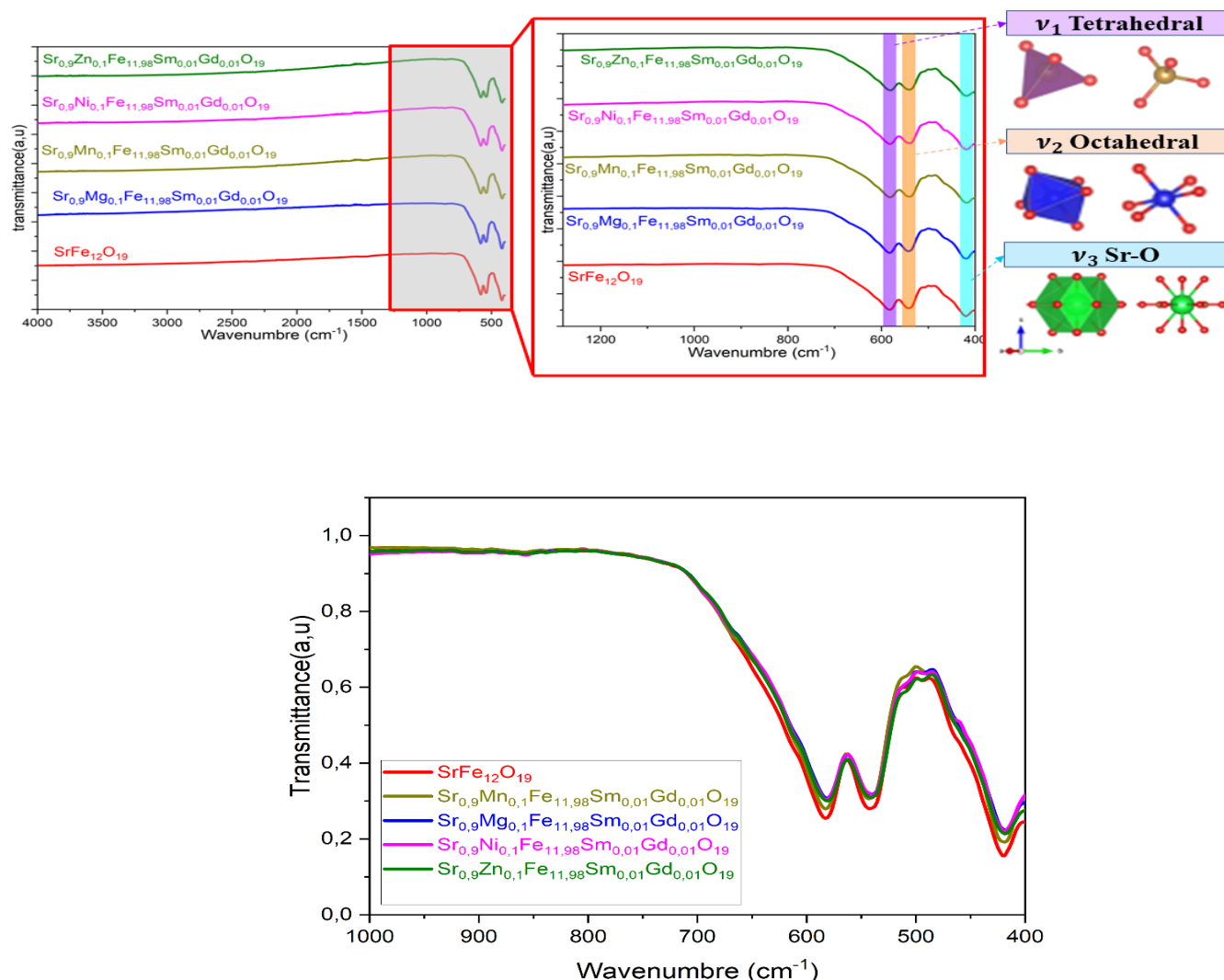


Figure 6. 5 Spectres IR-TF l'échantillon de $\text{Sr}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.98}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_{19}$ où ($M=\text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mn}$ et Mg)

Pour compléter l'étude structurale de nos échantillons, l'analyse par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) été effectuée. La **Figure 6.5** représente les spectres enregistrés dans la gamme de 400 à 4000 cm^{-1} de nos échantillons. Pour les hexaferrite la bande autour de (400-450) cm^{-1} est correspondant à la vibration de la liaison Métal- Oxygène dans le site de Sr^{2+} et la bande vibratoire autour de (500-550) cm^{-1} correspond à la vibration d'étirement du site octaédrique tandis que la bande vibratoire autour de (570-650) cm^{-1} correspond à la vibration d'étirement du site tétraédrique [116].

Selon la **Figure 6.5** les spectres relevant trois bandes caractéristique l une $\nu_1 = 419 \text{ cm}^{-1}$ le deuxième est $\nu_2 = 541 \text{ cm}^{-1}$ et l'autre $\nu_3 = 582 \text{ cm}^{-1}$. La première bande ν_1 est attribuée à la vibration de (M-O ; M=Sr²⁺, Ni²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, et Zn²⁺), tandis que la deuxième ν_2 est attribuée au mode de vibration au site octaédrique (M'-O ; M'= Fe³⁺, Sm³⁺, et Gd³⁺) et la dernière bande ν_3 est attribuée au mode de vibration (Fe-O) au site tétraédrique. Il est clair qu'il n'est pas un décalage dans les positions des bandes des échantillons dopes comparable avec l'échantillon non dope. D'autre part un changement a été observé dans les intensités des bandes après le dopage cela peut s'explique par le changement des liaisons entre les atomes dans la structure d'hexaferrite due à la formation des nouvelles liaisons des éléments dopants. De cela, on peut conclure que l'élément dopé est combiné avec la structure interne de l'hexaferrite.

6.3.3 Analyse par Spectroscopie RAMAN

Pour compléter l'étude structurale et confirmer la formation de toutes les liaisons de la structure d'hexaferrite, l'analyse par la spectroscopie Raman a été effectuée. Cette dernière est une technique importante pour étudier la structure locale des nanomatériaux et il est sensible à désordre structural et aussi elle permet de détecter les traces et les impuretés présentes dans les échantillons. La maille élémentaire du SrFe₁₂O₁₉ contient 64 atomes sur 11 sites de symétrie différents. Elle possède 174 degrés de liberté, dont 42 modes sont actives en Raman (11A_{1g}+ 14E_{1g}+ 17E_{2g}). Les spectres Raman des nanoparticules de Sr_{0,9}M_{0,1}Fe_{0,98}Sm_{0,01}Gd_{0,01}O₁₉ où (M=Ni, Zn, Mn et Mg) ont été enregistrés à température ambiante à la gamme spectrale de 60-1515 cm⁻¹ et ils sont montrés dans la **Figure 6.6** toutes les valeurs de fréquences des différents pics présents dans les spectres sont listées dans le Tableau 6.3. Les spectres de Raman des échantillons confirmant que tous les pics observés sont caractérisés la phase unique de SrFe₁₂O₁₉. D'autre part, aucun pic d'une phase supplémentaire ne pas été observé. En conséquence, le pic situé à 725.03 cm⁻¹ est attribué au mode de vibration (A_{1g}) des liaisons Fe-O aux sites tétraédriques 4f₁. Tandis que le pic observé à 679.22 cm⁻¹ est associé au mode de vibration (A_{1g}) aux sites bipyramides 2b. Les deux pics situés à 605.79 et 524.57 cm⁻¹ peuvent être attribués aux vibrations (A_{1g}) et (E_{2g}) respectivement aux sites octaédriques 4f₂. Tandis que les deux pics situés à 512.28 et 462.17 cm⁻¹ sont associés au mode des vibrations (A_{1g}) aux sites octaédriques 2a. D'autres pics observés à 420.04, 403.44, et 346.78 cm⁻¹ sont dus aux vibrations (A_{1g}) des liaisons Fe-O sur les sites octaédriques 12k. Les pics à 312.63 et 329.38 cm⁻¹ sont dus aux vibrations (E_{1g}), tandis que le pic observé à 329.38 cm⁻¹ est dû à la vibration (E_{2g}). Le décalage observé dans certaine fréquence est due le changement de longueur des liaisons en raison de

présence des éléments de dopage. Tous ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans le cas de la DRX et de la IR-TF.

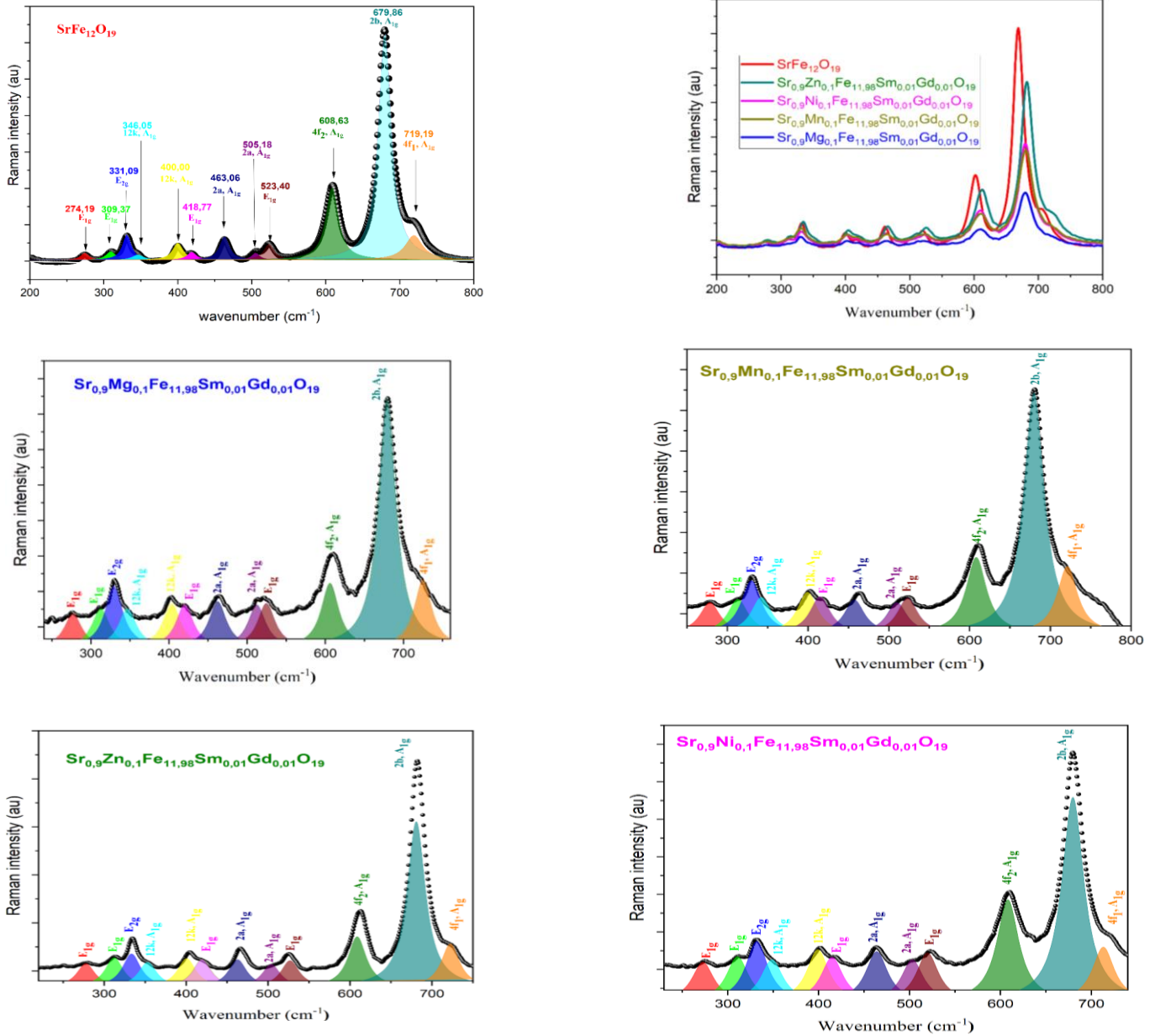


Figure 6. 6 Spectres Raman de de $Sr_{0.9}M_{0.1}Fe_{0.98}Sm_{0.01}Gd_{0.01}O_{19}$ où ($M=Ni, Zn, Mn$ et Mg) à température ambiante

Tableau 6. 3 Décalage Raman observé et son assignation au site et à la symétrie du cristal pour les échantillons de $Sr_{0,9}M_{0,1}Fe_{0,98}Sm_{0,01}Gd_{0,01}O_{19}$ où (M=Ni, Zn, Mn et Mg)

SITE	WAVENUMBER						SYMMETRY	ASSIGNMENT
	SrM	Mg-SrM	Mn-SrM	Ni-SrM	Zn-SrM	Kreisel et al		
$4f_1(\downarrow)$	719.19	725.03	721.04	718.80	722.48	713	A1g	Tetrahedral $Fe^{(3)} - O_4$
$2b(\uparrow)$	679.86	679.22	679.70	679.70	680.82	684	A1g	bipyramide $Fe^{(2)} - O_5$
$4f_2(\downarrow)$	608.63	605.79	608.20	608.20	608.68	614	A1g	Octahedral $Fe^{(4)} - O_6$
	523.40	524.57	523.14	519.79	526.81	527	E2g	
$2a(\uparrow)$	505.18	512.28	509.73	503.03	503.83	512	A1g	Octahedral $Fe^{(1)} - O_6$ and $Fe^{(5)} - O_6$
	463.06	462.17	457.22	463.93	462.81	467	A1g	
$12k(\uparrow)$	418.77	420.04	414.77	414.77	419.40	417	E1g	Octahedral dominated $Fe^{(5)} - O_6$
	400.01	403.44	399.13	399.13	400.57	409	A1g	
	346.05	346.78	341.99	348.70	353.00	340	A1g	Octahedral (mixed)
	331.09	329.38	329.70	331.94	333.37	335	E2g	
	309.37	312.63	312.95	310.71	312.15	317	E1g	
	274.19	277.38	278.31	272.73	277.67	285	E1g	

6.3.4 Analyse par microscopie électronique à Balayage

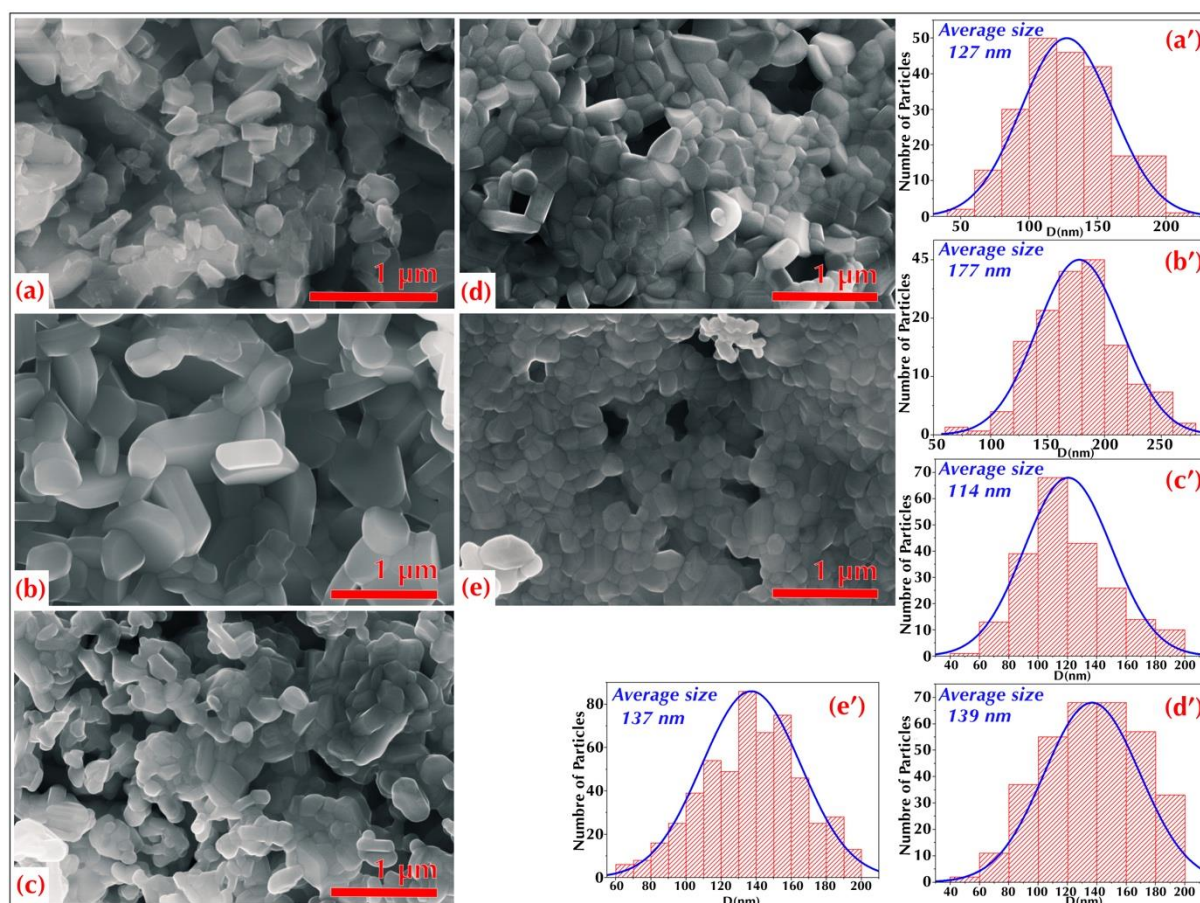


Figure 6. 7 Images MEB et histogrammes de distribution des tailles des nanoparticules : (a, a') HfSr, (b, b') HfSr-Zn, (c, c') HfSr-Ni, (d, d') HfSr-Mg et (e, e') HfSr-Mn.

Le microscope électronique à balayage (MEB) a été utilisé afin d'évaluer la morphologie et la distribution de taille des particules. Les images MEB sélectionnées sont présentées dans la Figure 6.7. D'après les images MEB examinées, toutes les particules ont une taille nanométrique. Les particules présentent une forme de plaquette irrégulière et aléatoirement hexagonale. Les figures 6.7.a-e' présentent l'ajustement gaussien de la distribution de taille. La distribution de taille des nanoparticules et la taille moyenne ont été déterminées par les histogrammes obtenus à partir des données statistiques générées par le programme ImageJ. D'après ces histogrammes, les distributions de taille des nanoparticules varient entre 50-208, 73-267, 48-198, 40-197 et 65-200 nm, et la taille moyenne des nanoparticules est de 127, 177, 114, 139 et 137 nm pour HfSr, HfSr-Zn, HfSr-Ni, HfSr-Mg et HfSr-Mn, respectivement. La taille moyenne des nanoparticules de tous les échantillons était très inférieure au domaine unique critique de la Sr-hexaferrite (270 nm) [278].

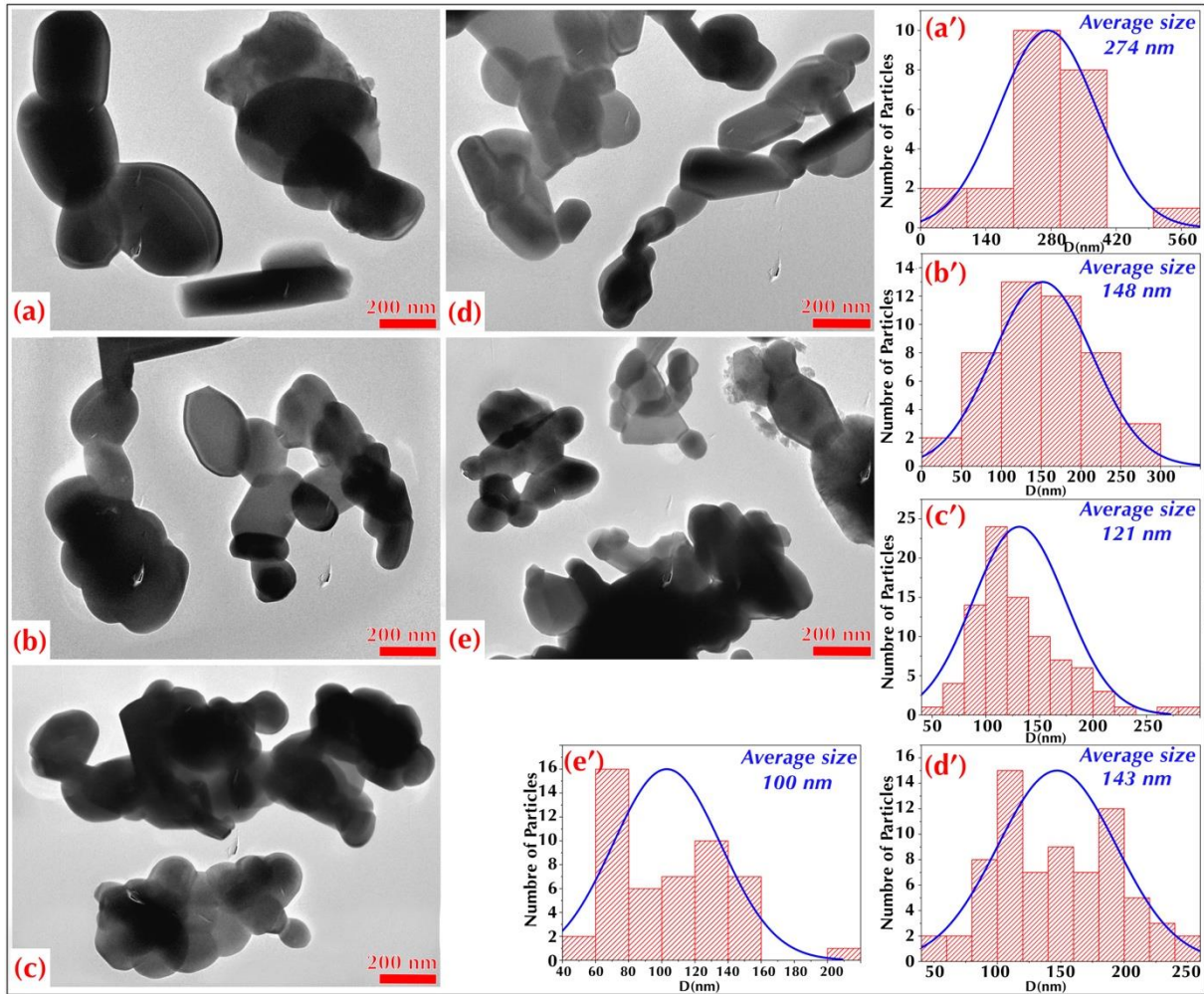


Figure 6. 8 Images TEM et histogrammes de distribution des tailles des nanoparticules : (a, a') HFSr, (b, b') HFSr-Zn, (c, c') HFSr-Ni, (d, d') HFSr-Mg et (e, e') HFSr-Mn.

L'étude est ensuite suivie par la technique MET afin de fournir une image plus complète de la taille et de la morphologie des nanoparticules. Les figures 6.8.a-e montrent une sélection d'images MET qui révèlent des particules de taille nanométrique, de forme sphérique irrégulière, de forme hexagonale en plaquettes, et présentant une certaine aggrégation en raison de leur nature magnétique. Les histogrammes créés par les données statistiques générées par le logiciel ImageJ présentent et résument la distribution des tailles et la taille moyenne des nanoparticules (Figure 6.8.a'-e'). D'après ces histogrammes, la taille moyenne des nanoparticules est de 274, 148, 121, 143 et 100 nm pour HFSr, HFSr-Zn, HFSr-Ni, HFSr-Mg et HFSr-Mn, respectivement. Ces études MET étaient en bon accord avec les résultats MEB. Il a été révélé que la diminution de la taille des nanoparticules synthétisées par le dopage d'éléments dans la structure Sr-hexaferrite (HFSr).

Les résultats morphologiques observés dans ce travail sont cohérents avec ceux rapportés dans la littérature, la forme et la taille des nanoparticules de Sr-hexaferrite (HFSr) sont significativement impactées par la substitution [279]–[284]. En effet, la forme et la taille des nanoparticules de HFSr sont fortement affectées par la méthode de synthèse [285], le précurseur, les éléments dopants [279]–[284], [286], et les conditions de préparation telles que le type de solvant [287], la température [278], [288]–[290], et la durée de la synthèse ou de la calcination [281], [291], [292]. De nombreuses études confirment que la forme et la taille étaient plus sensibles aux éléments dopants tels que les terres rares, car l'entrée des ions dopants dans la structure modifie la contrainte interne, provoquant une distorsion du réseau cristallin [282], ce qui est le cas des nanoparticules synthétisées dans ce travail. Il a été observé que la forme de plaquette est plus distinguée pour les nanoparticules HFSr-Zn, HFSr-Ni et HFSr-Mg, par rapport aux nanoparticules HFSr-Mn, qui ont une forme hexagonale plus prononcée.

6.3.5 Analyse EDS et Mapping

L'analyse par la spectrométrie dispersive en énergie EDS et la cartographie élémentaire ont été réalisées pour examiner la composition chimique et la distribution des éléments dans chaque échantillon (**Figure 6.9 et 6.10**) pour l'échantillon HFSr, les éléments Strontium, Fer, et Oxygène ont été observés dans les spectres EDS (**Figure 6.9.a**) sans aucune impureté, et les zones de cartographie montrent une distribution homogène pour tous les éléments. Les **figures 6.9.b-c et 6.10.d-e** montrent la composition chimique et les distributions des éléments Strontium, Fer, Oxygène, et des éléments dopants (Zn, Ni, Mg, Mn, Sm et Gd) dans chaque échantillon (HFSr-Zn, HFSr-Ni, HFSr-Mg et HFSr-Mn, respectivement). Pour les échantillons dopés, tous les spectres EDS montrent l'apparition des éléments chimiques et de dopage pour chaque échantillon sans aucune impureté (la petite quantité de C est liée au support de l'équipement). De toute évidence, tous les éléments ont une distribution homogène dans toutes les zones de cartographie. Tous les résultats confirment l'insertion d'éléments de dopage dans chaque structure.

Les pourcentages de composition théorique de chaque élément ont été calculés à l'aide de la formule suivante :

$$Wt(\%) = z \frac{M_E}{M_T} \times 100$$

Où M_E est la masse molaire de l'élément, M_T est la masse molaire totale de l'échantillon et z désigne le nombre d'éléments. Pour chaque échantillon, un tableau avec les pourcentages de composition théorique et expérimentale de chaque élément est résumé dans les figures 6.9 et 6.10. Les pourcentages théoriques et expérimentaux de chaque élément sont en accord les uns avec les autres. La structure cristalline a réellement révélé une composition chimique homogène.

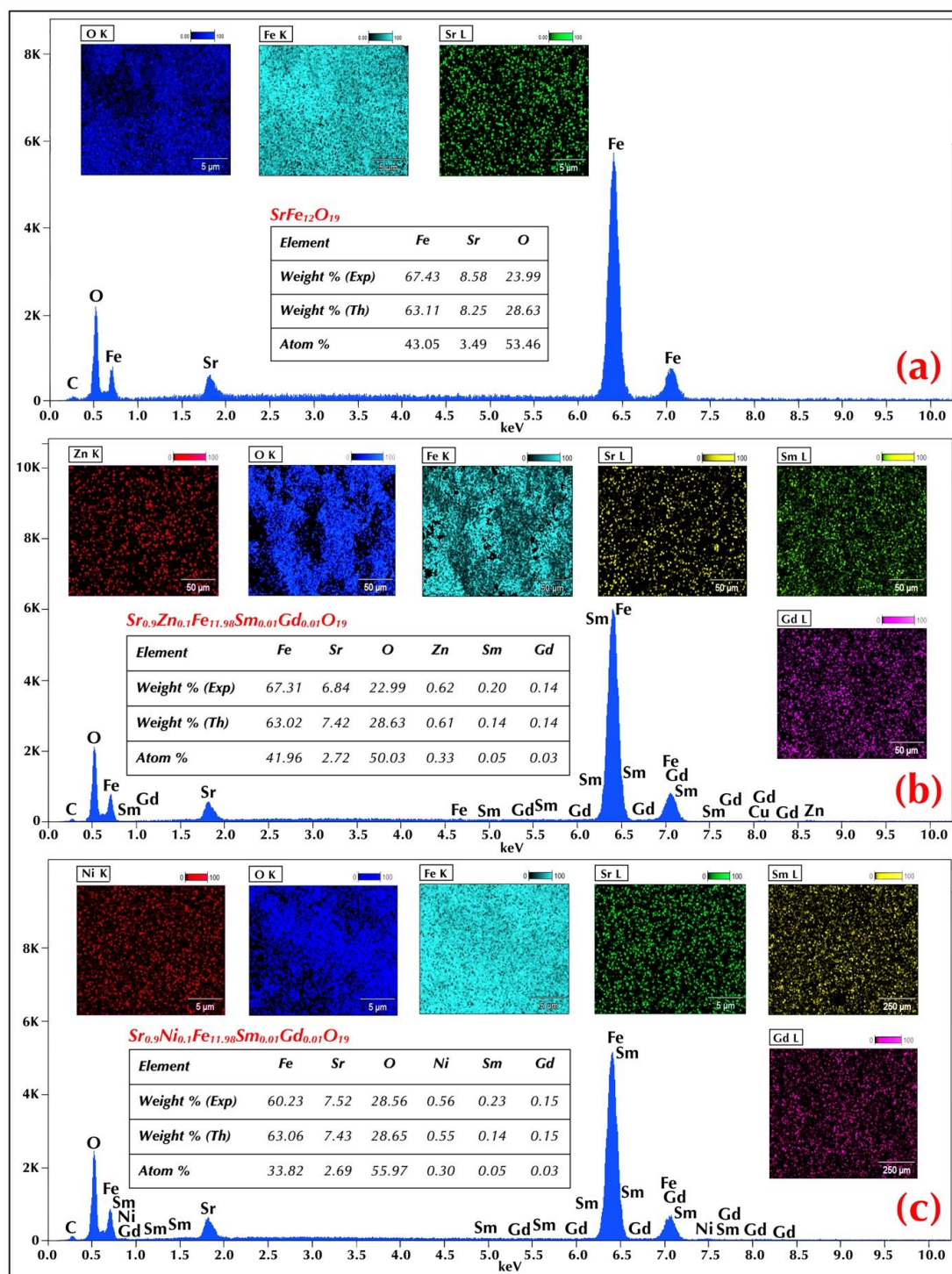


Figure 6. 9 Spectre EDS, cartes élémentaires et composition élémentaire correspondante de HFSr (a), HFSr-Zn (b) et HFSr-Zn (c)

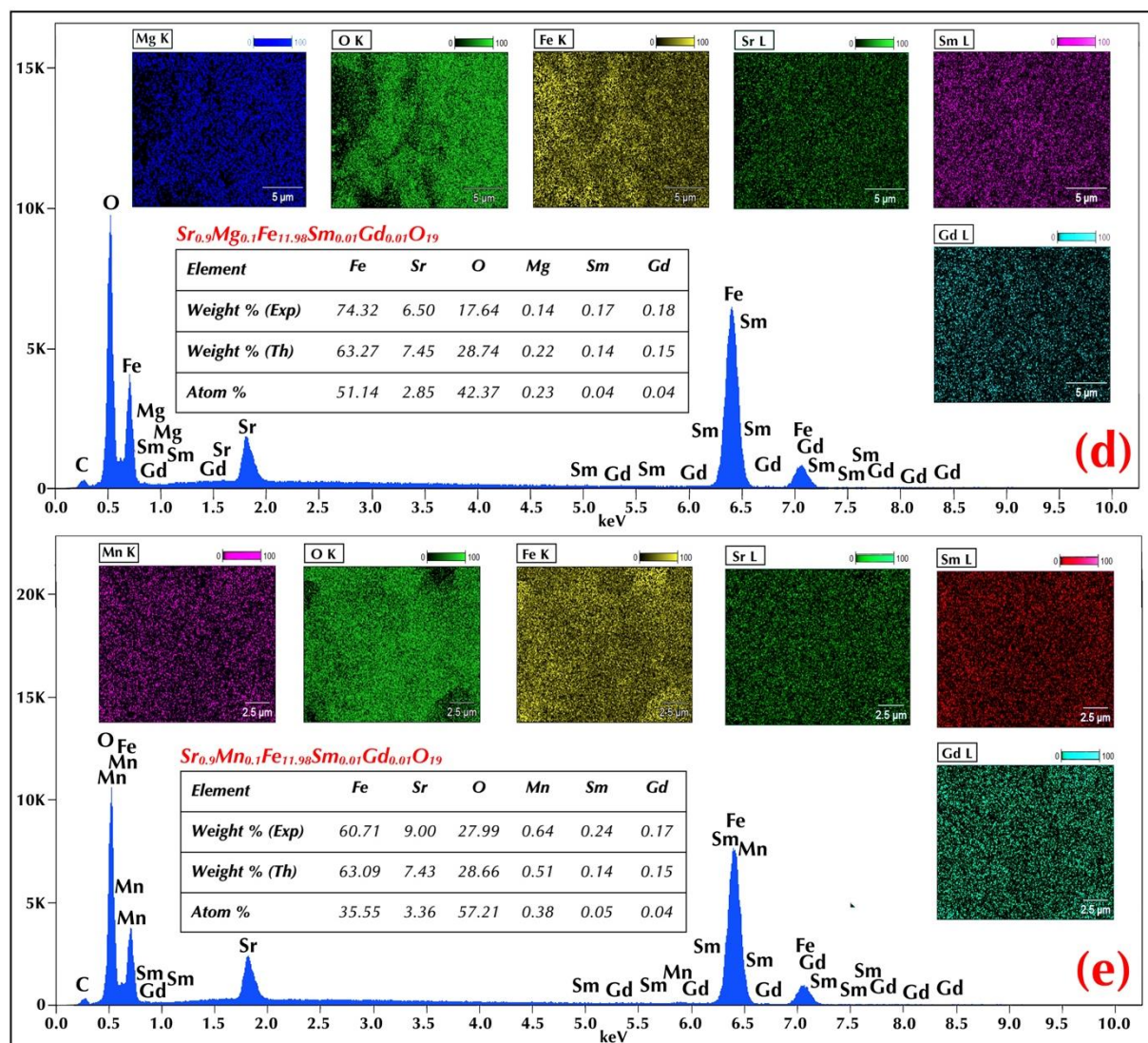


Figure 6. 10 Spectre EDS, cartes élémentaires et composition élémentaire correspondante de HFSr-Mg (d), HFSr-Mn (e)

6.3.6 Analyse par spectroscopie électronique des rayons x

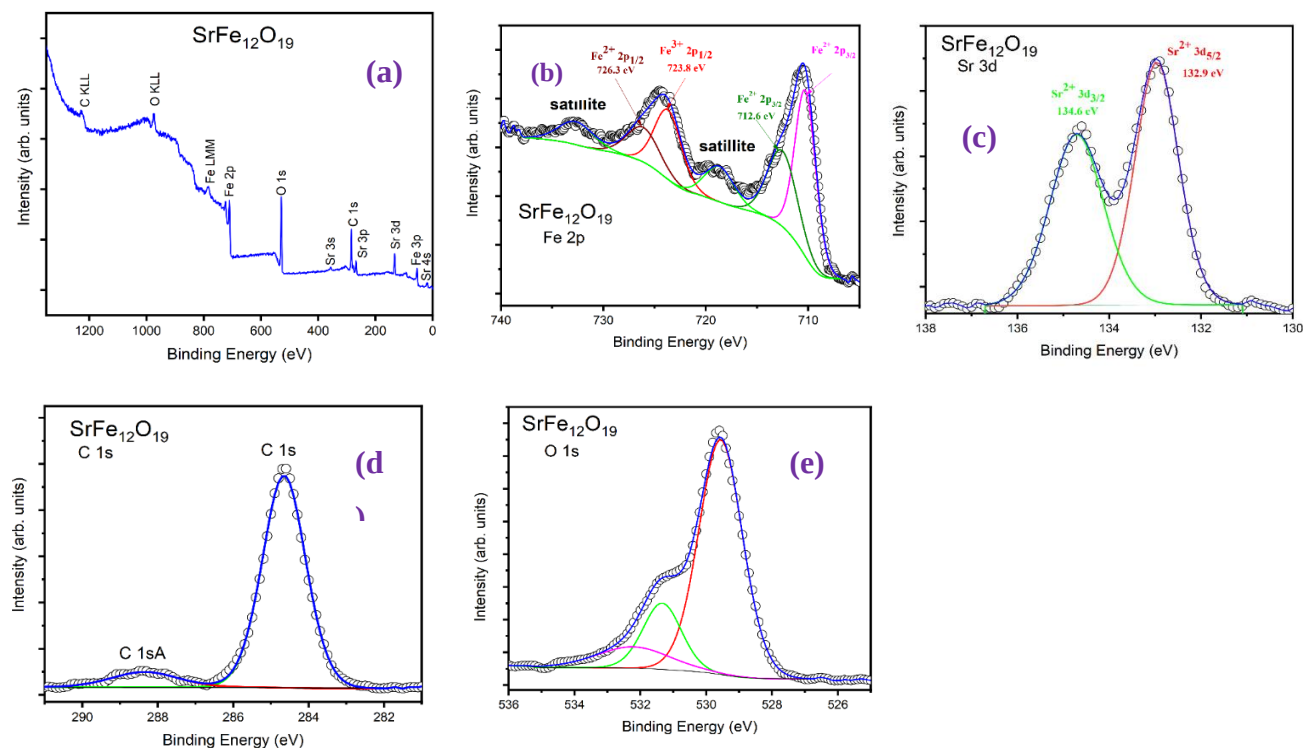


Figure 6. 11 Spectres XPS de hexaferrite $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$: (a) spectre complete, (b) pic Fe 2p, (c) pic Sr 3d, (d) pic C 1s (e) O 1s

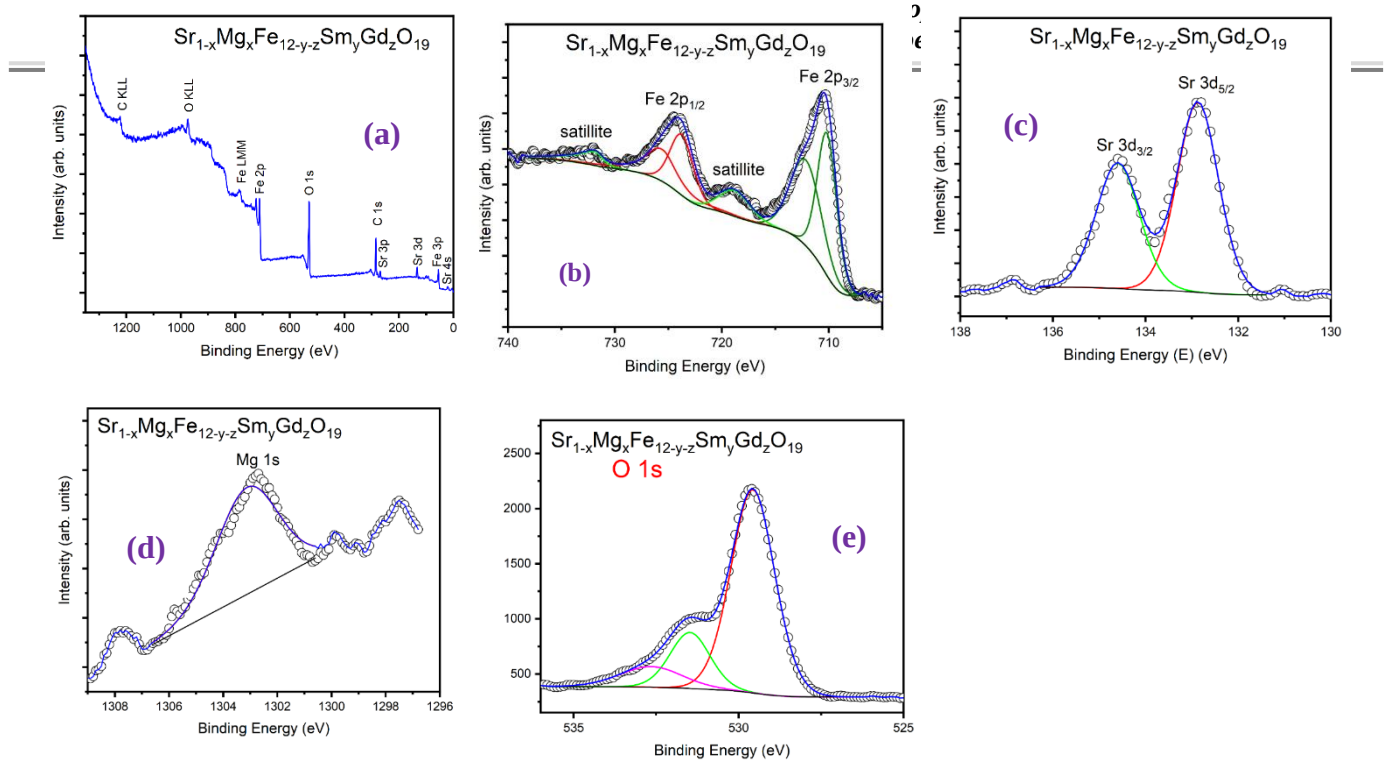


Figure 6.12 Spectres XPS de Mg-SrM: (a) spectre complete, (b) pic Fe 2p, (c) pic Sr 3d, (d) pic Mg 2p (e) O 1s

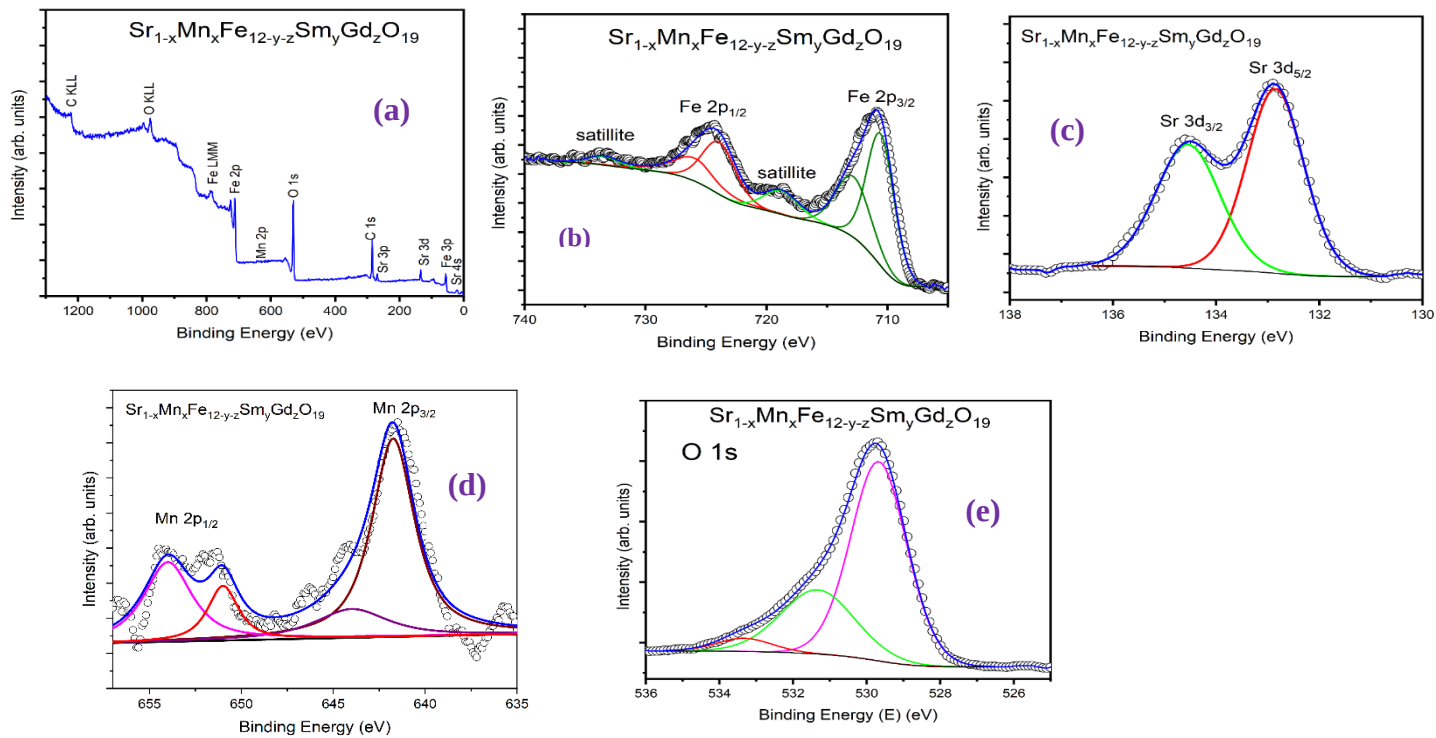


Figure 6.13 Spectres XPS de Mn-SrM: (a) spectre complete, (b) pic Fe 2p, (c) pic Sr 3d, (d) pic Mn 2p (e) O 1s

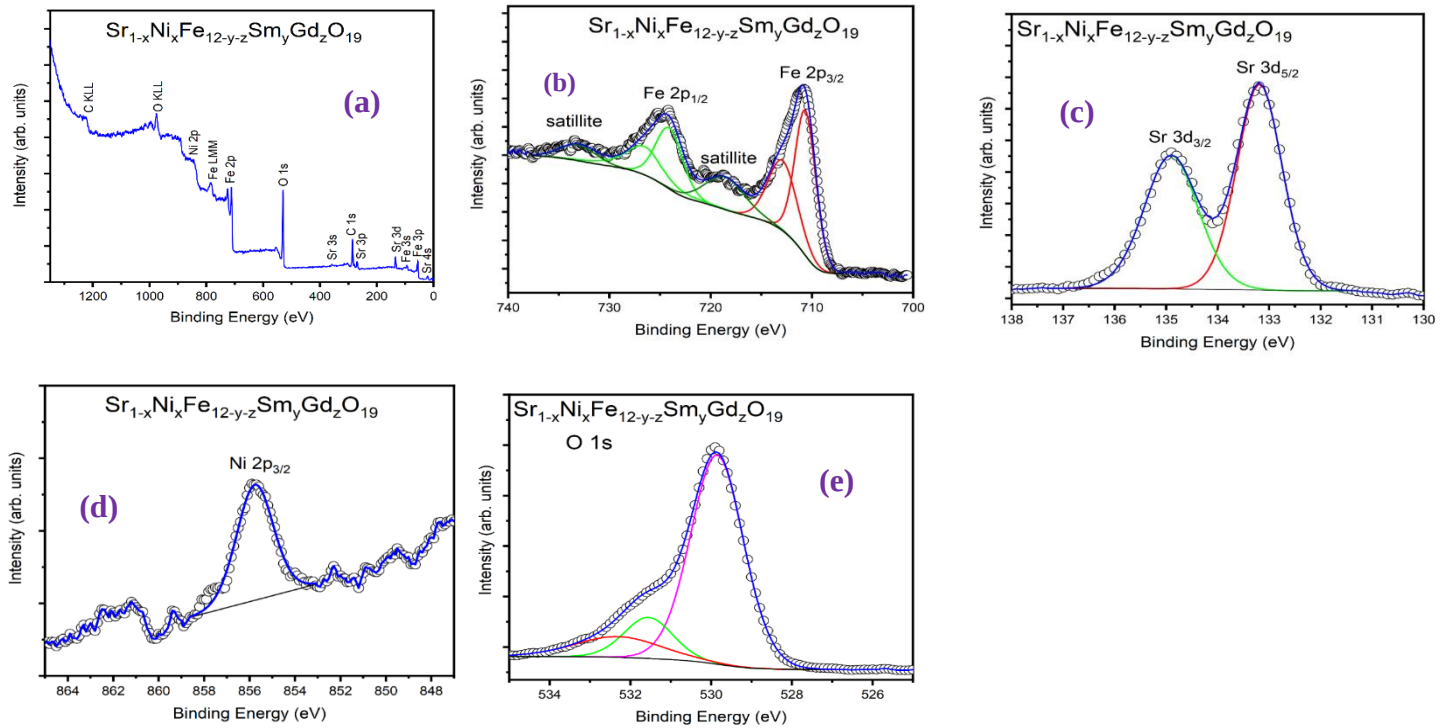


Figure 6. 14 Spectres XPS de Ni-SrM: (a) spectre complete, (b) pic Fe 2p, (c) pic Sr 3d, (d) pic Ni 2p (e) O 1s

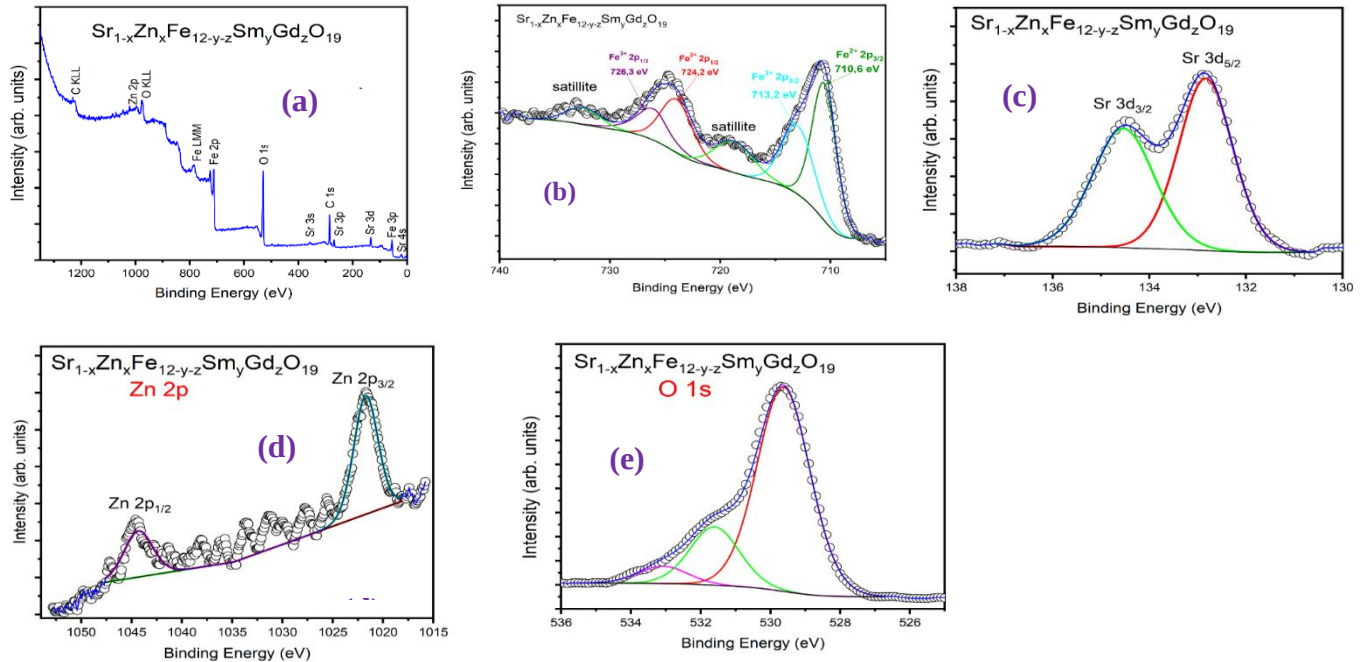


Figure 6. 15 Spectres XPS de Zn-SrM: (a) spectre complete, (b) pic Fe 2p, (c) pic Sr 3d, (d) pic Zn2p (e) O 1s

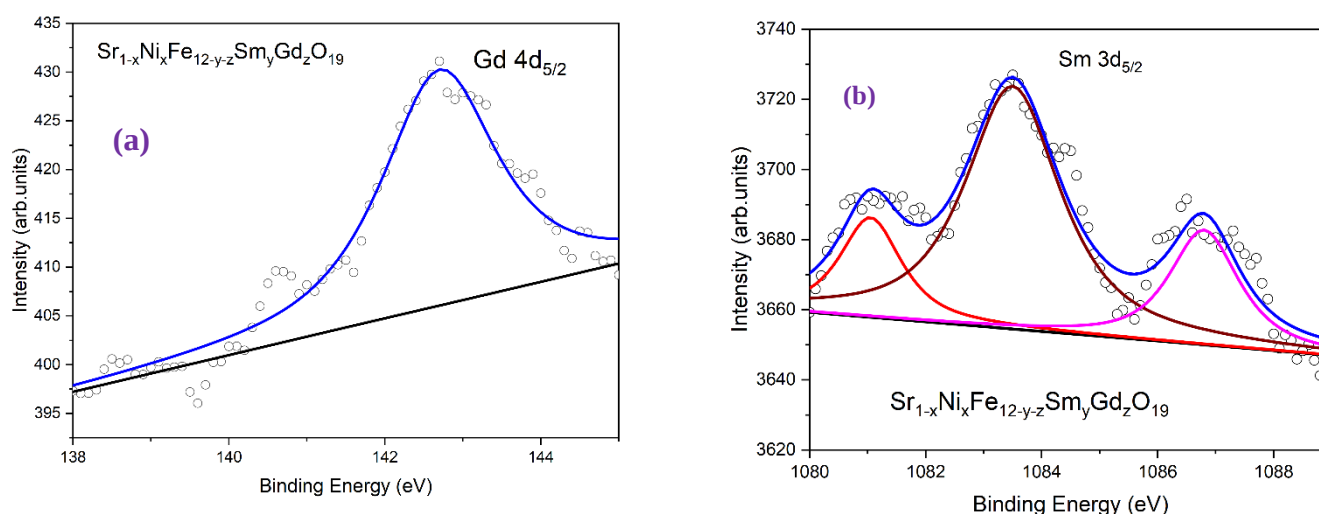


Figure 6. 16 Spectres XPS de Sm et Gd : (a) pic Gd 4d, (b) pic Sm 3d

L'état de valence des ions dans la matrice $\text{Sr}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Sm}_{0,01}\text{Gd}_{0,01}\text{O}_{19}$ où (M=Ni, Zn, Mn et Mg) et $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ont été étudiés en utilisant le XPS et nous avons aussi utilisé la technique XPS pour détecter la présence des lacunes d'oxygène dans nos échantillons. La **Figure 6.11** montre les résultats XPS pour l'échantillon avec $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Des mesures XPS ont également été effectuées sur les échantillons $\text{Sr}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Sm}_{0,01}\text{Gd}_{0,01}\text{O}_{19}$ où (M=Ni, Zn, Mn et Mg) et des résultats similaires ont été obtenus. Comme le montre la **Figure 6.11 (a)**, le spectre XPS pleine gamme présentait des pics correspondant aux éléments de la matrice. Les énergies de liaison des éléments ont été calibrées en utilisant le pic standard de C1s à 284,6 eV [293]. Les résultats XPS suggèrent la nature monophasée du matériau en considérant les formes globales des pics et leurs énergies de liaison correspondantes, qui limitent la possibilité de la présence des phases à l'état de trace

Les **Figure 6.11-15** montrent des spectres à haute résolution observés par des balayages détaillés de Fe, Sr, O, Mn, Mg, Zn, Ni, Sm et Gd. Le Fe présente deux pics caractéristiques majeurs dans tous les échantillons. Le premier pic peut être déconvolué en deux pics gaussiens situés à 710.3 eV et 712.6 eV correspondant au Fe^{2+} divalent et au Fe^{3+} trivalent, respectivement, suivis d'un pic satellite à 718 eV [294]. Le deuxième pic Fe 2p_{1/2} peut également être déconvolué en deux pics gaussiens à 723.8 eV et 726.3 eV attribués à Fe^{3+} et Fe^{2+} , respectivement, et un pic satellite à 732 eV [294]. L'existence d'états de valence Fe^{2+} peut être attribuée à la présence de lacunes en oxygène dans les composés [295], [296]. Les pics à 132.9 et

134.6 eV dans les **Figures 6.11-14(b)** sont attribués au Sr^{2+} divalent $3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$, respectivement [297]. Les **Figures 6.11-14(c)** montrent le spectre O 1s à haute résolution qui peut être déconvolué en trois pics Gaussiens à 529.5, 531.3 et 532.2 eV. Les ions O^{2-} à réseau ordonné sont représentés par le pic à 529.5 eV, tandis que le pic à 531.3 eV est généralement attribué aux lacunes en oxygène O, qui est souvent employée pour expliquer l'ordre magnétique dans les systèmes d'oxyde. Le pic à 532.2 eV peut être attribué à l'oxygène chimiquement adsorbé provenant du système de manipulation de l'échantillon[296]. Deux pics larges et asymétriques situés autour de 641 et 654 eV a été observé **Figure 6.13 (d)** correspondent à Mn $2p_{3/2}$ et Mn $2p_{1/2}$, respectivement. Le Mn $2p_{3/2}$ peut être ajusté en deux pics avec une énergie de liaison de 641 eV et 644 eV alors que 651 eV et 653eV pour le Mn $2p_{1/2}$ qui correspond aux pics caractéristiques des états de valence Mn^{2+} et Mn^{3+} . Cela confirme l'existence de Mn dans les états de valence Mn^{2+} et Mn^{3+} dans l'échantillon dopés au Mn [298] L'existence de Mn^{3+} peut être liée au transfert d'électrons entre les ions Mn et Fe ($\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{3+}$). Le pic 1302 eV observe dans la **Figure 6.12(d)** sont attribués au Mg 1s caractérise Mg^{2+} [299]. Le spectre de déconvolution de la région Zn 2p est constitué de deux pics gaussiens de Zn $2p_{3/2}$ et Zn $2p_{1/2}$ comme le montre la **Figure 6.15(d)**. Le Zn $2p_{3/2}$ peut être ajusté en deux contributions avec les valeurs de 1045,78 eV et 1023,51 eV, confirmant la présence d'ion Zn^{2+} [300]. D'autre part, Le pic Ni $2p_{3/2}$ a été observé à 856 eV la présence d'ion Ni^{2+} comme le montre la **Figure 6.14 (d)**[301] . Le spectre de la région Sm $3d_{5/2}$ a été analysé (**Figure 6.12(b)**). Le pic à environ 1083 eV, correspondant au spectre Sm $3d_{5/2}$ a révélé que le Sm est présent dans l'état de valence 3+ dans l'échantillon dopé [302]. D'autre, le spectre de la **Figure 16(a)** montre le pic Gd 4d à environ 143 eV correspondant à des ions Gd^{3+} [303]. Il est nécessaire de note que les ions de Sm et Gd n'était pas distinct dans certains échantillons, probablement en raison de la teneur relativement faible (0.08 %) dans les échantillons [304].

6.4 Étude des propriétés optiques

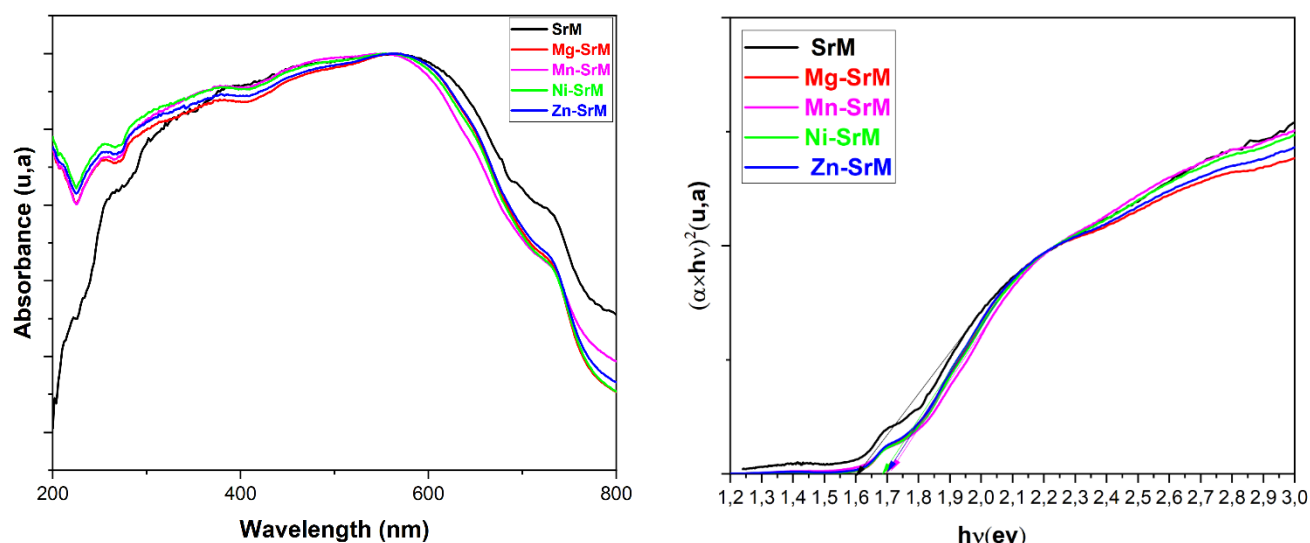


Figure 6. 17 Spectres d'absorption et bande interdite optique pour les nanoparticules de (SrM), (Ni-SrM), (Mn-SrM), (Zn-SrM) et (Mg-SrM)

Les propriétés optiques de nos échantillons ont été étudié en utilisant la spectroscopie UV-Visible. La figure 6.17(a) représente le spectre d'absorbance de nos échantillons. La normalisation de spectre d'absorbance relevé huit bandes d'absorption prédominantes à savoir 217nm (5,7eV), 260nm (4,7eV), 301nm (4.11eV), 387 nm(3.2eV), 644 nm (1.92 eV), 704 nm (1.76V), 729 nm(1.7eV), et 766nm(1.61eV) la détermination d'origine de ces bandes seront discutées ci-dessous.

Dans les oxydes riches en Fe^{3+} , trois types différents de transitions électroniques sont présents : transitions de transfert de charge inter-valence (IVCT), transfert de charge inter-sous-réseau (ISCT) et transfert de charge due au champ cristallin (CF). Les transitions IVCT est un transfert d'électrons entre deux sites métalliques M dont les états d'oxydation diffèrent, par l'intermédiaire d'un ligand. (ISCT) sont les transitions entre les ions sur différents sites cristallographiques et (CF) proviennent de la division des orbitales (d) du métal par le champ cristallin octaédrique ou/et tétraédrique causé par le ligand. Dans ce contexte, les bandes d'absorptions observe à 217nm (5,7eV), 260nm (4,7eV), 301nm (4.11eV), et 387 nm(3.2eV) sont correspond à la transition de transfert de charge inter sous-réseau (ISCT) entre les ions de Fe^{3+} dans les sites octaédriques et les sites tétraédrique. Ces transitions sont $(Fe^{3+})t_2 \rightarrow$

$(Fe^{3+})t_{2g}$ et $(Fe^{3+})t_2 \rightarrow (Fe^{3+})e_g$. D'autre part, les bandes observe à 644 nm (1.92 eV), a été interprétée comme étant due à la transition par le champ cristallin (CF) ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$ d'ion Fe^{3+} dans le site tétraédrique. Les autre bandes 704 nm (1.76V), 729 nm (1.7eV), et 766nm (1.61eV) sont probablement due au transfert des charges entre les ions des sites de M (M= Sr^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} Mn^{2+} et Mn^{3+}) et les ions Fe^{3+} . Des faibles bandes secondaires ont été observé dans les échantillons dopes dans la région entre 600 et 800 nm due aux transitions par le champ cristallin dans les ions Sm^{3+} et Gd^{3+} .

La valeur du gap optique de notre échantillons a été estimée en utilisant l'équation suivante[220] :

$$[\alpha hv]^n = A(hv - E_g) \quad (1)$$

Avec h est la constante de Plank, hv est l'énergie du photon, A est une constante relative au matériau et n est égal à 2 ou 1/2 pour les transitions directes et indirectes, respectivement. La valeur du gap optique est déterminée à partir de l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe de $\alpha hv = A(hv - E_g)^n$ à $[\alpha hv]^2 = 0$. Aucune relation linéaire n'a été trouvée pour $n = 1/2$, suggérant que nos échantillons ont une transition directe. Les valeurs de la bande optique de (SrM), (Ni-SrM), (Mn-SrM), (Zn-SrM) et (Mg-SrM), tirée à partir du graphique sont respectivement de 1.60, 1.50, 1.48 ,1,47 et 1,43 eV (Figure 17(b)). Ceci indique que les échantillons sont des semi-conducteurs. Selon la littérature, la variation de la bande optique dépend des facteurs tels que le confinement quantique et la taille des cristallites [261].

Lors de dopage de notre échantillon l'énergie de la bande interdite est diminuée, même si la taille des particules diminue. D'après notre étude précédant la densité d'états de Sm^{3+} dopé hexaferrite où les ions Sm^{3+} occupent le site 2a, montre la création de bandes a 1 eV à 0,3 eV. Ces bandes supplémentaires sont créées près de l'énergie de Fermi, et d'autres dans les énergies plus élevées. Ce qui provoque que l'énergie de la bande interdite est donc significativement réduite. La diminution observée dans l'énergie de la bande interdite de nos échantillons peut être dû à la formation de sous-bandes entre la bande interdite et la bande de conduction, et les sous-bandes fusionnent avec la bande de conduction pour former une bande continue [262].

6.5 Étude d'activité photo-catalytique

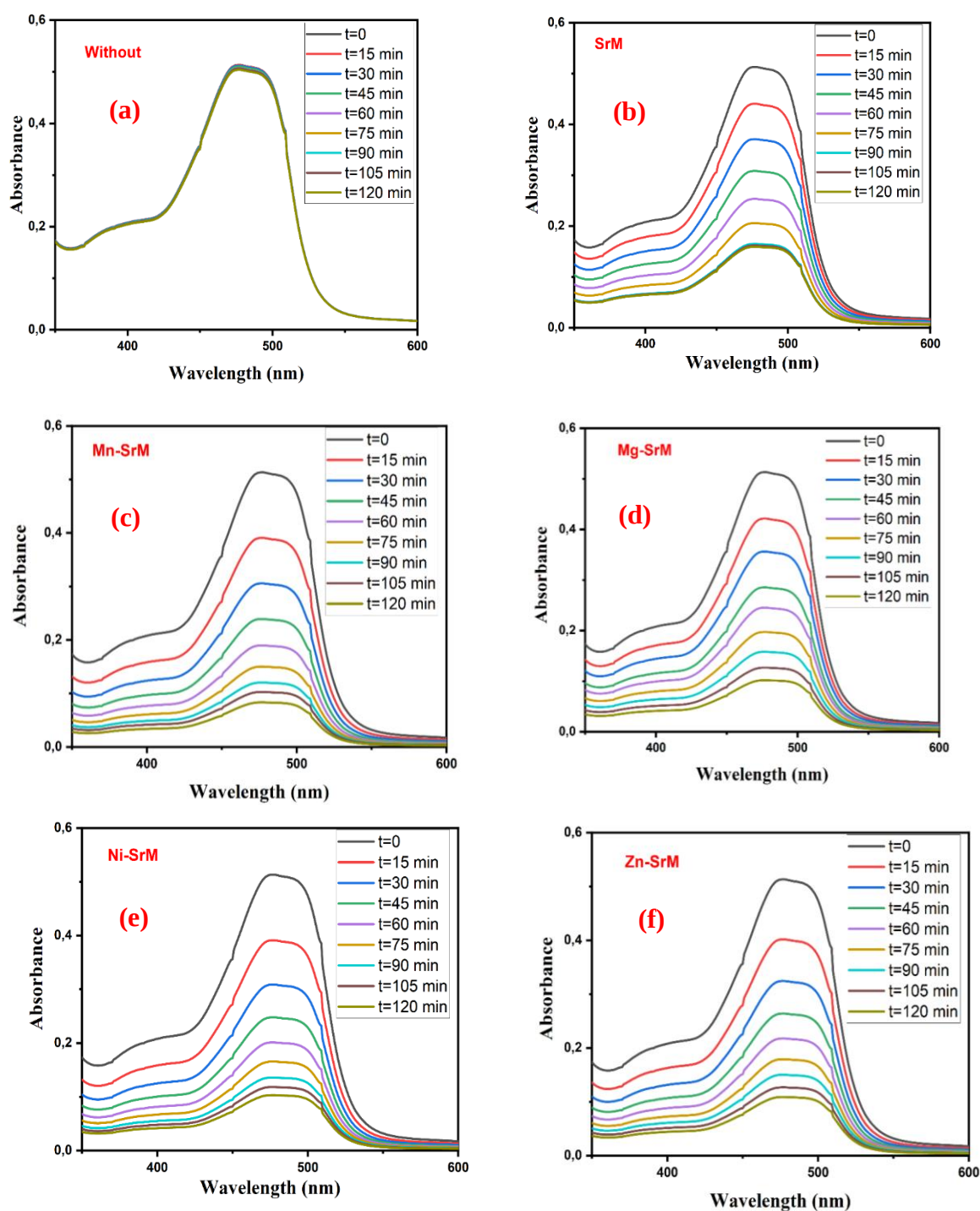


Figure 6. 18 Evolution du spectre UV-Visible de l'orange G en fonction de temps sous traitement photo catalytique. Absorbance en fonction de la longueur d'onde et du temps pour le colorant OG pour les échantillons

La dégradation photocatalytique consiste à dégrader les colorants organiques toxiques à l'aide d'un photocatalyseur actionné par la lumière UV-VIS. Le processus de dégradation implique diverses réactions avancées d'oxydation/réduction pour dégrader ces colorants toxiques en composants simples et moins nocifs. L'orange G (OG) est un colorant organique très soluble dans l'eau et non biodégradable par nature. En tant que colorant, il trouve ses applications dans divers produits industriels et domestiques tels que les textiles, les produits alimentaires, les peintures, le cuir et les cosmétiques.

Le OG est très complexe, stable et toxique, même à faible concentration, ce qui lui confère des effets nocifs sur les organismes vivants. Il est cancérigène, mutagène et tératogène, ce qui le rend extrêmement nocif pour les yeux, la peau, le système nerveux et le système respiratoire. Il est donc urgent d'éliminer ce colorant des eaux usées pour un environnement propre et vert.

L'activité photocatalytique du $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ non dopé et $\text{Sr}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Sm}_{0,01}\text{Gd}_{0,01}\text{O}_{19}$ où ($\text{M}=\text{Ni}$, Zn , Mn et Mg) a été examinée par l'efficacité de dégradation de l'orange G sous lumière UV-VIS (300-800 nm), et les spectres d'absorption ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre UV/VIS.

La Figure 6.18 montre la dégradation de l'orange G (OG) en fonction du temps. La première expérience a été réalisée sans utiliser nos échantillons synthétisés le pic d'absorption caractéristique est resté immuable en fonction de temps dans la gamme de spectre visible (300-800 nm) **Figure 6.16 (a)**. Après l'ajoute de nos échantillons synthétisés le pic d'absorption caractéristique a commencé à diminuer avec le temps et cela est due à la diminution de concentration de colorant en raison de l'effet de nos échantillons comme un photocatalyseur qui détruit le polluant organique l'orange G (OG). Il est intéressant de noter que la décoloration du colorant OG peut donc être accomplie sous une illumination à la lumière UV-VIS.

Comme représenté dans **la Figure 6.18 (b-f)**, la réduction des spectres d'absorbance lors de l'illumination a été remarquablement observée pour tous les échantillons synthétisés de $t=0$ à $t=120$ min sauf pour l'échantillon non dope ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) la diminution est arrêtée après $t=90$ min. d'autre part, on constate que l'échantillon $\text{Sr}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Sm}_{0,01}\text{Gd}_{0,01}\text{O}_{19}$ est présente clairement la meilleure dégradation. A $t = 15$ min, l'intensité du pic a fortement diminué à $t = 105$ min, le pic d'absorption est presque aligné avec l'abscisse de la longueur d'onde, ce qui pourrait indiquer la dégradation est presque totale de OG.

La Figure 6.19 illustre la courbe de taux dégradation de l'orange G relatifs à nos échantillons. (le taux de dégradation).L'efficacité a été estimée en utilisant l'équation suivante :

$$X\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (2)$$

X% (taux de dégradation) représente l'efficacité de la dégradation photo-catalytique, A_0 représente la concentration initiale d'OG au temps t_0 et A_t représenté la concentration au temps t.

Les résultats ont révélé que l'échantillon SrM a dégradé environ 69,98 % du colorant OG au cours 120 min d'irradiation solaire. Par l'effet de dopage l'efficacité a été augmenté comme le montre **La figure 6.19**. L'échantillon Mn-SrM représente la plus grande l'efficacité d'environ 83,87%. La plus grande efficacité photo-catalytique observée aux échantillons a été attribuée aux changements structuraux intrinsèques du matériau dopé ayant des défauts qui ont créé une structure avec plus de lacunes en oxygène comme le montre l'analyse de XPS. Ces modifications structurelles peuvent efficacement inhiber la recombinaison électron-trou et améliorer la photo-cinétique ce qui améliore l'activité photo-catalytique du matériau. En plus, L'introduction de lanthanides (Sm et Gd) peut générer de nouveaux niveaux d'énergie au-dessus de la bande de valence, au bas de la bande de conduction et au milieu de la bande interdite (**Figure 6.17**), ce qui peut réduire l'énergie de la bande interdite et faciliter le transport des électrons photo-excités.

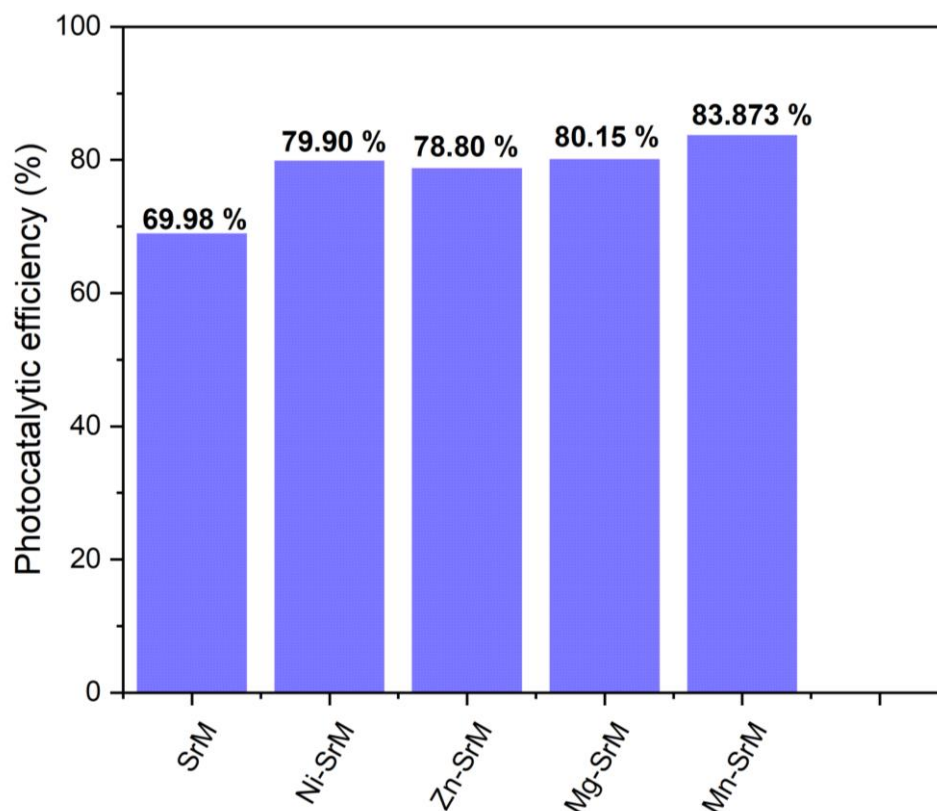


Figure 6. 19 Efficacité photo-catalytique des échantillons

6.5.1 Étude cinétique de la photo-dégradation

L'étude cinétique a été réalisée pour trouver la vitesse et dans une certaine mesure déterminer le mécanisme de la photodégradation. Dans ce but, le pseudo-premier ordre a été ajusté dans le modèle de Langmuir-Hinshelwood selon l'expression suivant :

$$-\ln\left(\frac{A_0}{A_t}\right) = Kt \quad (3)$$

Où A_0 représente la concentration initiale d'OG au temps t_0 et A_t représenté la concentration au temps t et k exprime la constante de vitesse pseudo-premier ordre. La vitesse de dégradation du colorant a été déterminée en traçant un graphique entre A_t/A_0 en fonction du temps comme le montre la **Figure 6.20** et la **Figure 6.20 (a)** confirme fortement le pseudo premier ordre pour la dégradation du colorant L'orange G. Les constantes de vitesse pseudo-premier ordre du L'orange G dégradé suggèrent une performance de photo-dégradation efficace.

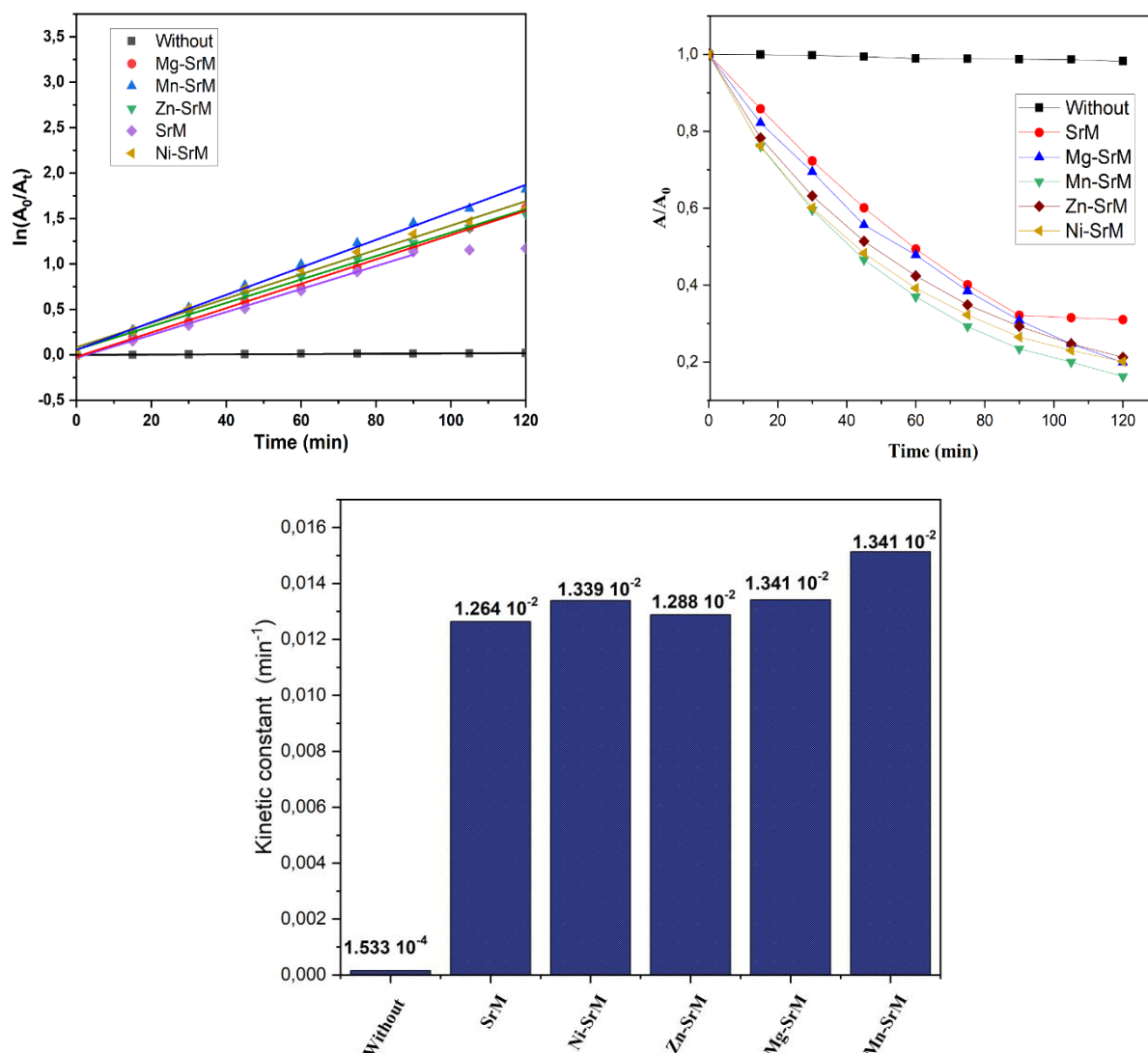


Figure 6. 20 (a) Dégradation de l'orange G sous irradiation de lumière UV-vis (300-800 nm). (b) et (c) Courbes linéaires de la constante cinétique de réaction des différentes nanoparticules

6.5.2 Mécanismes de dégradation

Le processus de photo-dégradation dans les ferrites est initialisé par le transfert d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction suite à une irradiation à la lumière visible. L'excitation électronique conduit à la formation d'espèces actives primaires telles que des électrons libres et des trous chargés positivement. Les principales espèces actives (électrons et trous) migrent vers la surface de la ferrite pour participer aux réactions d'oxydoréduction.

À la surface, les radicaux libres d'hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) et les radicaux libres de superoxyde ($\cdot\text{O}_2^-$) sont générés à partir de l'eau et de l'oxygène moléculaire, respectivement, par différentes réactions redox. Plus précisément, le radical superoxyde est formé par la réduction de l'oxygène moléculaire, tandis que le radical libre d'hydroxyle est formé par l'oxydation de la molécule d'eau. Les radicaux hydroxyle et superoxyde interagissent ensuite avec la structure des colorants et les dégradent en produits de dégradation simples non toxiques (CO_2 , H_2O).

Pour que ces réactions se produisent, le potentiel redox de (O_2/O_2^-) (0,33 V) doit être moins négatif que le niveau de potentiel de la bande de conduction, tandis que le potentiel redox de ($\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$) (2,33 V) doit être moins positif que le niveau de potentiel de la bande de valence.

Afin de vérifier la nature des radicaux forme le niveau de band de conduction et band de valence a été déterminer ont utilisant les équations suivantes :

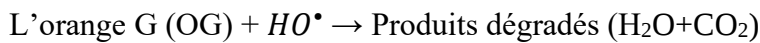
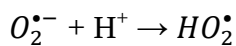
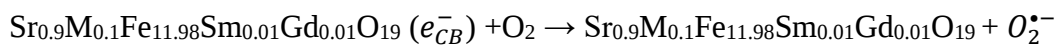
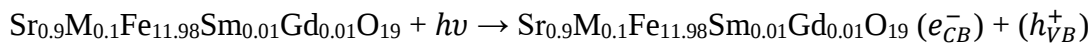
$$E_{CB} = \chi - E^e - 0.5E_g$$

$$E_{CV} = \chi - E^e + 0.5E_g$$

$$\chi(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}) = \sqrt[32]{\chi(\text{Sr})^{0.9} \times \chi(\text{M})^{0.1} \times \chi(\text{Fe})^{11.98} \times \chi(\text{Sm})^{0.01} \times \chi(\text{Gd})^{0.01} \times \chi(\text{O})^{19}}$$

Où, E_{CB} , E_{VB} , E^e , E_g et χ sont les potentiels de la bande de conduction, les potentiels de la bande de valence, l'énergie des électrons libres à l'échelle de l'hydrogène (4,5 eV), l'énergie de la bande interdite des matériaux magnétiques $\text{Sr}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{11.98}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_{19}$, et l'électronégativité absolue d'un semi-conducteur, respectivement.

D'après la **Figure 6.21**, les électrons de la bande de conduction de nos échantillons peuvent produire d'anions superoxyde et les trous de bande de valence peuvent produire des radicaux hydroxyle. Le mécanisme complet de la photo-dégradation par nos l'échantillons est illustré dans les équations suivantes :



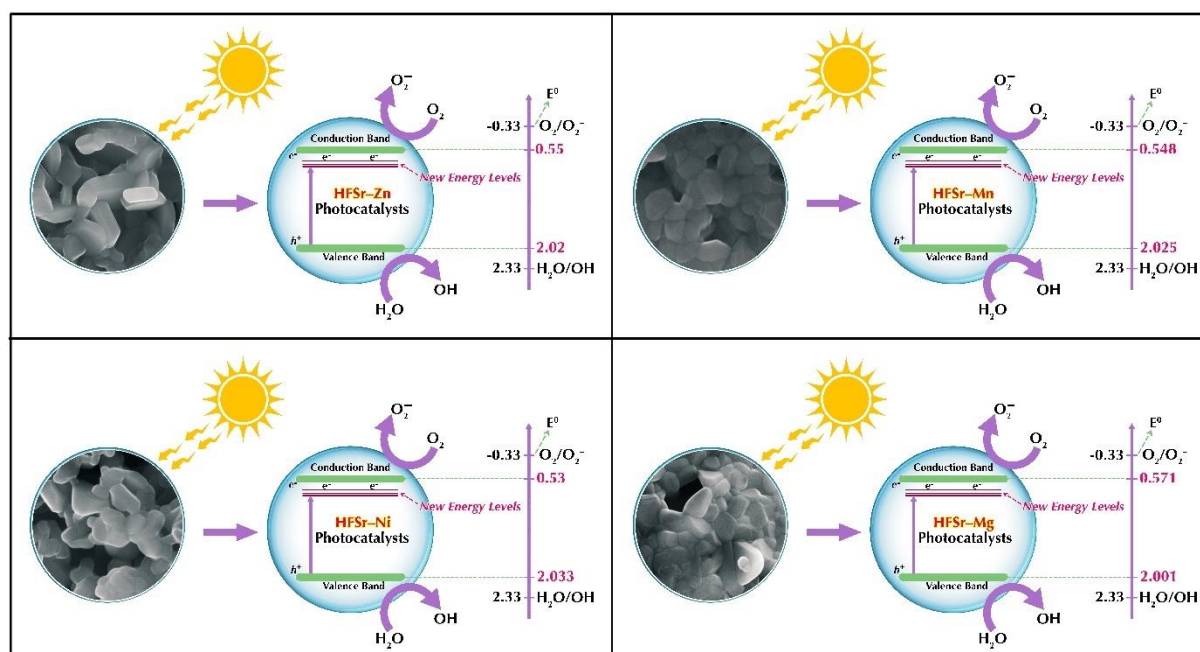


Figure 6. 21 Schéma du mécanisme photocatalytique des nanoparticules de $Sr_{0,9}M_{0,1}Fe_{0,98}Sm_{0,01}Gd_{0,01}O_{19}$ où (M=Ni, Zn, Mn et Mg) pour la production des radicaux

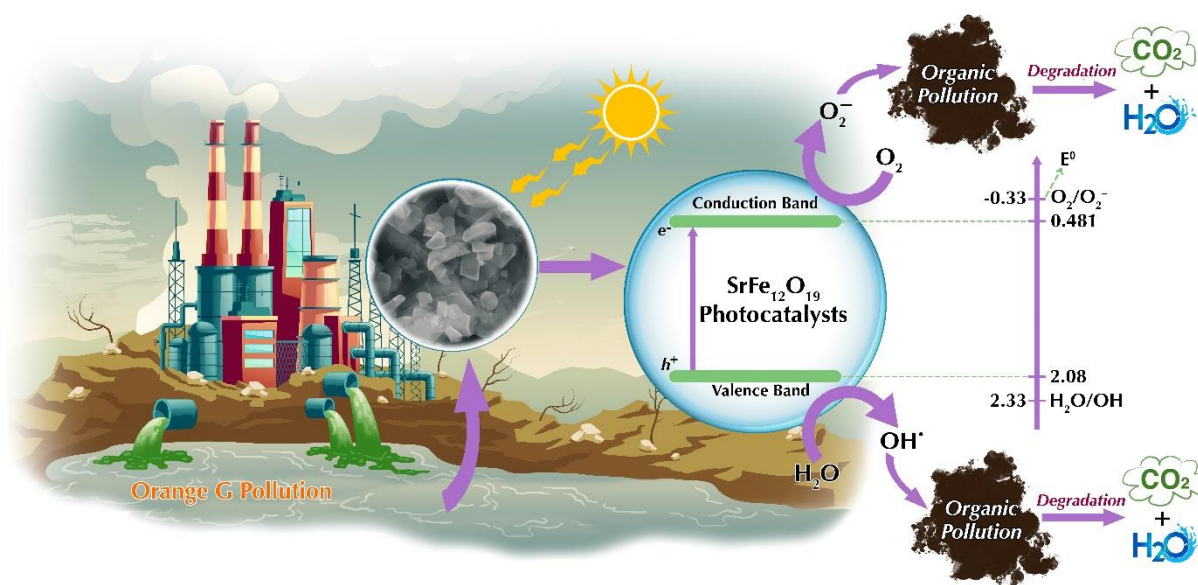


Figure 6. 22 Schéma du mécanisme photocatalytique des nanoparticules de $Sr_{0,9}M_{0,1}Fe_{0,98}Sm_{0,01}Gd_{0,01}O_{19}$ où (M=Ni, Zn, Mn et Mg) pour la dégradation de colorant OG

6.5.3 Stabilité et propriété de recyclage

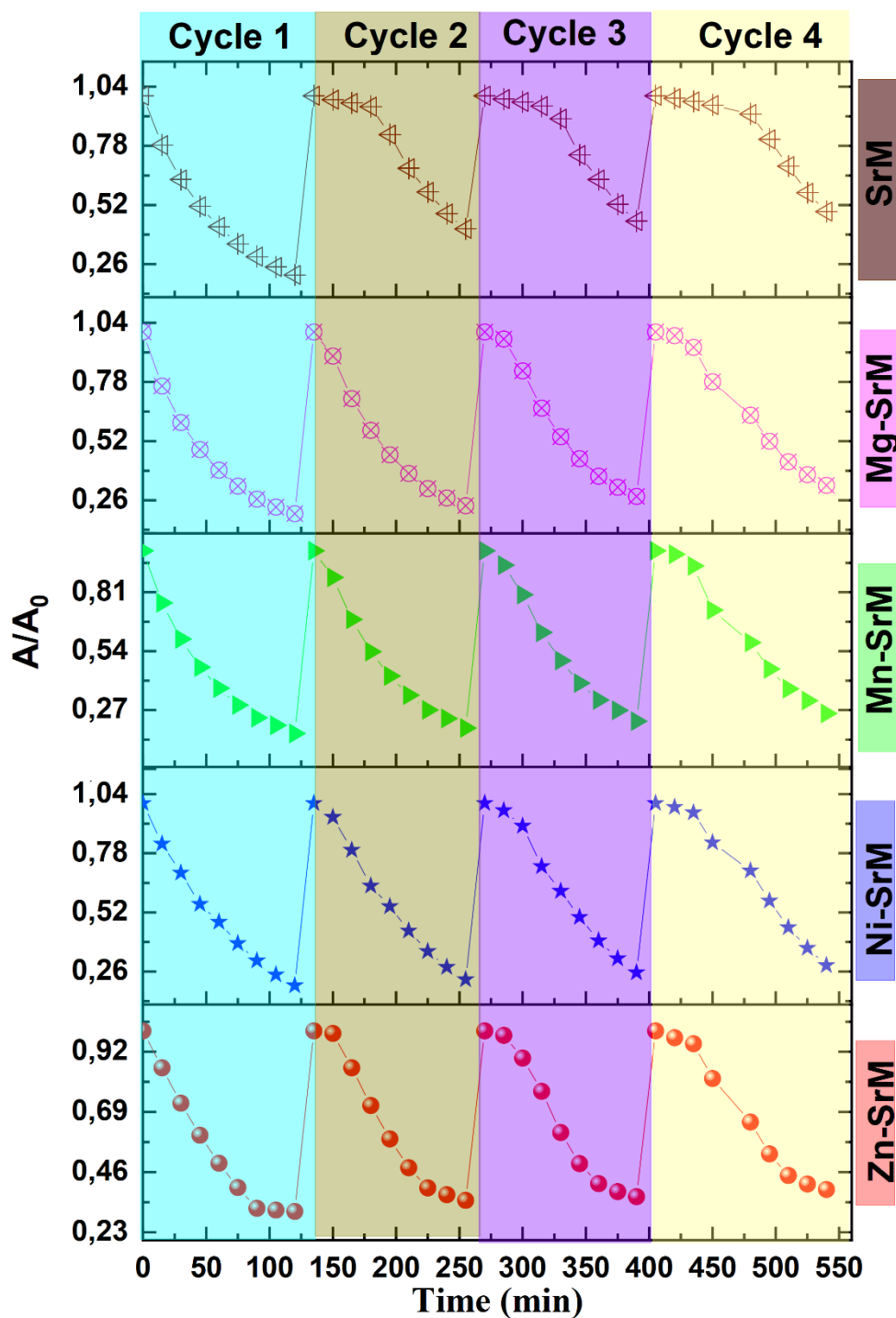


Figure 6. 23 La stabilité photo-catalytique des nanoparticules de (SrM), (Ni-SrM), (Mn-SrM), (Zn-SrM) et (Mg-SrM)

La stabilité photocatalytique de $\text{Sr}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{11.98}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_{19}$ où (M=Ni, Zn, Mn et Mg) a été confirmée par les tests de réutilisabilité. La réutilisabilité des échantillons a été vérifiée en

quatre cycles sur la base de son activité photocatalytique dans les mêmes conditions. Le temps d'irradiation des quatre cycles successifs a été fixé à 125 min afin que le changement du taux de dégradation soit clairement détecté. Les résultats sont présentés dans la **Figure 6.22**. Aucune perte significative de l'activité photocatalytique n'a eu lieu après quatre cycles de dégradation du colorant L'orange G (OG). Les réalisations ci-dessus ont montré que le $\text{Sr}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{11.98}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_{19}$ où (M=Ni, Zn, Mn et Mg) présentait une bonne stabilité et une capacité de répétition élevée, ce qui a permis de surmonter la difficulté du recyclage dans l'application photo-catalytique.

6.6 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons élaboré une série des nanoparticules d'hexaferrite de Strontium de type M dope aux métaux de transition et Co-dope par les éléments des terres rares simultanément par la méthode Sol-Gel pour la première fois. Nous pouvons en retenir les Conclusions suivants :

- Les résultats de DRX révèlent une phase d'hexaferrite monophasée à 1000°C. L'affinement de Rietveld a confirmé la formation d'une structure hexagonale avec le groupe d'espace P63/mmc. La taille des cristallites calculée est entre 42 et 53 nm
- La formation des sites cristallographiques de la structure hexaferrite de l'échantillon a été confirmée par spectroscopie IR-TF. Le spectre Raman confirme la formation de sites octaédriques, tétraédriques et trigonal-bipyramidaux.
- L'analyse MEB, TEM et la spectroscopie EDS ont confirmé la morphologie et l'homogénéité de la composition chimique des phases préparés.
- Les bandes interdites calculées à partir des spectres de la spectroscopie UV-vis NIR indique que les nanoparticules sont des semi-conducteurs.
- Analyse par spectroscopie électronique des rayons x confirme les degrés d'oxydations les ions à savoir Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sr^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} Mn^{2+} et Mn^{3+} et la présence des lacunes en oxygène.
- La dégradation photo-catalytique de colorant l'orange G sous irradiation UV-vis (300-800 nm) montre une efficacité entre 69 à 83 % après $t = 105$ minutes pour les nanoparticules préparées.

Cet ensemble de conclusions répond aux objectifs de ce chapitre et ces résultats suggèrent que les nanoparticules préparées peuvent être utilisées dans le traitement des eaux usées industrielles en tant que photo catalyseurs pour la dégradation des colorants organiques.

Conclusion générale

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressées à la recherche et développement de nouveaux nanomatériaux magnétiques des ferrites spinelles et hexagonales multi-dopées aux éléments des terres rares et leurs utilisations dans des applications d'industrielle des nanotechnologies. Ce travail de recherche avait quatre objectifs principaux :

- Développement des nanoparticules biocompatibles pour des applications biomédicales.
- Elaboration de nouveau nanomatériaux magnétiques pour des applications de traitement d'eau usée (cas Irrigation).
- Elaboration de nouveau nanomatériaux magnétiques pour des applications du support d'enregistrement magnétiques.
- Elaboration de nouveau nanomatériaux magnétiques en tant que photo catalyseurs pour la dégradation des colorants organiques pour des applications de traitement des eaux usées industrielles.

Dans un premier temps, nous avons fait le point sur l'état de l'art concernant l'origine des phénomènes magnétiques, les matériaux magnétiques, et sur les différentes techniques expérimentales utilisées dans cette thèse. Nous avons plus particulièrement énuméré le différent matériau magnétique à base de fer avec une attention particulière adressés aux matériaux de ferrite étudiés dans cette thèse, à savoir les matériaux de ferrites spinelle (CoFe_2O_4) et hexagonal ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) et leurs applications dans l'industrielle des nanotechnologies.

Dans le deuxième chapitre, les méthodes de synthèses et les techniques de caractérisation expérimentales utilisées dans ce manuscrit ont été présentées. Ces techniques expérimentales ont été essentiellement choisies pour analyser nos échantillons, car ils nous permettent de mieux comprendre la structure et les performances de nos échantillons. Grâce à ces analyses, on a pu déterminer les propriétés structurales, magnétiques, morphologiques, optiques, biocompatible, et photo dégradation de nos échantillons.

Le troisième chapitre est consacré à l'élaboration et la caractérisation physico-chimiques et la biocompatibilité de nanoparticules de $\text{CoFe}_{(2-x-y-z)}\text{Gd}_x\text{Sm}_y\text{Ho}_z\text{O}_4$ ($x=y=z=0, 0.01$) synthétisées par la méthode d'auto-combustion pour la première fois. Les propriétés physico-chimiques et magnétiques des nanoparticules synthétisées ont été entièrement caractérisées à l'aide de diverses techniques, notamment la diffraction des rayons X (DRX), le spectre infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique à transmission (MET) et le magnétomètre à

échantillon vibrant (VSM). Une phase unique avec un groupe d'espace $Fd-3m$ et une structure spinelle mixte ont été confirmés par DRX. L'IR-TF confirme la formation des sites cristallographiques de la structure spinelle, à savoir le site octaédrique et le site tétraédrique. Les nanoparticules présentent une forme quasi-sphérique avec une distribution de taille (24-51 nm). Les mesures VSM révèlent que les propriétés magnétiques peuvent être accordées par dopage pour des applications biomédicales. Pour évaluer la biocompatibilité de notre nanoparticule, la toxicité subchronique a été mise en évidence chez des rats Wistar par administration orale à des doses de 500, 250, 125 et 50 mg/kg et par injection intrapéritonéale à des doses de 40, 20, 10 et 5 mg/kg. Les résultats n'ont montré aucune modification significative des paramètres hématologiques, du système biochimique sérique, du poids des organes et de l'examen histopathologique ($p > 0,05$) pour les doses inférieures à 250 mg/kg et 40 mg/kg administrées par voie orale ou par injection intrapéritonéale respectivement. Les résultats de l'étude suggèrent que le traitement avec la nanoparticule pendant 28 jours ne produit aucune toxicité significative chez les rats mâles et femelles pour les deux voies d'utilisation (orale, intrapéritonéale) sauf à des doses élevées. Les résultats rapportés ici suggèrent fortement que les nanoparticules telles que préparées peuvent être utilisées dans plusieurs applications biomédicales, y compris la séparation et la purification, l'administration de médicaments, l'imagerie (contraste IRM) et la thérapie (hyperthermie).

Le quatrième chapitre de ce travail a été consacré à élaboration des nanoparticules magnétiques de strontium hexaferriite de type M dopées aux terres rares $SrHo_xGd_ySm_zFe_{(12-(x+z+y))}O_{19}$ ($x=y=z=0,01$) pour la première fois par la méthode de Sol-Gel. Les propriétés du matériau ont été étudiées par DRX, IR-TF, RAMAN, SEM, UV-vis et VSM. L'analyse par DRX révèle qu'une phase pure magnétique a été formée avec une taille moyenne de cristallite de 49 nm. Les spectres IR-TF ont confirmé la formation de la structure de la phase hexaferriite et l'analyse RAMAN confirme la formation de tous les sites hexaferriites cristallographiques avec un décalage des fréquences des sites octaédriques et un décalage significatif observé sur les sites 12K et 2a, indiquant que les éléments dopants occupent ces sites. L'analyse MEB montre que les particules sont de forme différente et légèrement agglomérées. Le résultat de l'EDS confirme la pureté de l'échantillon. La bande interdite calculée à partir des spectres de spectroscopie UV-vis NIR de l'échantillon est de 1,62 eV. L'analyse magnétique de l'échantillon à température ambiante a révélé une coercivité de 5257.63 Oe, une magnétisation de saturation de 67.72 emu/g, un rapport de rémanence de 0.52, un produit d'énergie magnétique maximum de 1.06 MGOe et $T_c = 765$ K. Ces deux dernières valeurs confirment que nous avons réussi à développer une nanoparticule ayant une fonction significative dans l'industrie, qui pourrait être bénéfique pour l'application du traitement magnétique de l'eau.

Le cinquième chapitre est focalisé sur l'élaboration et la caractérisation, pour la première fois, de nanoparticules d'hexaferrite de strontium dopées aux terres rares $\text{Sr}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Gd}_y\text{Sm}_z\text{Fe}_{(12-(z+y))}\text{O}_{19}$ ($x=0,3$, $y=z=0,01$) synthétisées par la méthode de combustion sol-gel. Une phase unique avec le groupe d'espace P63/mmc a été confirmée par la diffraction des rayons X (DRX) et la taille moyenne des cristallites était de 46 nm. L'existence de bandes d'absorption de la structure de phase hexaferrite a été montrée par les spectres infrarouges à transformée de Fourier (IR-TF). L'analyse RAMAN confirme la formation de tous les sites hexaferrite cristallographiques. L'effet des éléments de terres rares sur la morphologie des nanoparticules a été évalué par microscopie électronique à balayage (MEB). Les résultats de la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) confirment l'homogénéité de l'échantillon. La valeur de la bande interdite a été trouvée à 1,52 eV à partir des spectroscopies UV-vis. L'analyse magnétique de l'échantillon préparé a révélé une coercivité, une magnétisation de saturation, un rapport de rémanence, un produit d'énergie magnétique maximum, une distribution de champ de commutation et une température de Curie de 4296,39 Oe, 62,29 emu/g, 0,49, 7,79 KJ/m³, 0,663 et 490 °C respectivement à température ambiante. Ces résultats suggèrent que ce matériau a une fonction importante dans l'industrie, ce qui pourrait être bénéfique pour les applications de supports d'enregistrement.

Dans le sixième chapitre, nous avons reporté les résultats obtenus d'élaboration et la caractérisation de nanoparticules d'hexaferrite de Strontium de type M dope aux métaux de transition et Co-dope par les éléments des terres rares simultanément par la méthode de Sol-Gel pour la première fois $\text{Sr}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{Fe}_{11,98}\text{Sm}_{0,01}\text{Gd}_{0,01}\text{O}_{19}$ où (M=Ni, Zn, Mn et Mg). Le (DRX) et (IR-TF) confirmant la formation des phases purs avec des tailles des cristallites nanométriques. Le RAMAN confirme la formation des sites cristallographique de systèmes d'hexaferrite. L'analyse par (XPS) relevé que les cations sont présentés selon les degrés d'oxydation suivante : Sr^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} et O^{2-} . Spectroscopie UV-vis NIR montre que les échantillons sont des semi-conducteurs et que la valeur de la bande interdite a été diminué par l'effet de dopage. La dégradation photo-catalytique de colorant l'orange G sous irradiation UV-vis (300-800 nm) montre une efficacité entre 69 à 83 % après $t = 105$ minutes pour les nanoparticules préparée. Ces résultats suggèrent que les nanoparticules préparées peuvent être utilisées dans le traitement des eaux usées industrielles en tant que photo catalyseurs pour la dégradation des colorants organiques.

Références générales

- [1] A. H. Morrish, *The physical principles of magnetism*. New York; London: John Wiley & Sons, 1965.
- [2] « The Physics and Chemistry of Solids | Wiley », *Wiley.com*. <https://www.wiley.com/en-us/The+Physics+and+Chemistry+of+Solids-p-9780471981954> (consulté le 14 janvier 2021).
- [3] « Introduction to Magnetic Materials, 2nd Edition | Wiley », *Wiley.com*. <https://www.wiley.com/en-us/Introduction+to+Magnetic+Materials%2C+2nd+Edition-p-9780471477419> (consulté le 14 janvier 2021).
- [4] P. Weiss, « L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique », *J. Phys. Théorique Appliquée*, vol. 6, n° 1, p. 661-690, 1907, doi: 10.1051/jphysap:019070060066100.
- [5] I. A. Al-Omari, R. Skomski, R. A. Thomas, D. Leslie-Pelecky, et D. J. Sellmyer, « High-temperature magnetic properties of mechanically alloyed SmCo₅ and YCo₅ magnets », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 37, n° 4, p. 2534-2536, juill. 2001, doi: 10.1109/20.951226.
- [6] K. Kamino, Y. Kimura, T. Suzuki, et Y. Itayama, « Variation of the Magnetic Properties of Sm (Co, Cu)₅ Alloys with Temperature », *Trans. Jpn. Inst. Met.*, vol. 14, n° 2, p. 135-139, 1973, doi: 10.2320/matertrans1960.14.135.
- [7] S. Liu, A. E. Ray, et H. F. Mildrum, « Sintered Sm₂(Co, Fe, Cu, Zr)₁₇ magnets with light rare earth substitutions », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 26, n° 5, p. 1382-1384, sept. 1990, doi: 10.1109/20.104384.
- [8] O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Brück, C. H. Chen, S. G. Sankar, et J. P. Liu, « Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient », *Adv. Mater.*, vol. 23, n° 7, p. 821-842, 2011, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201002180>.
- [9] S. H. Mahmood et I. Abu-Aljarayesh, *Hexaferrite Permanent Magnetic Materials*. Materials Research Forum LLC, 2016.
- [10] G. C. Hadjipanayis, R. C. Hazelton, et K. R. Lawless, « New iron-rare-earth based permanent magnet materials », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 43, n° 8, p. 797-799, oct. 1983, doi: 10.1063/1.94459.
- [11] M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, et Y. Matsuura, « New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe (invited) », *J. Appl. Phys.*, vol. 55, n° 6, p. 2083-2087, mars 1984, doi: 10.1063/1.333572.
- [12] K. E. Sickafus, J. M. Wills, et N. W. Grimes, « Structure of Spinel », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, n° 12, p. 3279-3292, déc. 2004, doi: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02241.x.
- [13] K. E. Sickafus, J. M. Wills, et N. W. Grimes, « Structure of Spinel », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, n° 12, p. 3279-3292, déc. 2004, doi: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02241.x.
- [14] F. Nakagomi, S. W. da Silva, V. K. Garg, A. C. Oliveira, P. C. Morais, et A. Franco, « Influence of the Mg-content on the cation distribution in cubic Mg_xFe_{3-x}O₄ nanoparticles », *J. Solid State Chem.*, vol. 182, n° 9, p. 2423-2429, sept. 2009, doi: 10.1016/j.jssc.2009.06.036.
- [15] A. M. Gismelseed, K. A. Mohammed, H. M. Widatallah, A. D. Al-Rawas, M. E. Elzain, et A. A. Yousif, « Structure and magnetic properties of the Zn_xMg_{1-x}Fe₂O₄ ferrites », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 217, p. 012138, mars 2010, doi: 10.1088/1742-6596/217/1/012138.
- [16] T. Prabhakaran, R. V. Mangalaraja, J. C. Denardin, et J. A. Jiménez, « The effect of calcination temperature on the structural and magnetic properties of co-precipitated CoFe₂O₄ nanoparticles », *J. Alloys Compd.*, vol. 716, p. 171-183, sept. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.05.048.
- [17] A. Broese van Groenou, P. F. Bongers, et A. L. Stuyts, « Magnetism, microstructure and crystal chemistry of spinel ferrites », *Mater. Sci. Eng.*, vol. 3, n° 6, p. 317-392, févr. 1969, doi: 10.1016/0025-5416(69)90042-1.
- [18] Z. K. Heiba, « Cation distribution correlated with magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles defective by vanadium doping », p. 20.
- [19] S. Chakrabarty, A. Dutta, et M. Pal, « Enhanced magnetic properties of doped cobalt ferrite nanoparticles by virtue of cation distribution », *J. Alloys Compd.*, vol. 625, p. 216-223, mars 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.10.179.
- [20] E. J. W. Verwey, F. de Boer, et J. H. van Santen, « Cation Arrangement in Spinel », *J. Chem. Phys.*, vol. 16, n° 12, p. 1091-1092, déc. 1948, doi: 10.1063/1.1746736.

- [21] R. C. Pullar, « Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics », *Prog. Mater. Sci.*, vol. 57, n° 7, p. 1191-1334, sept. 2012, doi: 10.1016/j.pmatsci.2012.04.001.
- [22] R. B. Jotania et S. H. Mahmood, *Magnetic Oxides and Composites*. Materials Research Forum LLC, 2018.
- [23] M. A. Ahmed, N. Okasha, et R. M. Kersh, « Influence of rare-earth ions on the structure and magnetic properties of barium W-type hexaferrite », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, n° 6, p. 1146-1150, mars 2008, doi: 10.1016/j.jmmm.2007.11.014.
- [24] Y. Takada *et al.*, « Crystal and magnetic structures and their temperature dependence of Co₂Z-type hexaferrite (Ba,Sr)₃Co₂Fe₂₄O₄₁ by high-temperature neutron diffraction », *J. Appl. Phys.*, vol. 100, n° 4, p. 043904, août 2006, doi: 10.1063/1.2204334.
- [25] N. Hosaka *et al.*, « Crystal Structure and Magnetic Properties of X-type Hexagonal Ferrite Ba₂Ni₂Fe₂₈O₄₆ », *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, vol. 57, n° 1, p. 41-45, 2010, doi: 10.2497/jjspm.57.41.
- [26] K. Okumura *et al.*, « Magnetism and magnetoelectricity of a U-type hexaferrite Sr₄Co₂Fe₃₆O₆₀ », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, n° 21, p. 212504, mai 2011, doi: 10.1063/1.3593371.
- [27] X. Obradors *et al.*, « Crystal structure of strontium hexaferrite SrFe₁₂O₁₉ », *J. Solid State Chem.*, vol. 72, n° 2, p. 218-224, févr. 1988, doi: 10.1016/0022-4596(88)90025-4.
- [28] H. A. Kramers, « L'interaction Entre les Atomes Magnétogènes dans un Cristal Paramagnétique », *Physica*, vol. 1, n° 1, p. 182-192, janv. 1934, doi: 10.1016/S0031-8914(34)90023-9.
- [29] P. W. Anderson, « Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction », *Phys. Rev.*, vol. 79, n° 2, p. 350-356, juill. 1950, doi: 10.1103/PhysRev.79.350.
- [30] E. W. Gorter, « Saturation magnetization of some ferrimagnetic oxides with hexagonal crystal structures », *Proc. IEE - Part B Radio Electron. Eng.*, vol. 104, n° 5S, p. 255-260, janv. 1957, doi: 10.1049/pi-b-1.1957.0042.
- [31] L. Néel, « Magnetic properties of ferrites : ferrimagnetism and antiferromagnetism », *Phys. Chem. Earth Sci.*, n° 31, p. 18, 1984.
- [32] T. T. V. Nga, N. P. Duong, T. T. Loan, et T. D. Hien, « Key step in the synthesis of ultrafine strontium ferrite powders (SrFe₁₂O₁₉) by sol-gel method », *J. Alloys Compd.*, vol. 610, p. 630-634, oct. 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.04.193.
- [33] S. Alamolhoda, S. A. Seyyed Ebrahimi, et A. Badiei, « Optimization of the Fe/Sr ratio in processing of ultrafine strontium hexaferrite powders by a sol-gel autocombustion method », *Phys. Met. Metallogr.*, vol. 102, n° S1, p. S71-S73, déc. 2006, doi: 10.1134/S0031918X06140183.
- [34] N. A. Sapozetova, S. E. Kushnir, Y. H. Li, S. Y. An, J. Seo, et K. H. Hur, « Plate-like SrFe₁₂O₁₉ particles prepared by modified sol-gel method », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 389, p. 101-105, sept. 2015, doi: 10.1016/j.jmmm.2015.04.055.
- [35] R. S. Azis *et al.*, « Influence of pH Adjustment Parameter for Sol-Gel Modification on Structural, Microstructure, and Magnetic Properties of Nanocrystalline Strontium Ferrite », *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 13, n° 1, p. 160, déc. 2018, doi: 10.1186/s11671-018-2562-x.
- [36] M. Ghobeiti-Hasab, « Production of Sr-Ferrite Sub-Micron Powder by Conventional and Sol-Gel Auto-Combustion Methods », vol. 8, n° 12, p. 4, 2014.
- [37] N. Yasmin *et al.*, « Structural and magnetic studies of Ce-Mn doped M-type SrFe₁₂O₁₉ hexagonal ferrites by sol-gel auto-combustion method », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 473, p. 464-469, mars 2019, doi: 10.1016/j.jmmm.2018.10.076.
- [38] Y. Li, Q. Wang, et H. Yang, « Synthesis, characterization and magnetic properties on nanocrystalline BaFe₁₂O₁₉ ferrite », *Curr. Appl. Phys.*, vol. 9, n° 6, p. 1375-1380, nov. 2009, doi: 10.1016/j.cap.2009.03.002.
- [39] M. A. Almessiere, Y. Slimani, H. S. E. Sayed, A. Baykal, et I. Ercan, « Microstructural and magnetic investigation of vanadium-substituted Sr-nanohexaferrite », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 471, p. 124-132, févr. 2019, doi: 10.1016/j.jmmm.2018.09.054.
- [40] R. A. Nandotaria *et al.*, « Magnetic interactions and dielectric dispersion in Mg substituted M-type Sr-Cu hexaferrite nanoparticles prepared using one step solvent free synthesis technique », *Ceram. Int.*, vol. 44, n° 4, p. 4426-4435, mars 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.12.043.

- [41] Y. Yang, F. Wang, J. Shao, D. Huang, A. V. Trukhanov, et S. V. Trukhanov, « Structural, spectral, magnetic, and electrical properties of Gd–Co-co-substituted M-type Ca–Sr hexaferrites synthesized by the ceramic method », *Appl. Phys. A*, vol. 125, n° 1, p. 37, janv. 2019, doi: 10.1007/s00339-018-2339-1.
- [42] E. Roohani, H. Arabi, R. Sarhaddi, et A. Shabani, « Magnetic and Structural Properties of $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) Hexaferrite Powders Obtained by Sol–Gel Auto-Combustion Method », *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 31, n° 5, p. 1607-1613, mai 2018, doi: 10.1007/s10948-017-4351-7.
- [43] N. Yasmin *et al.*, « Influence of samarium substitution on the structural and magnetic properties of M-type hexagonal ferrites », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 446, p. 276-281, janv. 2018, doi: 10.1016/j.jmmm.2017.09.005.
- [44] S. K. Chawla, P. Kaur, R. K. Mudsainiyan, S. S. Meena, et S. M. Yusuf, « Effect of Fuel on the Synthesis, Structural, and Magnetic Properties of M-Type Hexagonal $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ Nanoparticles », *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 28, n° 5, p. 1589-1599, mai 2015, doi: 10.1007/s10948-014-2893-5.
- [45] B. K. Rai, S. R. Mishra, V. V. Nguyen, et J. P. Liu, « Synthesis and characterization of high coercivity rare-earth ion doped $\text{Sr}_{0.9}\text{RE}_{0.1}\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ (RE: Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, and Gd) », *J. Alloys Compd.*, vol. 550, p. 198-203, févr. 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.09.021.
- [46] V. N. Dhage, M. L. Mane, M. K. Babrekar, C. M. Kale, et K. M. Jadhav, « Influence of chromium substitution on structural and magnetic properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ powder prepared by sol–gel auto combustion method », *J. Alloys Compd.*, vol. 509, n° 12, p. 4394-4398, mars 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.01.040.
- [47] M. M. Hessien, M. M. Rashad, et K. El-Barawy, « Controlling the composition and magnetic properties of strontium hexaferrite synthesized by co-precipitation method », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, n° 3-4, p. 336-343, févr. 2008, doi: 10.1016/j.jmmm.2007.06.009.
- [48] G. M. G. Mo, E. A. et A. M., « EFFECT OF HEAT TREATMENT ON STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF NANOCRYSTALLINE $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ HEXAFERRITE SYNTHESIZED BY CO-PRECIPIATION METHOD », vol. 1, n° 4, p. 41-47, janv. 2013.
- [49] Z. F. Zi, Y. P. Sun, X. B. Zhu, Z. R. Yang, J. M. dai, et W. H. Song, « Structural and magnetic properties of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrite synthesized by a modified chemical co-precipitation method », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, n° 21, p. 2746-2751, nov. 2008, doi: 10.1016/j.jmmm.2008.06.009.
- [50] A. Davoodi et B. Hashemi, « Investigation of the effective parameters on the synthesis of strontium hexaferrite nanoparticles by chemical coprecipitation method », *J. Alloys Compd.*, vol. 512, n° 1, p. 179-184, janv. 2012, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.09.059.
- [51] D. Neupane, L. Wang, S. R. Mishra, N. Poudyal, et J. P. Liu, « Surfactant assisted synthesis of aluminum doped $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ hexagonal ferrite », *J. Appl. Phys.*, vol. 117, n° 17, p. 17D158, mai 2015, doi: 10.1063/1.4919254.
- [52] H. F. Lu, R. Y. Hong, et H. Z. Li, « Influence of surfactants on co-precipitation synthesis of strontium ferrite », *J. Alloys Compd.*, vol. 509, n° 41, p. 10127-10131, oct. 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.08.058.
- [53] M. M. Rashad et I. A. Ibrahim, « A novel approach for synthesis of M-type hexaferrites nanopowders via the co-precipitation method », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 22, n° 12, p. 1796-1803, déc. 2011, doi: 10.1007/s10854-011-0365-2.
- [54] M. M. Rashad et I. A. Ibrahim, « Structural, microstructure and magnetic properties of strontium hexaferrite particles synthesised by modified coprecipitation method », *Mater. Technol.*, vol. 27, n° 4, p. 308-314, sept. 2012, doi: 10.1179/1753555712Y.0000000013.
- [55] Q. Wu, Z. Yu, H. Hao, Y. Chu, et H. Xie, « The effect of pH value on strontium hexaferrites: microstructure and magnetic properties », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, n° 17, p. 12768-12775, sept. 2017, doi: 10.1007/s10854-017-7104-2.
- [56] X. He, W. Zhong, S. Yan, C.-T. Au, L. Lü, et Y. Du, « The structure, morphology and magnetic properties of Sr-ferrite powder prepared by the molten-salt method », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 47, n° 23, p. 235002, juin 2014, doi: 10.1088/0022-3727/47/23/235002.
- [57] B. C. Brightlin et S. Balamurugan, « The effect of different alkali metal chloride fluxes on the phase formation and properties of Sr-based hexaferrite, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ materials », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, n° 16, p. 11907-11914, août 2017, doi: 10.1007/s10854-017-6999-y.

- [58] J. R. Liu, R. Y. Hong, W. G. Feng, D. Badami, et Y. Q. Wang, « Large-scale production of strontium ferrite by molten-salt-assisted coprecipitation », *Powder Technol.*, vol. 262, p. 142-149, août 2014, doi: 10.1016/j.powtec.2014.04.076.
- [59] Z.-B. Guo, W.-P. Ding, W. Zhong, J.-R. Zhang, et Y.-W. Du, « Preparation and magnetic properties of SrFe₁₂O₁₉ particles prepared by the salt-melt method », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 175, n° 3, p. 333-336, nov. 1997, doi: 10.1016/S0304-8853(97)00206-0.
- [60] S.-D. Kim et J.-S. Kim, « Magnetic properties of Sr-ferrites synthesized in molten flux », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 307, n° 2, p. 295-300, déc. 2006, doi: 10.1016/j.jmmm.2006.04.019.
- [61] « Magnetic Properties and Morphologies of Synthesized Strontium Ferrite Powders by the Molten Salt Method - IEEE Journals & Magazine ». <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/8401852/> (consulté le 8 février 2021).
- [62] M. Kim, H. Lee, et J. Kim, « Magnetic properties of Mn substituted strontium ferrite powders synthesized by the molten salt method », *AIP Adv.*, vol. 10, n° 1, p. 015325, janv. 2020, doi: 10.1063/1.5129909.
- [63] K. Kim, K.-W. Jeon, K. W. Moon, M. K. Kang, et J. Kim, « Effects of Calcination Conditions on Magnetic Properties in Strontium Ferrite Synthesized by the Molten Salt Method », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 52, n° 7, p. 1-4, juill. 2016, doi: 10.1109/TMAG.2016.2531119.
- [64] J. Liu et X. Xue, « Morphology and magnetic properties of SrFe₁₂O₁₉ synthesized with oxidized scale », *Mater. Lett.*, vol. 164, p. 579-582, févr. 2016, doi: 10.1016/j.matlet.2015.11.026.
- [65] V. P. Singh *et al.*, « A Current Review on the Synthesis and Magnetic Properties of M-Type Hexaferrites Material », *World J. Condens. Matter Phys.*, vol. 08, n° 02, p. 36-61, 2018, doi: 10.4236/wjcmp.2018.82004.
- [66] Y. Jing, L. Jia, Y. Zheng, et H. Zhang, « Hydrothermal synthesis and competitive growth of flake-like M-type strontium hexaferrite », *RSC Adv.*, vol. 9, n° 57, p. 33388-33394, 2019, doi: 10.1039/C9RA06246G.
- [67] A. Z. Eikeland, J. Hölscher, et M. Christensen, « Hydrothermal synthesis of SrFe₁₂O₁₉ nanoparticles: effect of the choice of base and base concentration », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 54, n° 13, p. 134004, janv. 2021, doi: 10.1088/1361-6463/abd2ec.
- [68] A. Xia, C. Zuo, L. Chen, C. Jin, et Y. Lv, « Hexagonal SrFe₁₂O₁₉ ferrites: Hydrothermal synthesis and their sintering properties », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 332, p. 186-191, avr. 2013, doi: 10.1016/j.jmmm.2012.12.035.
- [69] X. Tang, R. Y. Hong, W. G. Feng, et D. Badami, « Ethylene glycol assisted hydrothermal synthesis of strontium hexaferrite nanoparticles as precursor of magnetic fluid », *J. Alloys Compd.*, vol. 562, p. 211-218, juin 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.02.049.
- [70] M. Jean, V. Nachbaur, J. Bran, et J.-M. Le Breton, « Synthesis and characterization of SrFe₁₂O₁₉ powder obtained by hydrothermal process », *J. Alloys Compd.*, vol. 496, n° 1-2, p. 306-312, avr. 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.02.002.
- [71] S. Katlakunta, S. S. Meena, S. Srinath, M. Bououdina, R. Sandhya, et K. Praveena, « Improved magnetic properties of Cr³⁺ doped SrFe₁₂O₁₉ synthesized via microwave hydrothermal route », *Mater. Res. Bull.*, vol. 63, p. 58-66, mars 2015, doi: 10.1016/j.materresbull.2014.11.043.
- [72] T. M. H. Dang, V. D. Trinh, D. H. Bui, M. H. Phan, et D. C. Huynh, « Sol-gel hydrothermal synthesis of strontium hexaferrite nanoparticles and the relation between their crystal structure and high coercivity properties », *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 3, n° 2, p. 025015, mai 2012, doi: 10.1088/2043-6262/3/2/025015.
- [73] V. Banihashemi, M. E. Ghazi, et M. Izadifard, « Structural, optical, dielectric and magnetic properties of Ce-doped strontium hexaferrite synthesized by a hydrothermal process », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, n° 18, p. 17374-17381, sept. 2019, doi: 10.1007/s10854-019-02086-2.
- [74] Y.-M. Kang, « High saturation magnetization in La-Ce-Zn-doped M-type Sr-hexaferrites », *Ceram. Int.*, vol. 41, n° 3, p. 4354-4359, avr. 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.11.125.
- [75] E. Kiani, A. S. H. Rozatian, et M. H. Yousefi, « Synthesis and characterization of SrFe₁₂O₁₉ nanoparticles produced by a low-temperature solid-state reaction method », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 24, n° 7, p. 2485-2492, juill. 2013, doi: 10.1007/s10854-013-1122-5.
- [76] K. M. U. Rehman *et al.*, « Magnetic properties of Ce doped M-type strontium hexaferrites synthesized by ceramic route », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 474, p. 83-89, mars 2019, doi: 10.1016/j.jmmm.2018.10.087.

- [77] H. Sözeri, A. Baykal, et B. Ünal, « Low-temperature synthesis of single-domain Sr-hexaferrite particles by solid-state reaction route », *Phys. Status Solidi A*, vol. 209, n° 10, p. 2002-2013, oct. 2012, doi: 10.1002/pssa.201228023.
- [78] S. Jiang, X. Liu, K. M. U. Rehman, M. Li, et Y. Wu, « Synthesis and characterization of $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrites prepared by solid-state reaction method », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, n° 12, p. 12919-12924, déc. 2016, doi: 10.1007/s10854-016-5428-y.
- [79] Y. Yang *et al.*, « A study on structural, spectral, and magnetic properties of Pr–Bi co-doped M-type barium–strontium hexaferrites via the solid-state reaction method », *Appl. Phys. A*, vol. 124, n° 12, p. 854, déc. 2018, doi: 10.1007/s00339-018-2271-4.
- [80] Y. Yang, « Influence of Nd–NbZn co-substitution on structural, spectral and magnetic properties of M-type calcium-strontium hexaferrites $\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12.0-x}(\text{Nb}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})_x\text{O}_{19}$ », p. 30.
- [81] J. Luo, Y. Xu, et H. Mao, « Magnetic and microwave absorption properties of rare earth ions (Sm^{3+} , Er^{3+}) doped strontium ferrite and its nanocomposites with polypyrrole », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 381, p. 365-371, mai 2015, doi: 10.1016/j.jmmm.2015.01.019.
- [82] A. A. Nourbakhsh *et al.*, « Optimization of the magnetic properties and microstructure of Co^{2+} – La^{3+} substituted strontium hexaferrite by varying the production parameters », *Ceram. Int.*, vol. 40, n° 4, p. 5675-5680, mai 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.11.005.
- [83] H. Yamamoto, M. Isono, et T. Kobayashi, « Magnetic properties of Ba–Nd–Co system M-type ferrite fine particles prepared by controlling the chemical coprecipitation method », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 295, n° 1, p. 51-56, août 2005, doi: 10.1016/j.jmmm.2004.12.038.
- [84] T. Singh, M. S. Batra, I. Singh, et A. Katoch, « Composition dependence of the magnetic properties of strontium hexaferrite doped with rare earth ions », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 534, p. 012013, sept. 2014, doi: 10.1088/1742-6596/534/1/012013.
- [85] X. Liu, W. Zhong, S. Yang, Z. Yu, B. Gu, et Y. Du, « Influences of La^{3+} substitution on the structure and magnetic properties of M-type strontium ferrites », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 238, n° 2, p. 207-214, janv. 2002, doi: 10.1016/S0304-8853(01)00914-3.
- [86] R. Grossinger *et al.*, « Rare earth substitutions in M-type ferrites », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 39, n° 5, p. 2911-2913, sept. 2003, doi: 10.1109/TMAG.2003.815745.
- [87] J. F. Wang, C. B. Ponton, et I. R. Harris, « A study of the magnetic properties of hydrothermally synthesised Sr hexaferrite with Sm substitution », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 234, n° 2, p. 233-240, sept. 2001, doi: 10.1016/S0304-8853(01)00366-3.
- [88] R. D. Shannon, « Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides », *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 32, n° 5, p. 751-767, sept. 1976, doi: 10.1107/S0567739476001551.
- [89] R. C. Kambale, P. A. Shaikh, S. S. Kamble, et Y. D. Kolekar, « Effect of cobalt substitution on structural, magnetic and electric properties of nickel ferrite », *J. Alloys Compd.*, vol. 478, n° 1-2, p. 599-603, juin 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.11.101.
- [90] I. Ali, M. U. Islam, M. S. Awan, M. Ahmad, M. N. Ashiq, et S. Naseem, « Effect of Tb^{3+} substitution on the structural and magnetic properties of M-type hexaferrites synthesized by sol–gel auto-combustion technique », *J. Alloys Compd.*, vol. 550, p. 564-572, févr. 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.10.121.
- [91] N. Yasmin *et al.*, « Structural and magnetic studies of Ce–Mn doped M-type $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexagonal ferrites by sol-gel auto-combustion method », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 473, p. 464-469, mars 2019, doi: 10.1016/j.jmmm.2018.10.076.
- [92] G. A. Ashraf, L. Zhang, W. Abbas, et G. Murtaza, « Synthesis and characterizations of Al–Sm substituted Ba–Sr M-type hexagonal ferrite nanoparticles via sol-gel route », *Ceram. Int.*, vol. 44, n° 15, p. 18678-18685, oct. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.07.096.
- [93] N. Yasmin *et al.*, « Influence of samarium substitution on the structural and magnetic properties of M-type hexagonal ferrites », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 446, p. 276-281, janv. 2018, doi: 10.1016/j.jmmm.2017.09.005.
- [94] N. Rezlescu, C. Doroftei, E. Rezlescu, et P. D. Popa, « The influence of heat-treatment on microstructure and magnetic properties of rare-earth substituted $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ », *J. Alloys Compd.*, vol. 451, n° 1-2, p. 492-496, févr. 2008, doi: 10.1016/j.jallcom.2007.04.102.

- [95] A. Thakur, P. B. Barman, et R. R. Singh, « Effects of La^{3+} – Nd^{3+} ions and pre-calcination on the growth of hexaferrite nanoparticles prepared by gel to crystallization technique: Non-isothermal crystallization kinetics analysis », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 156, p. 29-37, avr. 2015, doi: 10.1016/j.matchemphys.2015.02.015.
- [96] M. J. Iqbal et S. Farooq, « Impact of Pr–Ni substitution on the electrical and magnetic properties of chemically derived nanosized strontium–barium hexaferrites », *J. Alloys Compd.*, vol. 505, n° 2, p. 560-567, sept. 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.06.073.
- [97] Z. Wu, R. Zhang, Z. Yu, L. Shan, L. Dong, et X. Zhang, « The magnetic properties of permanent strontium ferrite doped with rare-earth by chemical co-precipitation method », *Ferroelectrics*, vol. 529, n° 1, p. 120-127, juin 2018, doi: 10.1080/00150193.2018.1458517.
- [98] M. khandani, M. Yousefi, S. S. S. Afghahi, M. M. Amini, et M. B. Torbati, « An investigation of structural and magnetic properties of Ce–Nd doped strontium hexaferrite nanoparticles as a microwave absorbent », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 235, p. 121722, sept. 2019, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.121722.
- [99] Y.-M. Kang, « High saturation magnetization in La–Ce–Zn–doped M-type Sr-hexaferrites », *Ceram. Int.*, vol. 41, n° 3, p. 4354-4359, avr. 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.11.125.
- [100] Y. Yang, F. Wang, J. Shao, D. Huang, A. V. Trukhanov, et S. V. Trukhanov, « Structural, spectral, magnetic, and electrical properties of Gd–Co-co-substituted M-type Ca–Sr hexaferrites synthesized by the ceramic method », *Appl. Phys. A*, vol. 125, n° 1, janv. 2019, doi: 10.1007/s00339-018-2339-1.
- [101] Y. Yang *et al.*, « Influence of Nd–NbZn co-substitution on structural, spectral and magnetic properties of M-type calcium-strontium hexaferrites $\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12.0-x}(\text{Nb}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})_x\text{O}_{19}$ », *J. Alloys Compd.*, vol. 765, p. 616-623, oct. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.06.255.
- [102] F. Bibi *et al.*, « Evaluation of structural, dielectric, magnetic and photocatalytic properties of Nd and Cu co-doped barium hexaferrite », *Ceram. Int.*, vol. 47, n° 21, p. 30911-30921, nov. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.07.274.
- [103] S. S. Raut, S. K. Adpa, A. Jambhale, A. C. Abhyankar, et P. S. Kulkarni, « Enhanced Photocatalytic Activity of Magnetic $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ Nanoplatelets than TiO_2 with Emphasis on Reaction Kinetics, Mechanism, and Reusability », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, n° 48, p. 16192-16200, déc. 2018, doi: 10.1021/acs.iecr.8b02859.
- [104] F. Bavarsiha, M. Montazeri-Pour, et M. Rajabi, « Effect of Non-aqueous Media on Nano-crystalline $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ Particles Produced by Co-precipitation with Metal Chlorides and Evaluation of Their Magnetic and Photocatalytic Properties », *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 30, n° 7, p. 2386-2396, juill. 2020, doi: 10.1007/s10904-019-01414-7.
- [105] M. Mahdiani, A. Sobhani, et M. Salavati-Niasari, « The first synthesis of $\text{CdFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanostructures and nanocomposites and considering of magnetic, optical, electrochemical and photocatalytic properties », *J. Hazard. Mater.*, vol. 367, p. 607-619, avr. 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.01.007.
- [106] I. Bibi *et al.*, « Effect of doping on dielectric and optical properties of barium hexaferrite: Photocatalytic performance under solar light irradiation », *Ceram. Int.*, vol. 47, n° 22, p. 31518-31526, nov. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.08.030.
- [107] W. Fu *et al.*, « Preparation and photocatalytic characteristics of core-shell structure $\text{TiO}_2/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanoparticles », *Mater. Lett.*, vol. 60, n° 21-22, p. 2723-2727, sept. 2006, doi: 10.1016/j.matlet.2006.01.078.
- [108] S. Lee, J. Drwiega, C.-Y. Wu, D. Mazyck, et W. M. Sigmund, « Anatase TiO_2 Nanoparticle Coating on Barium Ferrite Using Titanium Bis-Ammonium Lactato Dihydroxide and Its Use as a Magnetic Photocatalyst », *Chem. Mater.*, vol. 16, n° 6, p. 1160-1164, mars 2004, doi: 10.1021/cm0351902.
- [109] T. Xie, L. Xu, C. Liu, et X. Zhang, « A novel magnetic heterojunction photocatalyst $\text{TiO}_2/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$: synthesis strategy, photocatalytic activity, and unprecedented migration mechanism of photoexcited charge carrier », *Mater. Technol.*, vol. 33, n° 9, p. 582-591, juill. 2018, doi: 10.1080/10667857.2018.1483307.
- [110] F. Bavarsiha, M. Rajabi, et M. Montazeri-Pour, « Synthesis of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ composites with core/shell/shell nano-structure and evaluation of their photo-catalytic efficiency for degradation of methylene blue », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, n° 3, p. 1877-1887, févr. 2018, doi: 10.1007/s10854-017-8098-5.
- [111] B. Lahijani, K. Hedayati, et M. Goodarzi, « Magnetic $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ - TiO_2 nanocomposites and their photocatalytic performance in the removal of toxic pollutants », *Main Group Met. Chem.*, vol. 41, n° 3-4, p. 53-62, août 2018, doi: 10.1515/mgmc-2017-0055.

- [112] M. Mahdiani, A. Sobhani, et M. Salavati-Niasari, « Enhancement of magnetic, electrochemical and photocatalytic properties of lead hexaferrites with coating graphene and CNT: Sol-gel auto-combustion synthesis by valine », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 185, p. 140-148, sept. 2017, doi: 10.1016/j.seppur.2017.05.029.
- [113] Adel. A. Ismail, L. A. Al-Hajji, S. M. Albukhari, et M. H. H. Mahmoud, « Promoting the solar-light-driven mesoporous BaFe₁₂O₁₉/g-C₃N₄ photocatalysts for photoreduction and removal of Hg(II) ions », *Surf. Interfaces*, vol. 26, p. 101387, oct. 2021, doi: 10.1016/j.surf.2021.101387.
- [114] H. Wang *et al.*, « Novel magnetic BaFe₁₂O₁₉/g-C₃N₄ composites with enhanced thermocatalytic and photo-Fenton activity under visible-light », *J. Alloys Compd.*, vol. 710, p. 510-518, juill. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.03.144.
- [115] A. Abd Aziz, Y. H. Yau, G. L. Puma, C. Fischer, S. Ibrahim, et S. Pichiah, « Highly efficient magnetically separable TiO₂-graphene oxide supported SrFe₁₂O₁₉ for direct sunlight-driven photoactivity », *Chem. Eng. J.*, vol. 235, p. 264-274, janv. 2014, doi: 10.1016/j.cej.2013.09.043.
- [116] T. Xie, L. Xu, C. Liu, et Y. Wang, « Magnetic composite ZnFe₂O₄/SrFe₁₂O₁₉: Preparation, characterization, and photocatalytic activity under visible light », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 273, p. 684-691, mai 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.02.113.
- [117] A. Sobhani-Nasab, M. Behpour, M. Rahimi-Nasrabadi, F. Ahmadi, et S. Pourmasoud, « New method for synthesis of BaFe₁₂O₁₉/Sm₂Ti₂O₇ and BaFe₁₂O₁₉/Sm₂Ti₂O₇/Ag nano-hybrid and investigation of optical and photocatalytic properties », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, n° 6, p. 5854-5865, mars 2019, doi: 10.1007/s10854-019-00883-3.
- [118] T. Xie *et al.*, « Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity of Magnetic BiOBr/SrFe₁₂O₁₉ Nanosheets », *Nanomaterials*, vol. 9, n° 5, p. 735, mai 2019, doi: 10.3390/nano9050735.
- [119] Y. Xu *et al.*, « Fabrication of magnetic BaFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄ composites with an in situ photo-Fenton-like reaction for enhancing reactive oxygen species under visible light irradiation », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 9, n° 10, p. 2563-2570, 2019.
- [120] M. Xie *et al.*, « Preparation of magnetically recoverable and Z-scheme BaFe₁₂O₁₉/AgBr composite for degradation of 2-Mercaptobenzothiazole and Methyl orange under visible light », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 521, p. 146343, août 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.146343.
- [121] S. Chen *et al.*, « Efficient photocatalytic dye degradation by flowerlike MoS₂/SrFe₁₂O₁₉ heterojunction under visible light », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 559, p. 149855, sept. 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.149855.
- [122] T. Xie, C. Liu, L. Xu, J. Yang, et W. Zhou, « Novel heterojunction Bi₂O₃/SrFe₁₂O₁₉ magnetic photocatalyst with highly enhanced photocatalytic activity », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n° 46, p. 24601-24610, 2013.
- [123] S. Wang *et al.*, « Synthesis of novel CQDs/CeO₂/SrFe₁₂O₁₉ magnetic separation photocatalysts and synergic adsorption-photocatalytic degradation effect for methylene blue dye removal », *Chem. Eng. J. Adv.*, vol. 6, p. 100089, mai 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.100089.
- [124] H. Wang *et al.*, « A novel magnetic photocatalyst Bi₃O₄Cl/SrFe₁₂O₁₉: Fabrication, characterization and its photocatalytic activity », *Ceram. Int.*, vol. 46, n° 1, p. 460-467, 2020.
- [125] S. Mesdaghi, M. Yousefi, et A. Mahdavian, « The effect of PANI and MWCNT on magnetic and photocatalytic properties of substituted barium hexaferrite nanocomposites », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 236, p. 121786, 2019.
- [126] M. Yousefi, S. S. S. Afghahi, M. M. Amini, et M. B. Torbati, « Sr (CeNd) xFe₁₂- 2xO₁₉/polythiophene nano-particles: Structural investigation, magnetic properties and photocatalytic activity », *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 121, p. 108214, 2020.
- [127] M. K. Lima-Tenório, E. T. Tenório-Neto, A. A. W. Hechenleitner, H. Fessi, et E. A. G. Pineda, « CoFe₂O₄ and ZnFe₂O₄ Nanoparticles: An Overview About Structure, Properties, Synthesis and Biomedical Applications », *J. Colloid Sci. Biotechnol.*, vol. 5, n° 1, p. 45-54, mars 2016, doi: 10.1166/jcsb.2016.1135.
- [128] S. Amiri et H. Shokrollahi, « The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science », *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 33, n° 1, p. 1-8, janv. 2013, doi: 10.1016/j.msec.2012.09.003.
- [129] Z.-G. Chen et D.-Y. Tang, « Antigen-antibody interaction from quartz crystal microbalance immunosensors based on magnetic CoFe₂O₄/SiO₂ composite nanoparticle-functionalized biomimetic interface », *Bioprocess Biosyst. Eng.*, vol. 30, n° 4, p. 243-249, juill. 2007, doi: 10.1007/s00449-007-0120-5.

- [130] Y. He, Y. Wang, X. Yang, S. Xie, R. Yuan, et Y. Chai, « Metal Organic Frameworks Combining CoFe₂O₄ Magnetic Nanoparticles as Highly Efficient SERS Sensing Platform for Ultrasensitive Detection of N-Terminal Pro-Brain Natriuretic Peptide », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, n° 12, p. 7683-7690, mars 2016, doi: 10.1021/acsami.6b01112.
- [131] Y. Zhang *et al.*, « Label-free electrochemical immunosensor based on enhanced signal amplification between Au@Pd and CoFe₂O₄/graphene nanohybrid », *Sci. Rep.*, vol. 6, n° 1, Art. n° 1, mars 2016, doi: 10.1038/srep23391.
- [132] J.-P. Fortin, C. Wilhelm, J. Servais, C. Ménager, J.-C. Bacri, et F. Gazeau, « Size-Sorted Anionic Iron Oxide Nanomagnets as Colloidal Mediators for Magnetic Hyperthermia », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, n° 9, p. 2628-2635, mars 2007, doi: 10.1021/ja067457e.
- [133] P. Marmorato *et al.*, « Cellular distribution and degradation of cobalt ferrite nanoparticles in Balb/3T3 mouse fibroblasts », *Toxicol. Lett.*, vol. 207, n° 2, p. 128-136, nov. 2011, doi: 10.1016/j.toxlet.2011.08.026.
- [134] M. Abudayyak, T. Altincekic Gurkaynak, et G. Özhan, « In Vitro Toxicological Assessment of Cobalt Ferrite Nanoparticles in Several Mammalian Cell Types », *Biol. Trace Elem. Res.*, vol. 175, n° 2, p. 458-465, févr. 2017, doi: 10.1007/s12011-016-0803-3.
- [135] S. Y. Srinivasan, K. M. Paknikar, D. Bodas, et V. Gajbhiye, « Applications of cobalt ferrite nanoparticles in biomedical nanotechnology », *Nanomed.*, vol. 13, n° 10, p. 1221-1238, mai 2018, doi: 10.2217/nnm-2017-0379.
- [136] A. V. Rane, K. Kanny, V. K. Abitha, et S. Thomas, « Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites », in *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, Elsevier, 2018, p. 121-139. doi: 10.1016/B978-0-08-101975-7.00005-1.
- [137] M. Nawaz *et al.*, « Magnetic and pH-responsive magnetic nanocarriers », in *Stimuli Responsive Polymeric Nanocarriers for Drug Delivery Applications*, Elsevier, 2019, p. 37-85. doi: 10.1016/B978-0-08-101995-5.00002-7.
- [138] S. Sakka, « Sol–Gel Process and Applications », in *Handbook of Advanced Ceramics*, Elsevier, 2013, p. 883-910. doi: 10.1016/B978-0-12-385469-8.00048-4.
- [139] L. Baraket et A. Ghorbel, « Control preparation of aluminium chromium mixed oxides by Sol-Gel process », in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 118, B. Delmon, P. A. Jacobs, R. Maggi, J. A. Martens, P. Grange, et G. Poncelet, Éd. Elsevier, 1998, p. 657-667. doi: 10.1016/S0167-2991(98)80233-4.
- [140] A. V. Rane, K. Kanny, V. K. Abitha, et S. Thomas, « Chapter 5 - Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites », in *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, S. Mohan Bhagyaraj, O. S. Oluwafemi, N. Kalarikkal, et S. Thomas, Éd. Woodhead Publishing, 2018, p. 121-139. doi: 10.1016/B978-0-08-101975-7.00005-1.
- [141] L. V. Azaroff et M. J. Buerger, *The powder method in X-ray crystallography*, vol. 238. McGraw-Hill New York, 1958.
- [142] H. M. Rietveld, « A profile refinement method for nuclear and magnetic structures », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 2, n° 2, Art. n° 2, juin 1969, doi: 10.1107/S0021889869006558.
- [143] I. R. Lewis et H. G. M. Edwards, Éd., *Handbook of Raman spectroscopy: from the research laboratory to the process line*. New York: Marcel Dekker, 2001.
- [144] C. V. Raman, « Part II.—The Raman effect. Investigation of molecular structure by light scattering », *Trans Faraday Soc*, vol. 25, n° 0, p. 781-792, 1929, doi: 10.1039/TF9292500781.
- [145] « UATRS ». <https://gda.cnrst.ma/frontOfficeweb/plateformes/chimieMoleculaire/RAMAN> (consulté le 9 décembre 2020).
- [146] « Principe du microscope », *Pôle Matériaux et Structures (MAS)*. <https://www.ecam.fr/materiaux-structures/microscope-electronique-a-balayage/le-microscope/> (consulté le 3 décembre 2020).
- [147] « UATRS ». <https://gda.cnrst.ma/frontOfficeweb/plateformes/caracterisationMateriaux/MEB-EDX-FEG> (consulté le 4 décembre 2020).
- [148] El. Abouzir, M. Elansary, M. Belaiche, et H. Jaziri, « Magnetic and structural properties of single-phase Gd³⁺-substituted Co–Mg ferrite nanoparticles », *RSC Adv.*, vol. 10, n° 19, p. 11244-11256, 2020, doi: 10.1039/D0RA01841D.
- [149] H. Furuhashi, M. Inagaki, et S. Naka, « Determination of cation distribution in spinels by X-ray diffraction method », *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 35, n° 8, p. 3009-3014, 1973.

- [150] P. Chandramohan, M. P. Srinivasan, S. Velmurugan, et S. V. Narasimhan, « Cation distribution and particle size effect on Raman spectrum of CoFe₂O₄ », *J. Solid State Chem.*, vol. 184, n° 1, p. 89-96, janv. 2011, doi: 10.1016/j.jssc.2010.10.019.
- [151] M. L. Mane *et al.*, « Effects of Nd:YAG laser irradiation on structural, morphological, cation distribution and magnetic properties of nanocrystalline CoFe₂O₄ », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, n° 20, p. 8511-8517, août 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.05.004.
- [152] K. S. Lohar, A. M. Pachpinde, M. M. Langade, R. H. Kadam, et S. E. Shirsath, « Self-propagating high temperature synthesis, structural morphology and magnetic interactions in rare earth Ho³⁺ doped CoFe₂O₄ nanoparticles », *J. Alloys Compd.*, vol. 604, p. 204-210, août 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.03.141.
- [153] A. Hssaini, M. Belaiche, et M. Elansary, « One-step synthesis of coated (Gd³⁺, Er³⁺) co-doped Co–Ni ferrite nanoparticles; structural and magnetic properties », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, avr. 2021, doi: 10.1007/s10854-021-05823-8.
- [154] Y. Kumar, A. Sharma, M. A. Ahmed, S. S. Mali, C. K. Hong, et P. M. Shirage, « Morphology-controlled synthesis and enhanced energy product (BH)_{max} of CoFe₂O₄ nanoparticles », *New J. Chem.*, vol. 42, n° 19, p. 15793-15802, sept. 2018, doi: 10.1039/C8NJ02177E.
- [155] Y. Kumar, A. Sharma, et P. M. Shirage, « Shape-controlled CoFe₂O₄ nanoparticles as an excellent material for humidity sensing », *RSC Adv.*, vol. 7, n° 88, p. 55778-55785, déc. 2017, doi: 10.1039/C7RA11072C.
- [156] S. M. Ansari *et al.*, « Particle Size, Morphology, and Chemical Composition Controlled CoFe₂O₄ Nanoparticles with Tunable Magnetic Properties via Oleic Acid Based Solvothermal Synthesis for Application in Electronic Devices », *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 2, n° 4, p. 1828-1843, avr. 2019, doi: 10.1021/acsanm.8b02009.
- [157] K. Elayakumar *et al.*, « Structural, morphological, enhanced magnetic properties and antibacterial bio-medical activity of rare earth element (REE) cerium (Ce³⁺) doped CoFe₂O₄ nanoparticles », *J. Magn. Mater.*, vol. 476, p. 157-165, avr. 2019, doi: 10.1016/j.jmmm.2018.09.089.
- [158] Ebtesam E. Ateia, « Comparative study on the physical properties of rare-earth-substituted nano-sized CoFe₂O₄ | SpringerLink ». <https://link.springer.com/article/10.1007/s00339-020-3282-5> (consulté le 26 mai 2022).
- [159] K. L. Routray, S. Saha, D. Sanyal, et D. Behera, « Role of rare-earth (Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺) ions on structural, dielectric, magnetic and Mossbauer properties of nano-sized CoFe₂O₄: useful for high frequency application », *Mater. Res. Express*, vol. 6, n° 2, p. 026107, nov. 2018, doi: 10.1088/2053-1591/aaf2b5.
- [160] Y. Slimani *et al.*, « Impact of Sm³⁺ and Er³⁺ Cations on the Structural, Optical, and Magnetic Traits of Spinel Cobalt Ferrite Nanoparticles: Comparison Investigation », *ACS Omega*, vol. 7, n° 7, p. 6292-6301, févr. 2022, doi: 10.1021/acsomega.1c06898.
- [161] Y. Mouhib, M. Belaiche, et S. Briche, « 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*, vol. 215, n° 23, p. 1800469, déc. 2018, doi: 10.1002/pssa.201800469.
- [162] X. Zhao, W. Wang, Y. Zhang, S. Wu, F. Li, et J. P. Liu, « Synthesis and characterization of gadolinium doped cobalt ferrite nanoparticles with enhanced adsorption capability for Congo Red », *Chem. Eng. J.*, vol. 250, p. 164-174, août 2014, doi: 10.1016/j.cej.2014.03.113.
- [163] A. B. Gadkari, T. J. Shinde, et P. N. Vasambekar, « Synthesis, characterization and magnetic properties of La³⁺ added Mg–Cd ferrites prepared by oxalate co-precipitation method », *J. Alloys Compd.*, vol. 509, n° 3, p. 966-972, janv. 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.08.155.
- [164] V. S. Puli, S. Adireddy, et C. V. Ramana, « Chemical bonding and magnetic properties of gadolinium (Gd) substituted cobalt ferrite », *J. Alloys Compd.*, vol. 644, p. 470-475, sept. 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.05.031.
- [165] S. E. Shirsath, M. L. Mane, Y. Yasukawa, X. Liu, et A. Morisako, « Self-ignited high temperature synthesis and enhanced super-exchange interactions of Ho³⁺–Mn²⁺–Fe³⁺–O²⁻ ferromagnetic nanoparticles », *Phys Chem Chem Phys*, vol. 16, n° 6, p. 2347-2357, 2014, doi: 10.1039/C3CP54257B.

- [166] E. Abouzir, M. Elansary, M. Belaiche, et H. Jaziri, « Magnetic and structural properties of single-phase Gd³⁺-substituted Co–Mg ferrite nanoparticles », *RSC Adv.*, vol. 10, n° 19, p. 11244-11256, 2020, doi: 10.1039/D0RA01841D.
- [167] T. Sodaee, A. Ghasemi, et R. Shoja Razavi, « Cation distribution and microwave absorptive behavior of gadolinium substituted cobalt ferrite ceramics », *J. Alloys Compd.*, vol. 706, p. 133-146, juin 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.02.233.
- [168] S. R. Naik, A. V. Salker, S. M. Yusuf, et S. S. Meena, « Influence of Co²⁺ distribution and spin–orbit coupling on the resultant magnetic properties of spinel cobalt ferrite nanocrystals », *J. Alloys Compd.*, vol. 566, p. 54-61, juill. 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.02.163.
- [169] M. Sajjia, M. Oubaha, M. Hasanuzzaman, et A. G. Olabi, « Developments of cobalt ferrite nanoparticles prepared by the sol–gel process », *Ceram. Int.*, vol. 40, n° 1, p. 1147-1154, janv. 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.06.116.
- [170] S. E. Shirsath, M. L. Mane, S. M. Patange, S. S. Jadhav, et K. M. Jadhav, « Autocombustion High-Temperature Synthesis, Structural, and Magnetic Properties of CoCr_xFe_{2-x}O₄ (0 ≤ x ≤ 1.0) », *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n° 43, p. 20905-20912, nov. 2011, doi: 10.1021/jp205572m.
- [171] R. S. Yadav *et al.*, « Sonochemical synthesis of Gd³⁺ doped CoFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles and its physical properties », *Ultrason. Sonochem.*, vol. 40, p. 773-783, janv. 2018, doi: 10.1016/j.ultsonch.2017.08.024.
- [172] Md. T. Rahman, M. Vargas, et C. V. Ramana, « Structural characteristics, electrical conduction and dielectric properties of gadolinium substituted cobalt ferrite », *J. Alloys Compd.*, vol. 617, p. 547-562, déc. 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.07.182.
- [173] A. Nairan, M. Khan, U. Khan, M. Iqbal, S. Riaz, et S. Naseem, « Temperature-Dependent Magnetic Response of Antiferromagnetic Doping in Cobalt Ferrite Nanostructures », *Nanomaterials*, vol. 6, n° 4, p. 73, avr. 2016, doi: 10.3390/nano6040073.
- [174] Z. K. Heiba, M. B. Mohamed, et A. M. Wahba, « Effect of Mo substitution on structural and magnetic properties of Zinc ferrite nanoparticles », *J. Mol. Struct.*, vol. 1108, p. 347-351, mars 2016, doi: 10.1016/j.molstruc.2015.12.042.
- [175] D. Varshney, K. Verma, et A. Kumar, « Substitutional effect on structural and magnetic properties of AxCo_{1-x}Fe₂O₄ (A=Zn, Mg and x=0.0, 0.5) ferrites », *J. Mol. Struct.*, vol. 1006, n° 1-3, p. 447-452, déc. 2011, doi: 10.1016/j.molstruc.2011.09.047.
- [176] F. Gözüak, Y. Köseoğlu, A. Baykal, et H. Kavas, « Synthesis and characterization of CoxZn_{1-x}Fe₂O₄ magnetic nanoparticles via a PEG-assisted route », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, n° 14, p. 2170-2177, juill. 2009, doi: 10.1016/j.jmmm.2009.01.008.
- [177] S. R. Naik et A. V. Salker, « Change in the magnetostructural properties of rare earth doped cobalt ferrites relative to the magnetic anisotropy », *J Mater Chem*, vol. 22, n° 6, p. 2740-2750, 2012, doi: 10.1039/C2JM15228B.
- [178] C. Murugesan et G. Chandrasekaran, « Impact of Gd³⁺ substitution on the structural, magnetic and electrical properties of cobalt ferrite nanoparticles », *RSC Adv.*, vol. 5, n° 90, p. 73714-73725, 2015, doi: 10.1039/C5RA14351A.
- [179] I. Sharifi, H. Shokrollahi, M. M. Doroodmand, et R. Safi, « Magnetic and structural studies on CoFe₂O₄ nanoparticles synthesized by co-precipitation, normal micelles and reverse micelles methods », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 324, n° 10, p. 1854-1861, mai 2012, doi: 10.1016/j.jmmm.2012.01.015.
- [180] M. Georgescu, J. L. Viota, M. Klokkenburg, B. H. Erne, D. Vanmaekelbergh, et P. A. Zeijlmans van Emmichoven, « Short-range magnetic order in two-dimensional cobalt-ferrite nanoparticle assemblies », *Phys. Rev. B*, vol. 77, n° 2, p. 024423, janv. 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.77.024423.
- [181] C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone, et Z. J. Zhang, « Chemical Control of Superparamagnetic Properties of Magnesium and Cobalt Spinel Ferrite Nanoparticles through Atomic Level Magnetic Couplings », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, n° 26, p. 6263-6267, juill. 2000, doi: 10.1021/ja000784g.
- [182] F. Sharifianjazi *et al.*, « Magnetic CoFe₂O₄ nanoparticles doped with metal ions: A review », *Ceram. Int.*, vol. 46, n° 11, p. 18391-18412, août 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.04.202.
- [183] Z. Karimi, Y. Mohammadifar, H. Shokrollahi, Sh. K. Asl, Gh. Yousefi, et L. Karimi, « Magnetic and structural properties of nano sized Dy-doped cobalt ferrite synthesized by co-precipitation », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 361, p. 150-156, juin 2014, doi: 10.1016/j.jmmm.2014.01.016.

- [184] Y. Kumar, A. Sharma, Md. A. Ahmed, S. S. Mali, C. K. Hong, et P. M. Shirage, « Morphology-controlled synthesis and enhanced energy product (BH)_{max} of CoFe₂O₄ nanoparticles », *New J. Chem.*, vol. 42, n° 19, p. 15793-15802, 2018, doi: 10.1039/C8NJ02177E.
- [185] K. K. Kefeni, T. A. M. Msagati, T. Tl. Nkambule, et B. B. Mamba, « Spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites for biomedical applications and their toxicity », *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 107, p. 110314, févr. 2020, doi: 10.1016/j.msec.2019.110314.
- [186] P. Hasanein, A. Rahdar, S. Esmailzadeh Bahabadi, A. Kumar, et G. Z. Kyzas, « Manganese/cerium nanoferrites: Synthesis and toxicological effects by intraperitoneal administration in rats », *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 125, p. 108433, mars 2021, doi: 10.1016/j.inoche.2020.108433.
- [187] A. Rahdar, P. Taboada, M. Aliahmad, M. R. Hajinezhad, et F. Sadeghfhar, « Iron oxide nanoparticles: Synthesis, physical characterization, and intraperitoneal biochemical studies in Rattus norvegicus », *J. Mol. Struct.*, vol. 1173, p. 240-245, déc. 2018, doi: 10.1016/j.molstruc.2018.06.098.
- [188] H.-W. Hann *et al.*, « Comprehensive analysis of common serum liver enzymes as prospective predictors of hepatocellular carcinoma in HBV patients », *PloS One*, vol. 7, n° 10, p. e47687, 2012.
- [189] M. Aliahmad, A. Rahdar, F. Sadeghfhar, S. Bagheri, et M. R. Hajinezhad, « Synthesis and Biochemical effects of magnetite nanoparticle by surfactant-free electrochemical method in an aqueous system: The current density effect », *Nanomedicine Res. J.*, vol. 1, n° 1, p. 39-46, 2016.
- [190] A. Rahdar, M. R. Hajinezhad, M. Bilal, F. Askari, et G. Z. Kyzas, « Behavioral effects of zinc oxide nanoparticles on the brain of rats », *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 119, p. 108131, sept. 2020, doi: 10.1016/j.inoche.2020.108131.
- [191] J. Lee *et al.*, « Developmental toxicity of intravenously injected zinc oxide nanoparticles in rats », *Arch. Pharm. Res.*, vol. 39, n° 12, p. 1682-1692, déc. 2016, doi: 10.1007/s12272-016-0767-z.
- [192] X. Lu *et al.*, « Toxicogenomic analysis of the particle dose- and size-response relationship of silica particles-induced toxicity in mice », *Nanotechnology*, vol. 24, n° 1, p. 015106, déc. 2012, doi: 10.1088/0957-4484/24/1/015106.
- [193] B. Li *et al.*, « Influence of polyethylene glycol coating on biodistribution and toxicity of nanoscale graphene oxide in mice after intravenous injection », *Int. J. Nanomedicine*, p. 4697, oct. 2014, doi: 10.2147/IJN.S66591.
- [194] U. S. Gaharwar et P. R., « Iron Oxide Nanoparticles Induced Oxidative Damage in Peripheral Blood Cells of Rat », *J. Biomed. Sci. Eng.*, vol. 08, n° 04, Art. n° 04, avr. 2015, doi: 10.4236/jbise.2015.84026.
- [195] J. Chen, X. Dong, J. Zhao, et G. Tang, « In vivo acute toxicity of titanium dioxide nanoparticles to mice after intraperitoneal injection », *J. Appl. Toxicol.*, vol. 29, n° 4, p. 330-337, 2009, doi: 10.1002/jat.1414.
- [196] N. Dumala, B. Mangalampalli, S. S. Kalyan Kamal, et P. Grover, « Biochemical alterations induced by nickel oxide nanoparticles in female Wistar albino rats after acute oral exposure », *Biomarkers*, vol. 23, n° 1, p. 33-43, janv. 2018, doi: 10.1080/1354750X.2017.1360943.
- [197] B. Wang *et al.*, « Acute toxicity of nano- and micro-scale zinc powder in healthy adult mice », *Toxicol. Lett.*, vol. 161, n° 2, p. 115-123, févr. 2006, doi: 10.1016/j.toxlet.2005.08.007.
- [198] V. B.regar, J. Lojk, V. Šuštar, P. Veranič, et M. Pavlin, « Visualization of internalization of functionalized cobalt ferrite nanoparticles and their intracellular fate », *Int. J. Nanomedicine*, vol. 8, p. 919, 2013.
- [199] V. Pašukonienė *et al.*, « Accumulation and biological effects of cobalt ferrite nanoparticles in human pancreatic and ovarian cancer cells », *Medicina (Mex.)*, vol. 50, n° 4, p. 237-244, 2014.
- [200] A. Rahdar, M. R. Hajinezhad, V. S. Sivasankarapillai, F. Askari, M. Noura, et G. Z. Kyzas, « Synthesis, characterization, and intraperitoneal biochemical studies of zinc oxide nanoparticles in Rattus norvegicus », *Appl. Phys. A*, vol. 126, n° 5, p. 1-9, 2020.
- [201] H. Sadidi *et al.*, « Cerium Oxide Nanoparticles (Nanoceria): Hopes in Soft Tissue Engineering », *Molecules*, vol. 25, n° 19, Art. n° 19, janv. 2020, doi: 10.3390/molecules25194559.
- [202] S. Sargazi, M. R. Hajinezhad, A. Rahdar, M. N. Zafar, A. Awan, et F. Bano, « Assessment of SnFe₂O₄ Nanoparticles for Potential Application in Theranostics: Synthesis, Characterization, In Vitro, and In Vivo Toxicity », *Materials*, vol. 14, n° 4, p. 825, févr. 2021, doi: 10.3390/ma14040825.
- [203] O. M. M. Sarhan et R. M. Hussein, « Effects of intraperitoneally injected silver nanoparticles on histological structures and blood parameters in the albino rat », *Int. J. Nanomedicine*, vol. 9, p. 1505, 2014.
- [204] X. Valentini *et al.*, « Hepatic and renal toxicity induced by TiO₂ nanoparticles in rats: a morphological and metabonomic study », *J. Toxicol.*, vol. 2019, 2019.

- [205] R. Joshi, C. Singh, J. Singh, D. Kaur, S. B. Narang, et R. B. Jotania, « A study of microwave absorbing properties in Co–Gd doped M-type Ba–Sr hexaferrites prepared using ceramic method », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, n° 16, p. 11969-11978, août 2017, doi: 10.1007/s10854-017-7006-3.
- [206] R. S. Azis *et al.*, « Influence of pH Adjustment Parameter for Sol–Gel Modification on Structural, Microstructure, and Magnetic Properties of Nanocrystalline Strontium Ferrite », *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 13, n° 1, déc. 2018, doi: 10.1186/s11671-018-2562-x.
- [207] T. R. Wagner, « Preparation and Crystal Structure Analysis of Magnetoplumbite-Type BaGa₁₂O₁₉ », *J. Solid State Chem.*, vol. 136, n° 1, p. 120-124, févr. 1998, doi: 10.1006/jssc.1997.7681.
- [208] C. Cui, L. Xu, T. Xie, C. Liu, et J. Yang, « Structural and Magnetic Properties of Sm-Doped Strontium Hexaferrite (SrFe_{12-x}Sm_xO₁₉) Powders », *Mater. Focus*, vol. 3, n° 5, p. 355-360, oct. 2014, doi: 10.1166/mat.2014.1189.
- [209] V. Dimitrov et T. Komatsu, « Classification of Simple Oxides: A Polarizability Approach », *J. Solid State Chem.*, vol. 163, n° 1, p. 100-112, janv. 2002, doi: 10.1006/jssc.2001.9378.
- [210] N. Hayashi, « Cathode of LiMg_yMn_{2-y}O₄ and LiMg_yMn_{2-y}O_{4-δ} Spinel Phases for Lithium Secondary Batteries », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, n° 4, p. 1351, 1999, doi: 10.1149/1.1391769.
- [211] Y. Mouhib, M. Belaiche, et S. Briche, « 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*, vol. 215, n° 23, p. 1800469, déc. 2018, doi: 10.1002/pssa.201800469.
- [212] Q. Wu, Z. Yu, H. Hao, Y. Chu, et H. Xie, « The effect of pH value on strontium hexaferrites: microstructure and magnetic properties », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, n° 17, p. 12768-12775, sept. 2017, doi: 10.1007/s10854-017-7104-2.
- [213] R. S. Yadav *et al.*, « Sonochemical synthesis of Gd³⁺ doped CoFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles and its physical properties », *Ultrason. Sonochem.*, vol. 40, p. 773-783, janv. 2018, doi: 10.1016/j.ultsonch.2017.08.024.
- [214] S. S. Seyyed Afghahi, R. Peymanfar, S. Javanshir, Y. Atassi, et M. Jafarian, « Synthesis, characterization and microwave characteristics of ternary nanocomposite of MWCNTs/doped Sr-hexaferrite/PANI », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 423, p. 152-157, févr. 2017, doi: 10.1016/j.jmmm.2016.09.082.
- [215] J. Kreisel, G. Lucazeau, et H. Vincent, « Raman Spectra and Vibrational Analysis of BaFe₁₂O₁₉ Hexagonal Ferrite », *J. Solid State Chem.*, vol. 137, n° 1, p. 127-137, avr. 1998, doi: 10.1006/jssc.1997.7737.
- [216] W. Y. Zhao, P. Wei, X. Y. Wu, W. Wang, et Q. J. Zhang, « Lattice vibration characterization and magnetic properties of M-type barium hexaferrite with excessive iron », *J. Appl. Phys.*, vol. 103, n° 6, p. 063902, mars 2008, doi: 10.1063/1.2884533.
- [217] « Effect of divalent cation substitution in the magnetoplumbite structured BaFe₁₂O₁₉ system | SpringerLink ». <https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-012-0850-2> (consulté le 27 janvier 2020).
- [218] M. S. Chen, Z. X. Shen, X. Y. Liu, et J. Wang, « Raman and magnetization studies of barium ferrite powder prepared by water-in-oil microemulsion », *J. Mater. Res.*, vol. 15, n° 2, p. 483-487, févr. 2000, doi: 10.1557/JMR.2000.0072.
- [219] M. A. P. Buzinaro, N. S. Ferreira, F. Cunha, et M. A. Macêdo, « Hopkinson effect, structural and magnetic properties of M-type Sm³⁺-doped SrFe₁₂O₁₉ nanoparticles produced by a proteic sol–gel process », *Ceram. Int.*, vol. 42, n° 5, p. 5865-5872, avr. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.12.130.
- [220] P. KUBELKA, « Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche (Contribution to the optic of paint) », *Z. Tech. Phys.*, vol. 12, p. 593-601, 1931.
- [221] T. Kaur, S. Kumar, B. H. Bhat, B. Want, et A. K. Srivastava, « Effect on dielectric, magnetic, optical and structural properties of Nd–Co substituted barium hexaferrite nanoparticles », *Appl. Phys. A*, vol. 119, n° 4, p. 1531-1540, juin 2015, doi: 10.1007/s00339-015-9134-z.
- [222] K. Alamelu Mangai, K. Tamizh Selvi, M. Priya, M. Rathnakumari, P. Sureshkumar, et S. Sagadevan, « Structural and optical absorption studies of cobalt substituted strontium ferrites, SrCo_xFe_{12-x}O₁₉ (x = 0.1, 0.2 and 0.3) », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, n° 2, p. 1238-1246, janv. 2017, doi: 10.1007/s10854-016-5651-6.
- [223] J. Mohammed *et al.*, « Structural, dielectric, and magneto-optical properties of Cu²⁺-Er³⁺ substituted nanocrystalline strontium hexaferrite », *Mater. Res. Express*, vol. 6, n° 5, p. 056111, févr. 2019, doi: 10.1088/2053-1591/ab063b.

- [224] I. A. Auwal, H. Güngüneş, A. Baykal, S. Güner, S. E. Shirsath, et M. Sertkol, « Structural, morphological, optical, cation distribution and Mössbauer analysis of Bi³⁺ substituted strontium hexaferrite », *Ceram. Int.*, vol. 42, n° 7, p. 8627-8635, mai 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.02.094.
- [225] G. F. Dionne, *Magnetic oxides*. New York: Springer, 2009.
- [226] L. Néel, « La loi d'approche en a: H et une nouvelle théorie de la dureté magnétique », *J. Phys. Radium*, vol. 9, n° 5, p. 184-192, 1948, doi: 10.1051/jphysrad:0194800905018400.
- [227] W. F. Brown, « The Effect of Dislocations on Magnetization Near Saturation », *Phys. Rev.*, vol. 60, n° 2, p. 139-147, juill. 1941, doi: 10.1103/PhysRev.60.139.
- [228] S. E. Shirsath, M. L. Mane, S. M. Patange, S. S. Jadhav, et K. M. Jadhav, « Autocombustion High-Temperature Synthesis, Structural, and Magnetic Properties of CoCr_xFe_{2-x}O₄ (0 ≤ x ≤ 1.0) », *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n° 43, p. 20905-20912, nov. 2011, doi: 10.1021/jp205572m.
- [229] M. Z. Shoushtari, S. E. M. Ghahfarokhi, et F. Ranjbar, « Synthesis and Magnetic Properties of SrFe_{12-x}Co_xO₁₉ (x= 0- 2) Hexaferrite Nanoparticles », *Adv. Mater. Res.*, vol. 622-623, p. 925-929, déc. 2012, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.622-623.925.
- [230] B. A. Calhoun et M. J. Freiser, « Anisotropy of Gadolinium Iron Garnet », *J. Appl. Phys.*, vol. 34, n° 4, p. 1140-1145, avr. 1963, doi: 10.1063/1.1729407.
- [231] P. W. Anderson, « Generalizations of the Weiss Molecular Field Theory of Antiferromagnetism », *Phys. Rev.*, vol. 79, n° 4, p. 705-710, août 1950, doi: 10.1103/PhysRev.79.705.
- [232] Y. J. Yang, X. S. Liu, et F. J. Feng, « Effects of barium content on microstructure and magnetic properties of Sr_{0.7-x}Ba_xLa_{0.3}Fe_{11.8}Zn_{0.2}O₁₉ M type hexaferrites », *Mater. Technol.*, vol. 29, n° 3, p. 188-192, mai 2014, doi: 10.1179/1753555714Y.00000000135.
- [233] F. M. Gu, W. W. Pan, Q. F. Liu, et J. B. Wang, « Electrospun magnetic SrFe₁₂O₁₉ nanofibres with improved hard magnetism », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 46, n° 44, p. 445003, nov. 2013, doi: 10.1088/0022-3727/46/44/445003.
- [234] C. Singh, S. B. Narang, I. S. Hudhara, Y. Bai, et K. Marina, « Hysteresis analysis of Co–Ti substituted M-type Ba–Sr hexagonal ferrite », *Mater. Lett.*, vol. 63, n° 22, p. 1921-1924, sept. 2009, doi: 10.1016/j.matlet.2009.06.002.
- [235] J. Singh *et al.*, « Elucidation of phase evolution, microstructural, Mössbauer and magnetic properties of Co²⁺/Al³⁺ doped M-type Ba Sr hexaferrites synthesized by a ceramic method », *J. Alloys Compd.*, vol. 695, p. 1112-1121, févr. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.10.237.
- [236] X. He, W. Zhong, S. Yan, C.-T. Au, L. Lü, et Y. Du, « The structure, morphology and magnetic properties of Sr-ferrite powder prepared by the molten-salt method », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 47, n° 23, p. 235002, juin 2014, doi: 10.1088/0022-3727/47/23/235002.
- [237] T. L. Phan, N. Tran, H. H. Nguyen, D. S. Yang, N. T. Dang, et B. W. Lee, « Crystalline and electronic structures and magnetic properties of BaCo_{1-x}Mn_xFe₁₁O₁₉ hexaferrites », *J. Alloys Compd.*, p. 152528, oct. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.152528.
- [238] P. M. Md Gazzali et G. Chandrasekaran, « Enhancement of hard magnetic properties of BaFe₁₂O₁₉ nanoparticles », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 25, n° 2, p. 702-709, févr. 2014, doi: 10.1007/s10854-013-1632-1.
- [239] I. Ali, M. U. Islam, M. S. Awan, et M. Ahmad, « Effects of Ga–Cr substitution on structural and magnetic properties of hexaferrite (BaFe₁₂O₁₉) synthesized by sol–gel auto-combustion route », *J. Alloys Compd.*, vol. 547, p. 118-125, janv. 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.08.122.
- [240] J. Liu et X. Xue, « Morphology and magnetic properties of SrFe₁₂O₁₉ synthesized with oxidized scale », *Mater. Lett.*, vol. 164, p. 579-582, févr. 2016, doi: 10.1016/j.matlet.2015.11.026.
- [241] A. D. Volodchenkov *et al.*, « Magnetic and thermal transport properties of SrFe₁₂O₁₉ permanent magnets with anisotropic grain structure », *Mater. Des.*, vol. 125, p. 62-68, juill. 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2017.03.082.
- [242] G. A. Al-Garalleh, I. Bsoul, Y. Maswadeh, E. Al-Hwaitat, et S. H. Mahmood, « Effects of synthesis route on the structural and magnetic properties of Sr_{1-x}RE_xFe₁₂O₁₉ nanocrystalline hexaferrites », *Appl. Phys. A*, vol. 125, n° 7, juill. 2019, doi: 10.1007/s00339-019-2762-y.
- [243] Z. F. Zi, Y. P. Sun, X. B. Zhu, Z. R. Yang, J. M. dai, et W. H. Song, « Structural and magnetic properties of SrFe₁₂O₁₉ hexaferrite synthesized by a modified chemical co-precipitation method », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, n° 21, p. 2746-2751, nov. 2008, doi: 10.1016/j.jmmm.2008.06.009.

- [244] V. Harikrishnan, R. E. Vizhi, D. Rajan Babu, et P. Saravanan, « Structural and magnetic properties of spark plasma sintered Co-Mg-Zn substituted Ba-Sr hexagonal ferrite magnets », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 448, p. 243-249, févr. 2018, doi: 10.1016/j.jmmm.2017.06.083.
- [245] T. R. Wagner, « Preparation and Crystal Structure Analysis of Magnetoplumbite-Type BaGa₁₂O₁₉ », *J. Solid State Chem.*, vol. 136, n° 1, p. 120-124, févr. 1998, doi: 10.1006/jssc.1997.7681.
- [246] S. S. Seyyed Afghahi, R. Peymanfar, S. Javanshir, Y. Atassi, et M. Jafarian, « Synthesis, characterization and microwave characteristics of ternary nanocomposite of MWCNTs/doped Sr-hexaferrite/PANI », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 423, p. 152-157, févr. 2017, doi: 10.1016/j.jmmm.2016.09.082.
- [247] M. M. Hessien, N. El-Bagoury, M. H. H. Mahmoud, M. Alsawat, A. K. Alanazi, et M. M. Rashad, « Implementation of La³⁺ ion substituted M-type strontium hexaferrite powders for enhancement of magnetic properties », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 498, p. 166187, mars 2020, doi: 10.1016/j.jmmm.2019.166187.
- [248] S. Anjum, A. Seher, et Z. Mustafa, « Effect of La³⁺ ions substituted M-type barium hexa-ferrite on magnetic, optical, and dielectric properties », *Appl. Phys. A*, vol. 125, n° 9, p. 664, sept. 2019, doi: 10.1007/s00339-019-2937-6.
- [249] T. Kaur, B. Kaur, B. H. Bhat, S. Kumar, et A. K. Srivastava, « Effect of calcination temperature on microstructure, dielectric, magnetic and optical properties of Ba_{0.7}La_{0.3}Fe_{11.7}Co_{0.3}O₁₉ hexaferrites », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 456, p. 206-212, janv. 2015, doi: 10.1016/j.physb.2014.09.003.
- [250] Y. Yang *et al.*, « Effects of La doping on the structural and magnetic properties of Sr_{1-x}La_xFe_{11.75}Co_{0.10}Zn_{0.15}O₁₉ hexagonal ferrites », *J. Mater. Res.*, vol. 30, n° 11, p. 1844-1851, juin 2015, doi: 10.1557/jmr.2015.114.
- [251] J. Hu *et al.*, « Structure and magnetic performance of Gd substituted Sr-based hexaferrites », *J. Alloys Compd.*, vol. 820, p. 153180, avr. 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.153180.
- [252] H. Yanbing *et al.*, « Tailored magnetic properties of Sm(Zn) substituted nanocrystalline barium hexaferrites », *J. Alloys Compd.*, vol. 486, n° 1-2, p. 348-351, nov. 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.06.143.
- [253] Z. Wu, R. Zhang, Z. Yu, L. Shan, L. Dong, et X. Zhang, « The magnetic properties of permanent strontium ferrite doped with rare-earth by chemical co-precipitation method », *Ferroelectrics*, vol. 529, n° 1, p. 120-127, juin 2018, doi: 10.1080/00150193.2018.1458517.
- [254] J. F. Wang, C. B. Ponton, et I. R. Harris, « Ultrafine SrM particles with high coercivity by chemical coprecipitation », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 242-245, p. 1464-1467, avr. 2002, doi: 10.1016/S0304-8853(01)01104-0.
- [255] B. K. Rai, S. R. Mishra, V. V. Nguyen, et J. P. Liu, « Synthesis and characterization of high coercivity rare-earth ion doped Sr_{0.9}RE_{0.1}Fe₁₀Al₂O₁₉ (RE: Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, and Gd) », *J. Alloys Compd.*, vol. 550, p. 198-203, févr. 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.09.021.
- [256] D. L. Kunwar, D. Neupane, J. N. Dahal, et S. R. Mishra, « Structural, Magnetic, and Electrical Properties of RE Doped Sr_{0.82}RE_{0.18}Fe_{12-x}Al_xO₁₉ (RE = Gd, Pr, Sm) Compound », *Adv. Mater. Phys. Chem.*, vol. 09, n° 09, p. 175-198, 2019, doi: 10.4236/ampc.2019.99014.
- [257] G. A. Ashraf, L. Zhang, W. Abbas, et G. Murtaza, « Synthesis and characterizations of Al-Sm substituted Ba-Sr M-type hexagonal ferrite nanoparticles via sol-gel route », *Ceram. Int.*, vol. 44, n° 15, p. 18678-18685, oct. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.07.096.
- [258] M. Elansary, M. Belaiche, C. A. Ferdi, E. Iffer, et I. Bsoul, « New nanosized Gd–Ho–Sm doped M-type strontium hexaferrite for water treatment application: experimental and theoretical investigations », *RSC Adv.*, vol. 10, n° 42, p. 25239-25259, 2020, doi: 10.1039/D0RA04722H.
- [259] M. J. Iqbal, M. N. Ashiq, et P. H. Gomez, « Effect of doping of Zr–Zn binary mixtures on structural, electrical and magnetic properties of Sr-hexaferrite nanoparticles », *J. Alloys Compd.*, vol. 478, n° 1-2, p. 736-740, juin 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.11.136.
- [260] Y. Song et D. Zhu, Éd., *High density data storage: principle, technology, and materials*. Singapore ; Hackensack, NJ: World Scientific, 2009.
- [261] T. Kaur, S. Kumar, B. H. Bhat, B. Want, et A. K. Srivastava, « Effect on dielectric, magnetic, optical and structural properties of Nd–Co substituted barium hexaferrite nanoparticles », *Appl. Phys. A*, vol. 119, n° 4, p. 1531-1540, juin 2015, doi: 10.1007/s00339-015-9134-z.

- [262] A. S. Ahmed, M. Shafeeq M., M. L. Singla, S. Tabassum, A. H. Naqvi, et A. Azam, « Band gap narrowing and fluorescence properties of nickel doped SnO₂ nanoparticles », *J. Lumin.*, vol. 131, n° 1, p. 1-6, janv. 2011, doi: 10.1016/j.jlumin.2010.07.017.
- [263] N. Rezlescu, C. Doroftei, E. Rezlescu, et P. D. Popa, « The influence of heat-treatment on microstructure and magnetic properties of rare-earth substituted SrFe₁₂O₁₉ », *J. Alloys Compd.*, vol. 451, n° 1-2, p. 492-496, févr. 2008, doi: 10.1016/j.jallcom.2007.04.102.
- [264] M. Jamalain, A. Ghasemi, et M. J. Pourhosseini Asl, « Magnetic and Microwave Properties of Barium Hexaferrite Ceramics Doped with Gd and Nd », *J. Electron. Mater.*, vol. 44, n° 8, p. 2856-2861, août 2015, doi: 10.1007/s11664-015-3720-x.
- [265] K. Rana *et al.*, « Influence of samarium doping on magnetic and structural properties of M type Ba–Co hexaferrite », *Ceram. Int.*, vol. 42, n° 7, p. 8413-8418, mai 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.02.058.
- [266] P. Xiedi, Y. Yingchang, Z. Yuanbo, S. Hong, et K. Linshu, « Contribution of Sm³⁺ Ion to the magnetocrystalline anisotropy in SmTiFe₁₁ compound », *Chin. Phys. Lett.*, vol. 6, n° 4, p. 189-192, avr. 1989, doi: 10.1088/0256-307X/6/4/012.
- [267] W. D. Corner, W. C. Roe, et K. N. R. Taylor, « The Magnetocrystalline Anisotropy of Gadolinium », *Proc. Phys. Soc.*, vol. 80, n° 4, p. 927-933, oct. 1962, doi: 10.1088/0370-1328/80/4/315.
- [268] I. Bsoul, S. H. Mahmood, A.-F. Lehlooh, et A. Al-Jamel, « Structural and magnetic properties of SrFe₁₂–2xTixRuxO₁₉ », *J. Alloys Compd.*, vol. 551, p. 490-495, févr. 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.11.062.
- [269] M. Shirata, « Hexagonal ferrite powder and magnetic recording medium », p. 21.
- [270] A. M. K., K. T. Selvi, et M. Priya, « Effect of Co and Sm Substitutions on the Magnetic Interactions of M-Type Strontium Hexaferrite Nanoparticles », *J. Supercond. Nov. Magn.*, août 2019, doi: 10.1007/s10948-019-05227-0.
- [271] I. Bibi, S. Iqbal, F. Majid, N. Fatima, N. Alwadai, et M. Iqbal, « Solar-light-driven photocatalytic performance of Cr and Co doped Sr_{1-x}CoxFe_{12-y}CryO₁₉ and effect of doping on optical, structural and dielectric properties », *Opt. Mater.*, vol. 124, p. 111961, févr. 2022, doi: 10.1016/j.optmat.2021.111961.
- [272] K. Khan *et al.*, « Fabrication of substituted Y-type hexaferrites/carbon dots composites for recording media and photodegradation of dye », *Ceram. Int.*, vol. 48, n° 19, p. 27550-27559, oct. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.06.048.
- [273] Z. Pakdel, M. Yousefi, M. Hekmati, et M. Bikhof Torbati, « The effect of doped Al³⁺-Gd³⁺-Cr³⁺ on the chemical structure of M-type strontium hexaferrite and investigation on their photocatalysis properties », *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 134, p. 108969, déc. 2021, doi: 10.1016/j.inoche.2021.108969.
- [274] A. Hssaini, M. Belaiche, et M. Elansary, « One-step synthesis of coated (Gd³⁺, Er³⁺) co-doped Co–Ni ferrite nanoparticles; structural and magnetic properties », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, avr. 2021, doi: 10.1007/s10854-021-05823-8.
- [275] M. Elansary, M. Belaiche, C. Ahmani Ferdi, E. Iffer, et I. Bsoul, « New nanosized Gd–Ho–Sm doped M-type strontium hexaferrite for water treatment application: experimental and theoretical investigations », *RSC Adv.*, vol. 10, n° 42, p. 25239-25259, 2020, doi: 10.1039/D0RA04722H.
- [276] V. S. Puli, S. Adireddy, et C. V. Ramana, « Chemical bonding and magnetic properties of gadolinium (Gd) substituted cobalt ferrite », *J. Alloys Compd.*, vol. 644, p. 470-475, sept. 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.05.031.
- [277] E. Abouzir, M. Belaiche, M. Elansary, C. Ahmani Ferdi, et I. Bsoul, « Novel magnetic nanomaterial Co_{0.7}Zn_{0.3}Fe_{2-x}GdxO₄ for nanotechnology applications: experimental and theoretical investigations », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, p. 1-18, sept. 2021, doi: 10.1007/s10854-021-06913-3.
- [278] T. T. V. Nga, N. P. Duong, T. T. Loan, et T. D. Hien, « Key step in the synthesis of ultrafine strontium ferrite powders (SrFe₁₂O₁₉) by sol–gel method », *J. Alloys Compd.*, vol. 610, p. 630-634, oct. 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.04.193.
- [279] A. Garg, S. Goel, N. Kumari, P. Soni, H. B. Baskey, et S. Tyagi, « Yttrium-doped strontium hexaferrite particles for microwave absorption application in X-band », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, n° 16, p. 13746-13755, août 2020, doi: 10.1007/s10854-020-03934-2.
- [280] Z. Iqbal *et al.*, « Study of electrical, dielectric and magnetic properties of Dy-Co bi-substituted strontium hexaferrite nanoparticles », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, n° 5, p. 4658-4664, mars 2019, doi: 10.1007/s10854-019-00759-6.

- [281] P. T. Tho *et al.*, « Ultra-wide effective absorption bandwidth of Cu, Co, and Ti co-doped SrFe₁₂O₁₉ hexaferrite », *Ceram. Int.*, juin 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.05.389.
- [282] W. Zhang *et al.*, « Structure, Spectra, Morphology, and Magnetic Properties of Nb⁵⁺ Ion-Substituted Sr Hexaferrites », *Magnetochemistry*, vol. 8, n° 5, Art. n° 5, mai 2022, doi: 10.3390/magnetochemistry8050051.
- [283] P. N. Anantharamaiah, H. M. Shashanka, S. Saha, K. Haritha, et C. V. Ramana, « Aluminum Doping and Nanostructuring Enabled Designing of Magnetically Recoverable Hexaferrite Catalysts », *ACS Omega*, vol. 7, n° 8, p. 6549-6559, mars 2022, doi: 10.1021/acsomega.1c05548.
- [284] M. A. Almessiere, Y. Slimani, et A. Baykal, « Structural and magnetic properties of Ce-doped strontium hexaferrite », *Ceram. Int.*, vol. 44, n° 8, p. 9000-9008, juin 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.02.101.
- [285] E. Kiani, A. S. H. Rozatian, et M. H. Yousefi, « Synthesis and characterization of SrFe₁₂O₁₉ nanoparticles produced by a low-temperature solid-state reaction method », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 24, n° 7, p. 2485-2492, juill. 2013, doi: 10.1007/s10854-013-1122-5.
- [286] R. Ch. *et al.*, « Effect of La-Cu co-substitution on structural, microstructural and magnetic properties of M-type strontium hexaferrite (Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Cu_xO₁₉) », *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 134, p. 109053, déc. 2021, doi: 10.1016/j.inoche.2021.109053.
- [287] A. Serrano *et al.*, « Effect of organic solvent on the cold sintering processing of SrFe₁₂O₁₉ platelet-based permanent magnets », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 42, n° 3, p. 1014-1022, mars 2022, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.10.062.
- [288] A. Ahmadi, D. Ghanbari, et G. Nabiyouni, « Facile synthesis of hexagonal strontium ferrite nanostructures and hard magnetic poly carbonate nanocomposite », *Main Group Met. Chem.*, vol. 40, n° 1-2, p. 9-18, avr. 2017, doi: 10.1515/mgmc-2016-0026.
- [289] M. A. Urbano-Peña, S. A. Palomares-Sánchez, I. Betancourt, T. J. Pérez-Juache, et F. Ruiz, « Effect of temperature on the magnetic properties of strontium hexaferrite synthesized by the Pechini method », *Appl. Phys. A*, vol. 125, n° 10, p. 711, sept. 2019, doi: 10.1007/s00339-019-3004-z.
- [290] P. Sivakumar, L. Shani, Y. Yeshurun, A. Shaulov, et A. Gedanken, « Facile sonochemical preparation and magnetic properties of strontium hexaferrite (SrFe₁₂O₁₉) nanoparticles », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, n° 6, p. 5707-5714, juin 2016, doi: 10.1007/s10854-016-4482-9.
- [291] Y. Wang, P. Huang, N. Tran, H. Ayed, et A. Mouldi, « Development of high-efficient tri-layer microwave absorbers based on fabricated SrFe₁₂O₁₉ with polygonal, rod, and porous ball-like morphologies », *Surf. Interfaces*, vol. 31, p. 102065, juill. 2022, doi: 10.1016/j.surf.2022.102065.
- [292] D. Chen, Y. Meng, K. H. Gandha, D. Zeng, H. Yu, et J. Ping Liu, « Morphology control of hexagonal strontium ferrite micro/nano-crystals », *AIP Adv.*, vol. 7, n° 5, p. 056214, mai 2017, doi: 10.1063/1.4974283.
- [293] K. Huang *et al.*, « Synthesis and characterizations of magnesium and titanium doped M-type barium calcium hexaferrites by a solid state reaction method », *J. Alloys Compd.*, vol. 825, p. 154072, juin 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154072.
- [294] K. Huang *et al.*, « Structural and magnetic properties of Gd-Zn substituted M-type Ba-Sr hexaferrites by sol-gel auto-combustion method », *J. Alloys Compd.*, vol. 803, p. 971-980, sept. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.06.348.
- [295] C. Liu *et al.*, « Characterizations of magnetic transition behavior and electromagnetic properties of Co-Ti co-substituted SrM-based hexaferrites SrCo_xTi_xFe_{12-2x}O₁₉ compounds », *J. Alloys Compd.*, vol. 784, p. 1175-1186, mai 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.01.112.
- [296] G. A. Alna'washi *et al.*, « Investigation on X-ray photoelectron spectroscopy, structural and low temperature magnetic properties of Ni-Ti co-substituted M-type strontium hexaferrites prepared by ball milling technique », *Results Phys.*, vol. 28, p. 104574, sept. 2021, doi: 10.1016/j.rinp.2021.104574.
- [297] M. A. Almessiere *et al.*, « Impact of Gd substitution on the structure, hyperfine interactions, and magnetic properties of Sr hexaferrites », *Ceram. Int.*, vol. 47, n° 23, p. 33853-33864, déc. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.08.297.
- [298] G. Rekha, R. Tholkappian, K. Vishista, et F. Hamed, « Systematic study on surface and magnetostructural changes in Mn-substituted dysprosium ferrite by hydrothermal method », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 385, p. 171-181, nov. 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.05.092.

- [299] Y. Liu *et al.*, « Nonmagnetic Mg²⁺-induced cation occupation and magnetic properties of magnetite nanocrystals », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 33, n° 8, p. 5587-5598, mars 2022, doi: 10.1007/s10854-022-07746-4.
- [300] A. Abu El-Fadl, A. M. Hassan, et M. A. Kassem, « Tunable cationic distribution and structure-related magnetic and optical properties by Cr³⁺ substitution for Zn²⁺ in nanocrystalline Ni-Zn ferrites », *Results Phys.*, vol. 28, p. 104622, sept. 2021, doi: 10.1016/j.rinp.2021.104622.
- [301] R. Sankaranarayanan, S. Shailajha, M. S. K. Mubina, et C. P. Anilkumar, « Effect of Ni²⁺ and Fe³⁺ Ion Concentrations on Structural, Optical, Magnetic, and Impedance Response of NiFe₂O₄ Nanoparticles Prepared by Sol-Gel Process », *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 33, n° 11, p. 3631-3642, nov. 2020, doi: 10.1007/s10948-020-05617-9.
- [302] S. Zhu, Q. Li, M. Huttula, T. Li, et W. Cao, « One-pot hydrothermal synthesis of BiVO₄ microspheres with mixed crystal phase and Sm³⁺-doped BiVO₄ for enhanced photocatalytic activity », *J. Mater. Sci.*, vol. 52, n° 3, p. 1679-1693, févr. 2017, doi: 10.1007/s10853-016-0460-0.
- [303] J. C. Arévalo-Pérez, D. de la Cruz-Romero, A. Cordero-García, C. E. Lobato-García, A. Aguilar-Elguezabal, et J. G. Torres-Torres, « Photodegradation of 17 α -methyltestosterone using TiO₂ -Gd³⁺ and TiO₂-Sm³⁺ photocatalysts and simulated solar radiation as an activation source », *Chemosphere*, vol. 249, p. 126497, juin 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126497.
- [304] L. Wang, J. Zhang, Q. Zhang, N. Xu, et J. Song, « XAFS and XPS studies on site occupation of Sm³⁺ ions in Sm doped M-type BaFe₁₂O₁₉ », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 377, p. 362-367, mars 2015, doi: 10.1016/j.jmmm.2014.10.097.

Liste des publications scientifiques

Pormehr, A., Niyafar, M., Hasanpour, A., **Elansary, M.**, Niazi, H. **On the structural and magnetic properties of $\text{Sb}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ nanostructures synthesized by bottom-up and top-down methods.** *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 920, 165834

Hssaini, A., Belaiche, M., **Elansary, M.**, Ferdi, C.A., Mouhib, Y. **Magnetic and Structural Properties of Novel-Coated $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Gd}_{0.2}\text{Mo}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$ Spinel Ferrite Nanomaterial: Experimental and Theoretical Investigations.** *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2022, 35(10), pp. 2799–2820

Belaiche, Y., Minaoui, K., Ouadou, M., Mouhib, Y., **Elansary, M.** **Elaboration and Experimental Investigation of Zn-Ni-Co Spinel Ferrite Multi-doped Rare-Earth (Gd, Er, and Sm) Prepared by Coprecipitation Method.** *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2022, 35(5), pp. 1269–1280

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** *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 895, 162634

Elansary, M., Belaiche, M., Mouhib, Y., ...Bentarhlia, N., Bsoul, I. **Novel biocompatible nanomaterial for biomedical application: Structural, morphological, magnetic, and in vivo toxicity investigations**

Oulhakem, O., Guetni, I., **Elansary, M.**, ...Belaiche, M., Belrhiti Alaoui, K. **Ceramics International**, 2022
Characterization and magnetic study of new oleic acid-coated Gd–Sm–Er-doped Co-Nanoferrite $\text{CoFe}_{1.6}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.2}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2021, 127(11), 814

Belaiche, Y., Minaoui, K., Ouadou, M., **Elansary, M.**, Ahmani Ferdi, C. **New nanosized (Gd^{3+} , Sm^{3+}) co-doped zinc ferrite: Structural, magnetic and first-principles study** *Physica B: Condensed Matter*, 2021, 619, 413262

Abouzir, E., Belaiche, M., **Elansary, M.**, Ahmani Ferdi, C., Bsoul, I. **Novel magnetic nanomaterial $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_4$ for nanotechnology applications: experimental and theoretical investigations.** *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32(20), pp. 24748–24765

Iffer, E.A., Belaiche, M., **Elansary, M.**, Wang, Y., Cao, Y. **Molten salt synthesis of $\text{LiMn}_{1.2}\text{Ni}_{0.3}\text{Cr}_{0.1}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.23}\text{La}_{0.02}\text{O}_4$ as a positive electrode for lithium-ion batteries** *International Journal of Energy Research*, 2021, 45(10), pp. 15424–15437

Elansary, M., Belaiche, M., Ahmani Ferdi, C., Iffer, E., Bsoul, I. **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 Journal of Chemistry*, 2021, 45(24), pp. 10761–10776

Hssaini, A., Belaiche, M., **Elansary, M.** **One-step synthesis of coated (Gd^{3+} , Er^{3+}) co-doped Co–Ni ferrite nanoparticles; structural and magnetic properties** *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32(9), pp. 11931–11943.

Iffer, E.A., Belaiche, M., Ferdi, C.A., **Elansary, M.**, Wang, Y., Cao, Y. **Monoclinic $\alpha\text{-NaVOPO}_4$ as cathode materials for sodium-ions batteries: Experimental and DFT investigation** *International Journal of Energy Research*, 2021, 45(2), pp. 1703–1719

Belaiche, Y., Minaoui, K., Ouadou, M., **Elansary, M.** **Preparation and study magnetic properties of the nanosized ferrite $\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{1.95}\text{Mo}_{0.02}\text{Tb}_{0.01}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_4$ with negative magnetization. A new result** *Phase Transitions*, 2021, 94(12), pp. 918–934

Guetni, I., Belaiche, M., Ahmani Ferdi, C., **Elansary, M.**, Bsoul, I.

New investigation of nanosized co-doped Gd-Sm anatase TiO_2 structural, magnetic, optical, and first-principles study. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2020, 126(9), 721

Elansary, M., Belaiche, M., Ahmani Ferdi, C., Iffer, E., Bsoul, I. **New nanosized Gd-Ho-Sm doped M-type strontium hexaferrite for water treatment application: Experimental and theoretical investigations** *RSC Advances*, 2020, 10(42), pp. 25239–25259

Abouzir, E., **Elansary, M.**, Belaiche, M., Jaziri, H. **Magnetic and structural properties of single-phase Gd^{3+} -substituted Co-Mg ferrite nanoparticles** *RSC Advances*, 2020, 10(19), pp. 11244–11256

Résumé

Les nanosciences et nanotechnologies sont sur le point d'affecter presque tous les domaines de la vie humaine. Il s'agit d'une technologie habilitante qui aura un impact sur l'électronique et l'informatique, la médecine, les matériaux la catalyse, l'énergie et les transports. Elles vont révolutionner le monde de demain en modifiant la durabilité et la réactivité des matériaux utilisés actuellement. C'est pourquoi les scientifiques et les ingénieurs s'intéressent beaucoup à ce domaine émergent. Notre travail nous a amenés à développer de nouveaux nanomatériaux qui ont un grand intérêt scientifique et industriel de nanotechnologie avec des méthodes de synthèse à faible coût. Premièrement, les nanoparticules $\text{CoFe}_{(2-x-y-z)}\text{Gd}_x\text{Sm}_y\text{Ho}_z\text{O}_4$ a été synthétisée par la méthode de Sol-Gel, puis caractérisée par DRX, IR-TF, MEB, TEM et mesure magnétique, et nous avons mis en évidence en étudiant la biocompatibilité des nanoparticules la possibilité d'utilisation des nanoparticules dans les applications biomédicales. Deuxièmement, nous avons élaboré pour la première fois par la méthode de Sol-Gel des nanoparticules $\text{SrHo}_x\text{Gd}_y\text{Sm}_z\text{Fe}_{(12-(x+z+y))}\text{O}_{19}$, les nanoparticules ainsi obtenues sont caractérisées par DRX, IR-TF, RAMAN, MEB et spectroscopie UV-vis. Les mesures magnétiques à température ambiante ont révélé des très bonnes propriétés magnétiques avec un produit d'énergie magnétique maximum de 1.06 MGOe et $T_c = 765$ K. Ces deux dernières valeurs confirment que nous avons réussi à développer une nanoparticule ayant une fonction significative dans l'industrie, qui pourrait être bénéfique pour l'application du traitement magnétique de l'eau. Ensuite, nous avons synthétisé pour la première fois les nanoparticules $\text{Sr}_{(1-z)}\text{La}_z\text{Gd}_x\text{Sm}_y\text{Fe}_{(12-x-y)}\text{O}_{19}$ par la méthode de Sol-Gel, puis caractérisée par DRX, IR-TF, MEB et spectroscopie UV-vis, les mesures magnétiques ont révélé une distribution de champ de commutation et une température de Curie de 0,663 et 763 K respectivement. Ces résultats suggèrent que ce matériau a une fonction importante dans l'industrie, ce qui pourrait être bénéfique pour les applications de supports d'enregistrement. Finalement, une série de nanoparticules de $\text{Sr}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{11.98}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_{19}$ où ($M=\text{Ni, Zn, Mn et Mg}$) a été synthétisée pour la première fois par la méthode de Sol-Gel. L'étude de dégradation photo-catalytique de colorant l'orange G montre une efficacité entre 69 à 83 % après $t = 105$ minutes. Ces résultats suggèrent que les nanoparticules préparées peuvent être utilisées dans le traitement des eaux usées industrielles en tant que photo catalyseurs pour la dégradation des colorants organiques.

Mots Clés : Nanoscience et nanotechnologie – matériaux et nanomatériaux- Ferrite – hexaferrite – magnétiques propriétés –photo-catalytique– les applications industrielles

Abstract

Nanoscience and nanotechnology are about to affect almost every area of human life. It is an enabling technology that will impact electronics and computing, medicine, materials, catalysis, energy and transportation. They will revolutionize the world of tomorrow by changing the durability and reactivity of materials currently used. This is why scientists and engineers are very interested in this emerging field. Our work has led us to develop new nanomaterials that have great scientific and industrial interest in nanotechnology with low cost synthesis methods. Firstly, $\text{CoFe}_{(2-x-y-z)}\text{Gd}_x\text{Sm}_y\text{Ho}_z\text{O}_4$ nanoparticles were synthesized by Sol-Gel method, then characterized by XRD, IR-FT, SEM, TEM and magnetic measurement, and we highlighted by studying the biocompatibility of the nanoparticles the possibility of using its nanoparticles in biomedical applications. Secondly, we elaborated for the first time by Sol-Gel method $\text{SrHo}_x\text{Gd}_y\text{Sm}_z\text{Fe}_{(12-(x+z+y))}\text{O}_{19}$ nanoparticles, the nanoparticles thus obtained is characterized by XRD, IR-TF, RAMAN, SEM and UV-vis spectroscopy. The magnetic measurements at room temperature revealed very good magnetic properties with a maximum magnetic energy product of 1.06 MGOe and $T_c = 765$ K. These last two values confirm that we have succeeded in developing a nanoparticle with a significant function in the industry, which could be beneficial for the application of magnetic water treatment. Next, we synthesized for the first time the $\text{Sr}_{(1-z)}\text{La}_z\text{Gd}_x\text{Sm}_y\text{Fe}_{(12-x-y)}\text{O}_{19}$ nanoparticles by Sol-Gel method, and then characterized by XRD, IR-TF, SEM and UV-vis spectroscopy, the magnetic measurements revealed a switching field distribution and Curie temperature of 0.663 and 763 K respectively. These results suggest that this material has an important function in industry, which could be beneficial for recording media applications. Finally, a series of $\text{Sr}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{11.98}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_{19}$ nanoparticles where ($M=\text{Ni, Zn, Mn and Mg}$) was synthesized for the first time by Sol-Gel method. The photo-catalytic degradation study of dye orange G shows an efficiency between 69 to 83 % after $t = 105$ minutes. These results suggest that the prepared nanoparticles can be used in industrial wastewater treatment as photo-catalysts for the degradation of organic dyes.

Keywords: Nanoscience and nanotechnology - materials and nanomaterials - ferrite - hexaferrite - magnetic properties - photocatalysis-industrial applications