

THESE

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

Centre de Recherche : Centre De Recherche En Energie

Structure de Recherche : Unité Nanosciences Et Nanotechnologie

Discipline : Sciences D'Ingénieur.

Spécialité : Physique Des Matériaux, Nanotechnologie Et Télécommunications.

Présentée et soutenue le 22/12/2022 par :

HSSAINI ABDELKADER

Fabrication caractérisation et modélisation de nanomatériaux de ferrite a application en télécommunications

JURY

El Hassan SAIDI	PES	Université Mohammed V Faculté des Sciences de Rabat	Président
Mohamed ADDOU	PES	Université Abdelmalek Essaadi Faculté des Sciences Et Techniques de Tanger	Rapporteur/ Examineur
Khalid MINAOUI	PES	Université Mohammed V Faculté des Sciences de Rabat	Rapporteur/ Examineur
Rachid AHL LAAMARA	Ph	Université Mohammed V Faculté des Sciences de Rabat	Rapporteur/Examineur
Mohammed BELAICHE	PES	Université Mohammed V l'école Normale Supérieure De Rabat	Directeur de Thèse

Année Universitaire : 2022/2023

Dédicace

Je dédie ce travail

*A L'Ame de feu mon père, HSSAINI Mohammed allah yrahmou
KARZAZI FATIMA ma mère, qui m'ont donné l'envie et les moyens de faire des
études.*

A ma femme, BELAOUD Kaoutar

A mon fils HSSAINI Mohammed Rayane

A Mon très cher frzère HSSAINI Charaf Eddine et son épouse Bindache chaimaa

A ma princesse et le bijou de notre famille ma sœur HSSAINI HAJAR et son époux

BELHACHMI ABDESSAMAD sans oublier le charmant BELHACHMI IYAD

*, à toute personne qui m'a apporté un soutien précieux et patient durant toutes les
années de préparation de ma thèse*

A Monsieur le Professeur Mohammed BELAICHE

En témoignage de ma profonde et

Respectueuse reconnaissance

Remerciement

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'unité Nanomatériaux et Nanotechnologie de l'Ecole Normale Supérieure de Rabat, sous la direction du Monsieur **Mohammed BELAICHE** professeur de l'enseignement supérieur.

Cette thèse ne serait pas l'ombre de ce qu'elle est sans la direction du Mr. **Mohammed BELAICHE** professeur de l'enseignement supérieur. Il m'est difficile d'exprimer en peu de mots tout ce que je dois pour le grand intérêt qu'il a toujours porté à ce travail et pour la grande expérience dont il a su me faire bénéficier. Ses conseils et ses qualités humaines, qui me seront toujours une référence, ont été pour moi une aide précieuse tout au long de ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements au Monsieur **El Hassan SAIDI**, professeur de l'enseignement supérieur à la faculté des sciences de Rabat l'université Mohammed V d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à Monsieur **Mohamed ADDOU**, professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences et Techniques de Tanger, pour avoir accepté d'être le rapporteur et l'examineur de cette thèse, ainsi que de m'avoir honoré par sa présence parmi les membres de Jury.

Mes vifs remerciements vont aussi à Monsieur **Khalid MINAOUI** professeur de l'enseignement supérieur à la faculté des sciences de Rabat, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant la charge d'être rapporteur et examinateur.

A Monsieur Rachid **AHL LAAMARA, MINAOUI** Professeur à la faculté des sciences de Rabat, trouve ici l'expression de 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 remerciements vont également à tous les doctorants de l'unité Nanosciences et Nanotechnologie.

Résumé

Les progrès récents dans le domaine des téléphones mobiles exigent l'intégration d'un plus grand nombre de fonctions et une réduction de la taille globale des appareils. La miniaturisation des dispositifs et la conception de composants compacts sont donc devenues des facteurs cruciaux. L'interaction de la dynamique de magnétisation avec les ondes électromagnétiques dans les dispositifs RF permet le rayonnement électromagnétique, la propagation des ondes et le traitement des signaux RF. Les ferrites possèdent à la fois une perméabilité μ_r et une permittivité ϵ_r dépendantes de la fréquence. Ainsi, la miniaturisation et la mise à l'échelle électromagnétique des antennes et des inducteurs peuvent être réalisées grâce aux propriétés magnétiques et diélectriques des ferrites. Dans ce travail les effets du dopage par les ions de terre rares sur les ferrites spinelles ont été étudiés. Deux types de ferrites spinelles avec des compositions $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$

$\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.3}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$ et $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Gd}_{0.2}\text{Mo}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$, ont été préparés par la méthode de co-précipitation. Les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons DRX, TEM, FTIR, et mesures des propriétés magnétiques.

La diffraction des rayons X a montré l'obtention de phases très pures. La spectroscopie FTIR confirme la nature monophasée de l'échantillon préparé. La taille des grains des phases est nanométrique. Les images TEM indiquent que les nanoparticules sont agrégées et que l'incorporation des ions terre rares est total. Les propriétés magnétiques a été réalisé à l'aide du MPMS (squid). Nous avons déterminé la magnétisation de saturation, le moment magnétique,

L'anisotropie, la rémanence et la coercivité. Ces propriétés ont été corrélé aux propriétés structurales et morphologique.

Mots Clés : -Antenne -Télécommunication -Nanotechnologie – Ferrite - Miniaturisation - Nanoparticule.

Abstract

Recent advances in cell phones require the integration of more functions and a reduction in overall device size. Device miniaturization and compact component design have therefore become crucial factors. The interaction of magnetization dynamics with electromagnetic waves in RF devices enables electromagnetic radiation, wave propagation and RF signal processing. Ferrites possess both frequency-dependent permeability μ_r and permittivity ϵ_r . Thus, miniaturization and electromagnetic scaling of antennas and inductors can be achieved through the magnetic and dielectric properties of ferrites. In this work the effects of rare earth ion doping on spinel ferrites were studied. Two types of spinel ferrites with compositions $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.3}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$ and $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Gd}_{0.2}\text{Mo}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$, were prepared by the coprecipitation method. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), TEM, FTIR, and magnetic property measurements. X-ray diffraction showed the obtaining of very pure phases. FTIR spectroscopy confirms the single phase nature of the prepared sample. The grain size of the phases is nanometric. TEM images indicate that the nanoparticles are aggregated and that the incorporation of rare earth ions is total. The magnetic properties were performed using MPMS (squid). We determined the saturation magnetization, magnetic moment, anisotropy, remanence and coercivity. These properties were correlated to the structural and morphological properties

Keywords: -Antenna -Telecommunication -Nanotechnology - Ferrite - Miniaturisation - Nanoparticle.

TABLE DES TABLEAUX

TABLEAU 1-1. CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTES GENERATIONS DE COMMUNICATION.	41
TABLEAU 1-2. SPECTRE PARTAGE AVEC ET SANS LICENCE	43
TABLEAU 1-3. COMPARAISON ENTRE LES DIFFERENTES TECHNIQUES D'ALIMENTATION	57
TABLEAU 1-4. AVANTAGES ET INCONVENIENTS DES METHODES D'ALIMENTATION	58
TABLEAU 1-5. LES DISTANCES INTERATOMIQUES	64
TABLEAU 3-1. PARAMETRES STRUCTURELS ET DISTRIBUTION DES CATIONS POUR $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.3}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$	96
TABLEAU 3-2. BANDE DE VIBRATION DE L'ACIDE OLEIQUE ET DU $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.3}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$	99
TABLEAU 3-3. VALEUR DES PARAMETRES MAGNETIQUES	103
TABLEAU 3-4. LES VALEURS DES PROPRIETES MAGNETIQUES DE LA FERRITE NI-CO PREPARE PAR DIFFERENTES METHODES DE SYNTHESE A 300 K.....	104
TABLEAU 3-5. LES VALEURS DES PROPRIETES MAGNETIQUES DES TERRES RARES DOPEES A LA FERRITE NI-CO PREPAREES PAR DIFFERENTES METHODES DE SYNTHESE A 300 K.	105
TABLEAU 3-6. LES DISTANCES INTER-IONIQUES CALCULEES ENTRE L'ANION CATION (ME-O) ET LE CATION-CATION (ME-ME) DE L'ECHANTILLON $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.3}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$	105
TABLEAU 3-7. L'ANGLE DE LIAISON CALCULE DE L'ECHANTILLON $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.3}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$	106
TABLEAU 4-1. LA DISTRIBUTION CATIONIQUE DE LA FERRITE NI-CO TROUVEE DANS LA LITTERATURE	123
TABLEAU 4-2. PROPRIETES MAGNETIQUES DE $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Gd}_{0.2}\text{Mo}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$	128
TABLEAU 4-3. DIFFERENTS PARAMETRES MAGNETIQUES DE LA FERRITE NI-CO TROUVES DANS LA LITTERATURE	130
TABLEAU 4-4. DIFFERENTS PARAMETRES MAGNETIQUES DE LA FERRITE NI-CO DOPEE TROUVES DANS LA LITTERATURE	132
TABLEAU 4-5. DISTANCES INTER-IONIQUES CALCULEES ENTRE LES CATIONS-ANIONS (ME-O) ET LES CATIONS-CATIONS (ME-ME) DE L'ECHANTILLON.	133
TABLEAU 4-6. LES ANGLES DE LIAISON CALCULES DE L'ECHANTILLON	133
TABLEAU 4-7. PROPRIETES CALCULEES DES SYSTEMES NCFO DOPES ET NON DOPES : PARAMETRE DE RESEAU "A", ENERGIES DE SUBSTITUTION DES SYSTEMES NCFO DOPES PAR Mo, Sm ET Gd, MOMENT MAGNETIQUE TOTAL M_{TOT} ET MOMENT MAGNETIQUE DE SPIN M DE FE DANS LES SITES A ET B, Ni, Co, Mo,	136

TABLE DES FIGURES

FIGURE 1-1.ÉVOLUTION/AMELIORATION DE LA COMMUNICATION	31
FIGURE 1-2.COMMUNICATION 3G VS 2G.....	35
FIGURE 1-3.COMPARAISON DES GENERATIONS DE TELEPHONES PORTABLES 4G.....	37
FIGURE 1-4.SPECTRE MONDIAL DE LA 5G	41
FIGURE 1-5.SPECTRE 5G	42
FIGURE 1-6.DIAGRAMME DE FREQUENCE	45
FIGURE 1-7. DIAGRAMME HAUTE FREQUENCE ET BASSE FREQUENCE	45
FIGURE 1-8. DIAGRAMME DE BANDE PASSANTE	46
FIGURE 1-9. DIRECTIVITE ET GAIN A	48
FIGURE 1-10 .DIRECTIVITE ET GAIN B	48
FIGURE 1-11. SCHEMA DE RAYONNEMENT.....	49
FIGURE 1-12. VSWR	50
FIGURE 1-13. POLARISATION LINEAIRE, CIRCULAIRE, ELLIPTIQUE	51
FIGURE 1-14. DIFFERENTES FORMES D'ANTENNES	52
FIGURE 1-15. SORTIE DES ONDES ELECTROMAGNETIQUES D'UN GUIDE D'ONDE	52
FIGURE 1-16. UNE ANTENNE CORNET.	53
FIGURE 1-17. GEOMETRIE D'UNE ANTENNE MICRO RUBAN DE FORME ARBITRAIRE.	54
FIGURE 1-18. TECHNIQUES D'ALIMENTATION, A) PAR LIGNE MICRO RUBAN, B) PAR LIGNE COAXIALE, C) PAR COUPLAGE PAR FENTE, D) Par couplage par proximité.	56
FIGURE 1-19. LES DIFFERENTS TYPES DE COMPORTEMENTS MAGNETIQUES	60
FIGURE 1-20. REPRESENTATION DE LA STRUCTURE SPINELLE	61
FIGURE 1-21. REPRESENTATION DE DEUX CUBES ADJACENTS	62
FIGURE 1-22. REPRESENTATIONS DE LA STRUCTURE SPINELLE PAR POLYEDRES	63
FIGURE 2-1. MONTAGE EXPERIMENTAL DE LA COPRECIPITATION	73
FIGURE 2-2. SCHEMA DU PROTOCOLE DE SYNTHESE DE FERRITE PAR LA VOIE CO-PRECIPITATION	74
FIGURE 2-3. CONDITION DE BRAGG. SCHEMA DE REFLEXION D'UNE FAMILLE DE PLANS RETICULAIRES	75
FIGURE 2-4. DIFFRACTION DES RAYONS X A PARTIR D'UN ECHANTILLON MONOCRISTAL ET D'UN ECHANTILLON EN POUDRE	76
FIGURE 2-5.REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU DIFFRACTOMETRE EN GEOMETRIE BRAGG-BRENTANO UTILISE DANS LES	

DIFFRACTOMETRES EN POUDRE CONVENTIONNELLE	77
FIGURE 2-6. DIFFRACTOMETRE PHILIPS X'PERT PRO MPD.	78
FIGURE 2-7. ORGANIGRAMME MONTRANT LA SUCCESSION DES ETAPES INTERVENANT LORS D'UNE RESOLUTION STRUCTURALE PAR LA METHODE RIETVELD.	81
FIGURE 2-8. DIFFERENTS MODES DE VIBRATIONS DANS LE DOMAINE IR	83
FIGURE 2-9. SCHEMA REPRESENTANT LES PRINCIPAUX ELEMENTS D'UN SPECTROMETRE IRTF	83
FIGURE 2-10. SPECTROMETRE INFRAROUGE A TRANSFORMER DE FOURIER TYPE BRUKER ALPHA PLATINIUM-ATR.	84
FIGURE 2-11. SCHEMA DE PRINCIPE DU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE	85
FIGURE 2-12. INTERACTION ENTRE LE FAISCEAU ELECTRONIQUE ET L'ECHANTILLON	86
FIGURE 2-13. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE QUATRO ESEM	87
FIGURE 2-14. SCHEMA DU MAGNETOMETRE A SQUID.	88
FIGURE 2-15. PHOTO DE SQUID QUANTUM DESIGN UTILISE POUR LES MESURES MAGNETIQUES.	90
FIGURE 3-1. (A) SCHEMA XRD DE $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.3}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$ (B) AJUSTEMENT DU PARAMETRE DE RESEAU.	94
FIGURE 3-2. SPECTRES FTIR DE $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.3}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$	97
FIGURE 3-3. REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA FORMATION DE LA STRUCTURE BICOUCHE REVETUE D'ACIDE OLEIQUE $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.3}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$	98
FIGURE 3-4. IMAGE MEB ET DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PARTICULES DE $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.3}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$	100
FIGURE 3-5. ANALYSE THERMIQUE DU CO RECOUVERT D'ACIDE OLEIQUE $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.3}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$	101
FIGURE 3-6. BOUCLES D'HYSTERESIS DE L'ECHANTILLON $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.3}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$	102
FIGURE 3-7. MAGNETISATION REFROIDIE PAR CHAMP NUL ET REFROIDIE PAR CHAMP EN FONCTION DE LA TEMPERATURE, ENREGISTREE DANS UN CHAMP EXTERNE DE 10 Oe.	108
FIGURE 4-1. ANALYSES TGA (A) ET DSC (B) DE LA POUDRE NON CALCINEE (PRECIPITE).	118
FIGURE 4-2. SCHEMA XRD DE $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Gd}_{0.2}\text{Mo}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$ AVEC LA CARTE STANDARD COD 96-951-0064 ET COD 96-951-0065 CORRESPONDANT A LA STRUCTURE SPINELLE DE CoFe_2O_4 ET NiFe_2O_4 RESPECTIVEMENT.	119
FIGURE 4-3. LE MODELE TYPIQUE RIETVELD-REFINED XRD DE $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Gd}_{0.2}\text{Mo}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$ AVEC LA STRUCTURE DU RESEAU, LES POSITIONS DES SITES A ET B, AINSI QUE LES ELEMENTS DOPANTS ATOMIQUES ET LEURS POSITIONS.	120
FIGURE 4-4. SPECTRES FTIR DE $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Gd}_{0.2}\text{Mo}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$ AVEC LES DIFFERENTES LIAISONS CHIMIQUES DETECTEES ...	124
FIGURE 4-5. LA METHODE DE PREPARATION ET LE PROCESSUS DE REVETEMENT DE SURFACE DES NANOPARTICULES.	126
FIGURE 4-6. IMAGES TEM DE $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Gd}_{0.2}\text{Mo}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$ ET DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PARTICULES	127
FIGURE 4-7. BOUCLES D'HYSTERESIS MAGNETIQUES DE $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Gd}_{0.2}\text{Mo}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$ MESURE A DIFFERENTES TEMPERATURES..	128

FIGURE 4-8. DENSITE D'ETATS TOTALE ET PARTIELLE (FE DANS LES SITES A ET B, CO, NI, O SPHERES LAPW) DE : (A) NCFO NON DOPE ; (B) NCFO DOPE AU SM ; (C) NCFO DOPE AU MO ; (D) NCFO DOPE AU GD, CALCULEE PAR LA METHODE GGA+USC. L'ENERGIE DE FERMI EST FIXEE A ZERO. 137

FIGURE 4-9. STRUCTURE DE BANDE CALCULEE PAR LA METHODE GGA+USC DE : (A) NCFO NON DOPE ; (B) NCFO DOPE AU SM ; (C) NCFO DOPE AU MO ; (D) NCFO DOPE AU GD. L'ENERGIE DE FERMI EST FIXEE A ZERO. 138

TABLE DE MATIERE

Dédicace	i
Remerciement	iii
Résumé	iv
Abstract	v
TABLE DES TABLEAUX	vi
TABLE DES FIGURES	vii
TABLE DE MATIERE	xi
Chapitre 1 : Introduction Bibliographique	1
1.1 Historique Des Télécommunications.....	2
1.1.1 Histoire	2
1.2 Avant Les Télécommunications Modernes	2
1.3 Le Début Des Télécommunications Modernes.....	4
1.3.1 La Télégraphie	4
1.3.2 La Nécessité D'accords Internationaux	5
1.3.3 L'histoire De L'union Télégraphique Internationale (UIT)	5
1.3.4 La Radio.....	6
1.3.5 Le Téléx	7
1.3.6 Téléphone	7
1.3.6.1 Téléphone Classique	7
1.4 Évolution De La Communication Sans Fil.....	12
1.4.1 Introduction.....	12
1.4.2 Technologie Sans Fil De Génération Zéro (0G).....	13
1.4.3 Technologie Sans Fil De Première Génération (1G).....	14
1.4.3.1 Principales Caractéristiques (Technologie) Du Système 1G.....	15
1.4.3.2 Inconvénients Du Système 1G.....	15
1.4.4 Technologie Sans Fil De Deuxième Génération (2G).....	15
1.4.4.1 Principales Caractéristiques Du Système 2G	16
1.4.5 GPRS (General Packet Radio Service) 2,5G	17
1.4.6 Technologie Sans Fil De Troisième Génération (3G)	17
1.4.6.1 Principales Caractéristiques Du Système 3G	19
1.4.6.2 Inconvénients Des Systèmes 3G.....	19
1.4.7 Technologie Sans Fil De Quatrième Génération (4G)	19
1.4.7.1 Principales Caractéristiques Des Systèmes 4G.....	21
1.4.7.2 Inconvénients Du Système 4G.....	21

1.4.8 Technologie Sans Fil De Cinquième Génération (5G).....	22
1.4.8.1 Caractéristiques De La 5G.....	22
1.4.8.2 Réflexions Finales	24
1.4.8.3 Mise A Jour Du Spectre 5G Mondial	24
1.4.9 La Commission Fédérale Des Communications (FCC) Mène Des Initiatives Clés En Matière De Spectre Pour Permettre La 5G	25
1.4.10 Bande Passante Basse	25
1.4.11 Bande Moyenne	25
1.4.12 Bande Supérieure	26
1.4.13 Bande Supérieure : Frontières Du Spectre Régissant Les Bandes D'ondes Millimétriques De La 5G	26
1.4.14 Le Spectre 5g En Europe	26
1.5 Les Bases Des Antennes	27
1.5.1 La Fréquence	27
1.5.2 La Bande Passante	28
1.5.3 Impédance D'entrée	29
1.5.4 Adéquation D'impédance.....	29
1.5.5 Directivité Et Gains	30
1.5.6 Plan De Rayonnement	32
1.5.7 Rapport D'onde Stationnaire De Tension (VSWR).....	32
1.5.8 Perte De Rendement (RL)	33
1.5.9 La Polarisation.....	33
1.6 Différents Types D'antennes.....	34
1.6.1 Les Antennes Cornets	35
1.7 Antenne Micro Ruban (MICROSTRIP).....	36
1.7.1 Techniques D'alimentation Des Antennes Micro Ruban.....	38
1.7.2 Alimentation Des Lignes Micro Ruban.....	38
1.7.3 Alimentation Par Sonde Coaxiale.....	38
1.7.4 Alimentation Par Couplage Par Fente	38
1.7.5 Alimentation Par Couplage De Proximité	39
1.7.6 Comparaison Entre Les Différentes Techniques D'alimentation.....	40
1.7.7 Différentes Méthodes D'alimentation	40
1.8 Matériaux Pour La Télécommunication	42
1.8.1 Généralité Sur Le Magnétisme	42
1.8.2 Classes De Matériaux Magnétiques.....	42
1.8.2.1 Diamagnétisme	42
1.8.2.2 Paramagnétisme.....	42

1.8.2.3 Ferromagnétique	43
1.8.2.4 Antiferromagnétisme	43
1.8.2.5 Ferrimagnétique	43
1.9 Généralité Sur Les Ferrites	44
1.9.1 Propriété Structurale Des Ferrites Spinelles	44
1.9.1.1 Les Type De Ferrites Spinelles	47
1.9.1.2 Les Ferrites De Spinelles Normales	47
1.9.1.3 Les Ferrites De Spinelles D'inverses	48
1.9.1.4 Les Ferrites De Spinelles Mixtes	48
1.10 Propriétés Physiques Des Ferrites Spinelles	50
1.10.1 Propriétés Optiques	50
1.10.2 Propriétés Electroniques	51
1.10.3 Propriétés Magnétiques	51
1.10.4 PROPRIETES OPTOELECTRONIQUES	51
1.11 Miniaturisation D'antennes Par Des Nanomatériaux Des Ferrites	51
Chapitre 2 : Méthodes De Synthèse Et Techniques De Caractérisation	54
2.1 Introduction	55
2.2 Synthèse Des Nanoparticules Des Ferrites	55
2.2.1 Méthode De Coprécipitation	55
2.2.1.1 Principe	55
2.2.2 Diffraction Des Rayon-X	57
2.2.2.1 Principe De La Diffraction Des Rayons X	58
2.2.2.2 Appareillage	60
2.2.2.3 Affinement Par La Methode Rietveld	61
2.3 Caractérisation Physico-Chimique Et Morphologique	65
2.3.1 Spectroscopie IR	65
2.3.1.1 Principe	65
2.3.1.2 Appareillage	66
2.3.2 Microscope Electronique A Balayage (MEB)	67
2.3.2.1 Principe De MEB	67
2.3.2.2 Appareillage	69
2.4 Mesure Magnétique	71
2.4.1 Principe	71
2.4.2 Appareillage	72
Chapitre 3 : Synthèse et caractérisation En Une Étape De Nanoparticules De Ferrite Co-Ni Co-	
dopées (Gd³⁺, Er³⁺) et Revêtues par acide oléique : Eude Structurale et magnétique	74
3.1 Introduction	75

3.2 Détails Expérimentaux.....	76
3.3.1 Analyse DRX.....	77
3.3.2 Analyse FTIR.....	80
3.3.3 Étude Morphologique	82
3.3.4 Analyse Thermique.....	83
3.3.5 Analyse Magnétique	84
3.3.6 Conclusion	91
Chapitre 4 : Propriétés Magnétiques Et Structurales D'un Nouveau Nanomatériau Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_{1.6}Gd_{0.2}Mo_{0.1}Sm_{0.1}O₄ De Ferrite Spinel Revêtu.....	93
4.1 Introduction.....	94
4.2 Détails Expérimentaux.....	97
4.2.1 Caractérisation Des Échantillons	97
4.2.2 Détails Expérimentaux.....	97
4.2.3 Résultats Et Discussion.....	98
4.2.3.1 Analyse ATG ET DSC	98
4.2.3.2 Analyse XRD	100
4.2.3.3 Analyse FTIR.....	105
4.2.3.4 Étude Morphologique	107
4.2.3.5 Analyse Magnétique	108
4.3 Conclusion	116
Conclusion Générale.....	118
Liste Des Références	120

Chapitre 1 : Introduction Bibliographique

1.1 Historique Des Télécommunications

1.1.1 Histoire

Certains historiens s'acharnent à trouver les prémices de la communication dans les civilisations les plus anciennes : papyrus égyptiens, peintures rupestres ou encore postes assyriennes. Toute société organisée a, en effet, ses modes propres de communication. Depuis les origines, l'homme a eu besoin de communiquer. Pour cela il mit au point des codes, des alphabets et des langages. Parole, gestes de la main, signaux de fumée, tam-tam, document écrit... tout était bon pour véhiculer le message. Mais ce n'est qu'avec l'apparition des réseaux technologiques, au XIX^{ème} siècle, qu'un corps de connaissances pratiques et techniques s'est constitué sur la communication comme dispositif de pouvoir, comme mode de gouvernement[1].

L'histoire des télécommunications modernes remonte à 1792 et l'invention du premier télégraphe optique. Pourtant, les télécommunications résultent d'un besoin beaucoup plus ancien de l'être humain, ainsi que des autres espèces animales, de communiquer, autrement dit « de mettre en commun, de faire connaître des informations ». La communication existe sous plusieurs formes : auditive, visuelle, chimique, olfactive, etc. Alors que certaines espèces animales ont développé des formes chimiques ou olfactives, l'être humain utilise surtout la communication auditive et visuelle - voix, sifflements, gestes, peintures, écriture, etc. Quelle que soit la forme utilisée, la distance et le temps se sont tout de suite imposés comme des obstacles à surmonter, notamment pour la coordination militaire. Ce chapitre nous permettra, pour bien comprendre l'émergence des télécommunications, de retracer brièvement l'évolution des moyens de communication au travers des âges et des outils développés par quelques grandes civilisations historiques pour résoudre les problèmes de la distance et du temps entre l'émetteur et le récepteur.

1.2 Avant Les Télécommunications Modernes

Les premières traces d'un système de transmission des nouvelles sont relevées en Chine vers le XIII^{ème} siècle avant notre ère. En Grèce antique, de nombreux moyens de communication ont été imaginés pour informer au plus vite les dirigeants et les citoyens des menaces ou des résultats des guerres que menaient leurs armées. A Troie, la coutume voulait que les navires partent à la bataille avec des voiles noires et les enlevaient en cas de victoire. La légende raconte que, lors de la Guerre de Troie, le fils du Roi Agamemnon, rentrant victorieux après avoir libéré Hélène, oublia de baisser les voiles noires. Son père, repérant ce signal de la falaise devant son château, crut à la mort de son fils et plongea sur les rochers en contre-bas. Un mode courant de

communication utilisée chez les Grecs était celui de messagers, qui parcouraient parfois des dizaines de kilomètres pour faire parvenir des informations cruciales à leurs destinataires. Certaines distances pouvaient ainsi être surmontées. Cependant, le temps qu'il fallait pour transmettre l'information restait un inconvénient majeur. Un épisode célèbre lors duquel a été utilisé ce moyen de communication est celui de la bataille de Marathon en 490 av. J.-C. Afin d'annoncer la victoire des troupes athéniennes contre l'armée des Perses, le stratège Miltiade envoya à Athènes un messager du nom de Philippides afin d'annoncer la bonne nouvelle. Ce dernier parcourut au pas de course les 40 kilomètres qui séparent la ville de Marathon de la cité grecque et s'effondra d'épuisement juste après avoir pu annoncer « Niké », soit le nom de la déesse de la victoire. C'est en 1896, lors des premiers Jeux Olympiques de l'ère moderne, qu'une course s'inspirant de cet épisode est créée. Le marathon se court sur une distance de 42km 195m depuis les J.O. de Londres en 1908, soit la distance qui sépare le château des Windsor du stade olympique de White City, lieu d'arrivée de la fameuse course. La légende raconte que la famille royale britannique souhaitait que le départ soit pour l'occasion donné au château de Windsor afin que les petits-enfants du Roi Edward VII puissent y assister et que la course se termine en face de la loge royale du stade olympique, où se trouvait la Reine Alexandra. Le parcours a donc été allongé pour exaucer ces vœux (source : http://www.bagues.ch/lemarathon/index_histoire.htm). Un autre moyen très répandu chez les Grecs anciens était celui des signaux de feux, décrits entre autres par Homère et Thucydide dans leurs récits. Pour annoncer la bonne nouvelle, les messagers allumaient des feux qui, dans l'obscurité, étaient repérés à des kilomètres à la ronde. Ces feux étaient petit à petit relayés par d'autres postes jusqu'au destinataire final qui en allumait un dernier pour annoncer qu'il avait bien reçu le message. Des signaux de feux étaient également utilisés à l'époque romaine. En effet, des « tours à feux » permettaient aux marins de se repérer à l'approche des côtes. Ces tours étaient alors un moyen de guider les marins. Les Romains créèrent ainsi un réseau de postes télégraphiques reliant 3'000 villes d'Europe et d'Asie. A l'époque d'Auguste (62 av J.C. - 14 ap J.-C.), une organisation « postale » voit le jour. Celui-ci établit un réseau de voies militaires jalonnées de relais de chevaux et de magasins d'approvisionnement. Ce système appelé *cursus publicus* (course publique) permettait au cavalier de franchir plus rapidement les distances en changeant de cheval à chaque relais. Cette organisation disparaît avec la chute de l'empire romain au Vème siècle. Les Gaulois possédaient leur télégraphe « oral ». Ainsi comme le disait César : « Quand il arrive chez eux quelque événement d'importance, les premiers qui l'apprennent le proclament à grands cris dans la campagne. Ceux qui entendent ces cris les

transmettent à d'autres, et ainsi de suite, de village en village ; si bien que la nouvelle traverse la Gaule avec la vitesse de l'oiseau »[2].

1.3 Le Début Des Télécommunications Modernes

1.3.1 La Télégraphie

L'ère des télécommunications telles qu'on les connaît aujourd'hui débute avec l'ancêtre de nos appareils modernes : le télégraphe. Le télégraphe optique d'abord, a été conçu par l'ingénieur français Claude Chappe et ses quatre frères en 1794, peu après la Révolution française. Il s'agissait d'une tour au sommet de laquelle un mât désarticulé émettait des signaux que le gouvernement utilisait pour communiquer des ordres à distance. Un réseau national a été créé en France, de sorte qu'il était possible de transmettre une information de Paris à Marseille en quelques heures. Malgré l'avantage de la confidentialité des messages diffusés - puisque seuls les interlocuteurs connaissaient les signaux - la complexité du réseau est vite devenue un obstacle majeur. En effet, il ne fallait pas moins d'un relais tous les 15 kilomètres. Enfin, le système ne pouvait par définition pas fonctionner de nuit ou par mauvaise visibilité. Le réel précurseur de nos appareils contemporains apparaît avec le développement de l'électricité. En 1832, l'idée d'un télégraphe électrique vient de Samuel Morse, qui invente en parallèle un alphabet propre à son utilisation : le fameux code Morse. Testé pour la première fois en 1837, le télégraphe diffuse son premier télégramme public sur la ligne Washington - Baltimore en 1844. Et le premier télégraphe transatlantique voit le jour en 1858, reliant Terre-Neuve à l'Irlande. Grâce à une circulation rapide de l'information et son accès élargi au grand public, le télégraphe électrique marque le début des télécommunications à l'échelle planétaire. Cette extension ne va pas sans poser des problèmes de coordination et la nécessité d'accords internationaux aboutit à la fondation, en 1865, de l'Union Télégraphique Internationale, ancêtre de l'actuelle Union Internationale des Télécommunications (UIT). Le télégraphe électrique sera utilisé jusque dans les années 1930, non sans subir plusieurs évolutions : le physicien Russe Alexandre Popoff pense ainsi à l'utilisation des ondes hertziennes - découvertes quelques années auparavant par Heinrich Hertz - pour créer la télégraphie sans fil, en 1896. L'ère de la radiocommunication est née, comme vont le prouver les travaux de l'ingénieur italien Guglielmo Marconi qui ont mené à l'invention de la radio.

1.3.2 La Nécessité D'accords Internationaux

A peine dix ans après l'envoi du premier télégramme par Samuel Morse, le télégraphe devenait un service accessible au grand public. Cependant, les lignes télégraphiques de l'époque s'arrêtaient aux frontières de chaque pays, chacun utilisant un système différent. La lenteur et la rigidité de ce système eurent pour conséquence la conclusion d'accords entre plusieurs pays facilitant l'interconnexion de leurs réseaux nationaux. Ces accords étant régis par chaque pays sur le plan national, l'établissement nécessitait souvent un grand nombre d'accords distincts. C'est la raison pour laquelle les pays, pour simplifier les choses, commencèrent à élaborer des accords bilatéraux ou régionaux et, en 1864, plusieurs conventions régionales étaient en vigueur. Puisque les réseaux télégraphiques continuaient de se développer rapidement et dans un nombre croissant de pays, 20 Etats européens décidèrent de se réunir dans le but de produire un accord-cadre régissant l'interconnexion internationale. Ces 20 pays décidèrent également d'adopter des règles communes visant à normaliser les équipements pour faciliter l'interconnexion internationale, à adopter des instructions d'exploitation uniformes applicables à tous les pays et à énoncer des règles communes de tarification et de comptabilité internationales.

1.3.3 L'histoire De L'union Télégraphique Internationale (UIT)

C'est le 17 mai 1865, après deux mois et demi de négociations, que la première Convention télégraphique internationale est signée à Paris par 20 pays et que l'Union Télégraphique Internationale est créée pour permettre d'amender ultérieurement ce premier accord. Apparue alors que l'utilisation du télégraphe se mondialisait et que le téléphone faisait ses premiers pas, l'Union télégraphique - puis l'UIT actuel - a toujours cherché à coordonner l'utilisation des nouvelles technologies qui allaient apparaître. C'est ainsi qu'elle élabore dès 1885 une législation internationale dans le domaine de la téléphonie, puis fait signer en 1906 à Berlin la première Convention radiotélégraphique internationale, quelques années après l'invention du télégraphe sans fil. De là est issu le Règlement des radiocommunications, toujours en vigueur malgré de nombreuses révisions. Afin de montrer l'ampleur de ses responsabilités qui s'étendaient à toutes les formes de communications, l'Union décide à la Conférence de Madrid de 1932 de regrouper les Conventions de Paris et de Berlin en une seule, la Convention internationale des télécommunications, et adopte ce même jour le nom d'Union Internationale des Télécommunications. En 1947, et aux termes d'un accord conclu avec l'Organisation des Nations Unies nouvellement créée, l'UIT devient le 15 octobre une institution spécialisée des Nations Unies. L'année suivante son siège est transféré de Berne à Genève. La Conférence de

plénipotentiaires de Nice en 1989 reconnaît que l'UIT doit placer l'assistance technique fournie aux pays en développement à égalité avec les activités classiques de normalisation et de gestion du spectre. Elle crée à cette fin le Bureau de développement des télécommunications, chargé de soutenir les initiatives prises pour améliorer les communications dans les pays en développement. Parallèlement, cette Conférence entreprend de réévaluer les structures, le fonctionnement et les méthodes de travail de l'Union ainsi que les ressources.

1.3.4 La Radio

La radio doit son invention au physicien italien Guglielmo Marconi. Après plusieurs tests de transmission de signaux par le biais d'ondes électromagnétiques, il effectue, en 1895, la première transmission radio de l'histoire, à Salvan, en Valais. Alors que les scientifiques de l'époque prétendaient qu'une telle transmission entre deux points n'était possible que dans un espace dégagé de tout obstacle, Marconi, aidé de Maurice Gay-Balmaz, installe un émetteur et un récepteur distants de 1'500 mètres l'un de l'autre et séparés par une colline. Le succès est au rendez-vous, mais Marconi finit par s'exiler en Angleterre, son pays n'étant pas convaincu par l'utilité de sa découverte. C'est là qu'il perfectionne son invention pour finalement créer en juillet 1897 la Wireless Telegraph Trading Signal CO. LTD, puis en novembre sa toute première station émettrice, qui établit une liaison de 23 kilomètres entre l'île de Wight et Bournemouth, sur la côte Sud. La conquête des distances est lancée : elle atteindra les 300 kilomètres le 23 janvier 1901, entre l'île de Wight et le cap Lizard en Cournouailles, puis deviendra transatlantique le 12 décembre de la même année. Les premières communications commerciales voient le jour et c'est dans le domaine maritime que l'invention de Marconi va connaître sa plus grande expansion. Le développement du système de Marconi a suscité l'intérêt d'autres scientifiques et trois autres procédés ont pu être brevetés : Telefunken, Lee de Forest et United Wireless. La concurrence entre ces procédés, ainsi qu'entre les 15 compagnies de radiocommunication existantes à l'époque a pour conséquence que les opérateurs radio ont pour consigne de ne pas intercepter les messages provenant de la concurrence. La radio subit les impacts négatifs dus à son développement et à un manque de coordination universelle que le naufrage du Titanic a dévoilé au grand jour. Marconi reçoit le prix Nobel de physique en 1909 pour « sa contribution au développement de la télégraphie sans fil ».

1.3.5 Le Téléx

Le développement de la télégraphie sans fil et de la radio dans les années 1930 ont permis l'apparition d'un nouveau système de communication : le Téléx - contraction de la locution anglaise telegraph exchange. Le Téléx est un réseau international de communication reliant des téléscripteurs qui transmettent des messages via des signaux électriques. Les informations sont automatiquement décodées et retranscrites par le téléscripteur, qui remplace ainsi les anciens opérateurs Morse. Les avantages de ce système sont son faible coût ainsi que sa fiabilité, puisque chaque message reçu peut être confirmé par le destinataire par un mécanisme de réponse automatique. C'est en Allemagne que se développe le premier grand réseau Téléx, dans les années 1930, qui permet d'assurer les communications au sein du gouvernement. En Suisse, les PTT (Postes, Téléphones et Télégraphes) développent le premier réseau Telex national en 1934, d'abord entre les villes de Zurich, Bâle et Berne. Par la suite, la plupart des pays font de même, la France inaugurant son propre réseau en 1946[3].

1.3.6 Téléphone

1.3.6.1 Téléphone Classique

Parallèlement à la télégraphie, les télécommunications connaissent au XIX^{ème} siècle une autre grande voie de développement avec le téléphone. Deux grands chercheurs s'opposent alors sur cette piste : Thomas Edison et Graham Bell. Ce dernier finit par l'emporter, mais Edison améliorera la qualité sonore de l'invention, grâce au microphone à cartouche de carbone. En juillet 1875, Bell, accompagné de son assistant Thomas Watson, effectue la première transmission vocale par téléphone. Les deux compères se lancent alors dans une course à la qualité nécessaire à la commercialisation du produit, concurrencés en cela par un autre inventeur, Elisha Gray. Après une course effrénée, Bell et Watson purent déposer leur brevet le 14 février 1876, deux heures seulement avant Elisha Gray. C'est en juin 1876 que Bell lance officiellement son invention, après en avoir amélioré le dispositif initial. Ce dispositif, relativement simple à réaliser, fut publié en septembre de la même année dans le magazine américain Scientific American. Aux quatre coins du monde, des amateurs se mettent alors à créer leur propre téléphone. Les communications devaient à l'origine passer par l'intermédiaire d'opératrices, qui mettaient les deux interlocuteurs en relation. En 1891, Almon Strowger, entrepreneur de pompes funèbres, invente le commutateur automatique, persuadé que sa faillite provient des opératrices, l'une étant la femme de son principal concurrent. Cet apport, suivi de l'invention de la triode par Lee De Forest, marque les premiers pas vers l'électronique. En 1922, à la mort de Graham Bell, il y a alors 13 millions de téléphones en service dans le monde. A fin

2006, le nombre d'abonnés à une ligne fixe s'élevait à 1,27 milliards. Alors que les premiers réseaux se limitaient à une région, puis à un pays, avec la libéralisation du marché, les entreprises nationales de téléphonie dépassent aujourd'hui souvent les frontières de leur pays d'origine. Leur domaine d'activités s'est d'ailleurs depuis longtemps élargi aux nouvelles offres de télécommunications. La paternité de Bell remise en cause ? Des doutes quant à la paternité du téléphone apparurent en 2002 après un article du Journal de Montréal. Ce dernier attribuait l'invention du téléphone à l'Italo-Américain Antonio Meucci, qui aurait présenté ses travaux en 1860 et déposé un brevet en 1871 déjà. Par manque de moyens financiers, son brevet s'éteignit en 1874. Le brevet du téléphone fut accordé deux ans plus tard à Bell, qui travaillait dans le laboratoire où Meucci avait entreposé ses travaux. A la même époque, les autorités américaines avaient tenté d'annuler le brevet de Bell, dans un procès pour fraude, mais l'affaire se termina avec la mort de Meucci et l'expiration du brevet de Bell.

TELEPHONE MOBILE

Le téléphone mobile est de nos jours un objet inséparable d'une très grande majorité d'individus, au point même de modifier nos relations sociales et notre organisation du temps. Apparu dans le grand public dès les années 1990, son origine remonte pourtant aux années 1940, avec la découverte de la technologie radio. Cependant, ce n'est qu'en 1973 que l'inventeur du téléphone portable, le docteur Martin Cooper, passe son premier appel par ce biais. Le qualificatif de mobile n'apparaît qu'avec le premier téléphone réellement miniaturisé, créé par la marque Motorola, en 1983.

En 1982, la Conférence européenne des administrations des postes et télécommunications (CEPT) lance le Groupe spécial mobile (GSM), chargé de développer un standard pour la téléphonie mobile en Europe. En 1987, 13 pays européens adoptent la convention qui lance le standard GSM (qui signifie cette fois Global System for Mobile communication). Cette technologie est utilisée aujourd'hui par plus de 3 milliards d'utilisateurs dans 212 pays et territoires.

TELEPHONE EN SUISSES

La Suisse fait ses premiers pas dans l'ère de la téléphonie en 1880 à Zurich qui crée son propre réseau. Bâle, Berne et Genève suivent entre 1881 et 1882, chacune avec un réseau autonome. En 1883, la première communication interurbaine est réalisée entre Zurich et Winterthur et en 1890 apparaissent les numéros de téléphone. Avant cette date, les interlocuteurs pouvaient entrer en relation en demandant simplement le nom du destinataire. A mesure que les utilisateurs augmentent, la Suisse se dote d'un réseau intercantonal en 1896 et, en 1900,

apparaissent les connexions internationales, d'abord entre Bâle et Stuttgart. Les opératrices téléphoniques cessent leurs activités avec la mise en place des téléphones automatiques sur le réseau privé en 1912. Puis en 1920, le gouvernement crée les PTT (Postes, Téléphones et Télégraphes) afin de coordonner et de diriger tout le réseau téléphonique, mais également de permettre aux contrées reculées d'y avoir accès. En 1922, les PTT lancent le premier réseau régional entièrement automatisé à Zurich-Hottingen. La croissance du téléphone en Suisse est l'une des plus soutenue dans le monde, le pays devenant même, en 1959, le premier à se doter d'un réseau téléphonique entièrement automatisé au niveau national. En 1978, les PTT lancent le premier système de téléphonie mobile en Suisse, mais le vrai boom intervient en 1992, avec la mise en place de la technologie GSM (Global System for Mobile communications). Deux millions de personnes étaient connectées à la fin des années 1990. Comme nous le verrons par la suite, les PTT ont rapidement su s'adapter aux nouvelles technologies afin de diversifier leur offre de télécommunications. La perte de leur monopole au début des années 1990, leur transformation pour devenir Swisscom en 1997 et l'apparition de compagnies concurrentes contribueront clairement au développement du réseau téléphonique en Suisse, puis des autres technologies de la télécommunication.

TELEVISION

Le 24 décembre 1883, l'ingénieur allemand Paul Nipkow, alors étudiant à Berlin, réalise pour la première fois dans une chambre d'hôtel le balayage d'une image à l'aide d'un disque percé de trous : le principe de la télévision naissait, avant d'être breveté en 1884. Se basant sur ce procédé, ainsi que sur les travaux notamment de Herz, de Marconi et de Braun (tube cathodique), l'inventeur écossais John Baird présente en 1926 son procédé de réception d'images, qu'il nomme « Televisor ». Le public voit apparaître sur l'écran la première émission télévisée : le visage de deux ventriloques. Cette même année, les sociétés Westinghouse, General Electric et RCA s'unissent pour former la National Broadcasting Company, plus connue par ses initiales, NBC. Douze ans plus tard, le même John Baird, appliqué à améliorer son invention, organise la première démonstration expérimentale de la télévision en couleur. La télévision s'exporte mondialement, mais ce n'est qu'en 1951 que les premières émissions de télévision publique en couleur apparaissent, sur la chaîne américaine CBS.

En Europe, la plupart des pays se dotent de radiodiffuseurs de service public et en 1950, ces derniers décident de s'unir pour défendre les valeurs du service public, en créant l'Union Européenne de Radiodiffusion (UER ; EBU en anglais pour European Broadcasting Union).

La télévision, bien plus que la radio, symbolise le passage de l'ère industrielle à l'ère de l'information lorsqu'elle devient, à la fin des années 1940, un objet de masse. Le 4 octobre 1957, avec le lancement du premier satellite par les Soviétiques, le Spoutnik, démarre la course à l'espace ; les Américains lançant leur premier satellite l'année suivante. De meilleurs moyens de communication dans les transports maritimes et aériens favorisent donc les échanges et le commerce international. Le monde est désormais à portée de tous et la demande en informations de la population croît aussi rapidement que les distances semblent se réduire. La télévision devient l'élément central de nombreux foyers avec l'avènement des premiers journaux télévisés au passage des années 1960. Elle fait même partie de l'histoire, lorsqu'elle est le témoin, le 21 juillet 1969, des premiers pas de Neil Armstrong sur la lune. Plus tard, au début des années 1980, les premières chaînes uniquement dédiées à l'information, telles que CNN et Fox News aux Etats-Unis, voient le jour. La vitesse de l'information prendra ensuite une nouvelle dimension avec le développement d'Internet.

L'INFORMATIQUE ET INTERNET

Pour le Petit Larousse, l'informatique est « la science du traitement automatique et rationnel de l'information en tant que support des connaissances et des communications (...), mettant en oeuvre des matériels (ordinateurs) et des logiciels (en anglais, respectivement hardware et software) ». La numérisation de l'information est à la base de l'informatique. Elle consiste en la conversion d'un objet réel en une suite de nombres permettant de le représenter informatiquement ou électroniquement. L'arithmétique binaire sur laquelle se base la numérisation n'est pas récente, puisque le concept apparaît déjà en 3000 av. J.-C. dans le symbole de l'empereur chinois Fou-Hi, l'octogone à trigramme, le Yin et Yang. L'Américain d'origine hongroise John Von Neumann (1903-1957) crée en 1944 la structure qui compose les ordinateurs modernes, l'architecture de von Neuman : unité de traitement, unité de contrôle, la mémoire et les dispositifs d'entrée-sortie qui permettent de communiquer avec le monde extérieur. L'informatique permet ainsi de garder des informations en mémoire, dont la capacité ne cesse d'augmenter avec la technologie. Ce n'est qu'avec l'avènement d'Internet et de son corollaire, le World Wide Web, que les informations ne sont plus seulement stockées, mais également échangées et distribuées aux quatre coins du monde C'est la Bell Company qui, en 1958, invente le modem, qui permettra de transmettre des informations en données binaires sur une simple ligne téléphonique.

L'informatique est véritablement née durant la Seconde Guerre mondiale, durant laquelle l'armée américaine avait besoin d'un nombre important de tables de tir, outils permettant de

déterminer où tombaient les obus envoyés par l'ennemi. En 1943, le Laboratoire de Recherche Balistique nord-américain (BRL) est débordé : la demande de tables de tir est de 40 par semaine mais il n'en produit que 15. C'est ainsi qu'à la demande de l'armée, P. Eckert et J- Mauchly, deux ingénieurs, créent en 1946 le premier ordinateur entièrement électronique : l'Electronical Numerical Integrator and Computer (ENIAC). Là où un calculateur humain met 3 jours à calculer la trajectoire d'un projectile, l'ENIAC ne met que 20 secondes. Le premier ordinateur commercialisé, en 1951, portait le nom de Universal Automatic Computer (UNIVAC I). Conçu par les mêmes ingénieurs que l'ENIAC, l'UNIVAC pouvait traiter des nombres aussi bien que du texte. Commercialisé par la firme Remington Rand, sa construction aura duré 5 ans et coûté plus d'un million de dollars. Au total ce sont 56 exemplaires de l'UNIVAC qui seront vendus.

La deuxième génération d'ordinateurs apparaît suite à l'invention du transistor par la firme Bell Labs en 1947. Dès les années 1950, le transistor permet de rendre les ordinateurs moins encombrants, moins gourmands en énergie électrique donc moins coûteux. Bien que le transistor permette de réduire la taille des ordinateurs, ces derniers demeurent passablement encombrants. L'invention du circuit intégré en 1958 permet de réduire drastiquement la taille des ordinateurs. Le circuit intégré est également appelé « puce électronique » et est un circuit miniaturisé à l'extrême, dont les milliers de composants sont regroupés dans un boîtier.

Les années 1964 à 1975 voient donc l'arrivée sur le marché de plusieurs mini-ordinateurs, inaugurant ainsi la troisième génération d'ordinateurs. C'est en 1971, avec l'invention du microprocesseur par Marican Hoff, que la miniaturisation des composants de l'ordinateur et par conséquent l'apparition des micro-ordinateurs (ou personal computer - PC) vont devenir la norme. En effet, alors que jusque-là les circuits intégrés ne contenaient guère plus de 10 à 15 composants, le premier microprocesseur (baptisé 4004) comporte 2300 transistors. Avec le microprocesseur apparaît donc la quatrième et dernière génération d'ordinateurs, qui correspond aux ordinateurs que nous utilisons encore aujourd'hui.

World Wide Web

Le World Wide Web, communément appelé « le web », peut être traduit en français par « toile d'araignée mondiale ». Ce système a permis d'ouvrir le réseau Internet au grand public en facilitant la consultation des sites et en offrant aux utilisateurs la possibilité de consulter en ligne un vaste étendue d'informations, présentées sous la forme d'archives de magazines, de documentation à usage professionnel, de pages personnelles, etc. Le fonctionnement du web repose essentiellement sur l'existence de liens hypertextes qui relient les pages des sites entre

elles. Ces liens permettent la recherche d'information dans l'Internet, l'accès à cette information et sa visualisation.

En 1989, un informaticien britannique du CERN, Tim Berners-Lee, cherche un moyen de permettre à ses collègues physiciens travaillant dans différentes universités et instituts à travers le monde d'échanger rapidement des données et des images. L'idée de base de Tim BernersLee est de combiner les technologies des ordinateurs personnels, des réseaux informatiques et de l'hypertexte en un système d'information global, puissant et facile à utiliser. Le 6 août 1991, le premier site web est mis à la disposition de la communauté des physiciens du CERN. Très rapidement, de nombreux laboratoires de recherches et de nombreuses universités utilisent ce site. Mais c'est en 1994 que le web perce véritablement : la première conférence internationale sur le web se tient à Genève tandis que les présentations dans les médias internationaux se succèdent rapidement. Ainsi, à la fin de l'année 1994, le web compte déjà 10'000 serveurs représentant 10 % du trafic total transitant sur Internet et 10 millions d'utilisateurs. En mars 1995, il existe plus de 30'000 serveurs web dans le monde et en avril 1995, le web représente 20 % du trafic sur l'Internet. En l'espace de quelques années, le web devient un véritable phénomène de société jusqu'à devenir un élément incontournable de notre quotidien. Pour caractériser ce phénomène, nous parlons aujourd'hui de société de l'information.

1.4 Évolution De La Communication Sans Fil

1.4.1 Introduction

Le système de communication mobile sans fil a connu plusieurs étapes d'évolution au cours des dernières décennies, après l'introduction du réseau mobile de première génération au début des années 1980. En raison de l'énorme demande de connexions supplémentaires dans le monde entier, les normes de communication mobiles ont évolué rapidement pour prendre en charge un plus grand nombre d'utilisateurs [4].

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

Il a été principalement utilisé en 1890 pour la première technologie d'émission et de réception d'ondes radio, comme dans la télégraphie sans fil, jusqu'à ce que le nouveau mot radio le remplace en 1920. Le terme a été remis au goût du jour dans les années 1980 et 1990, principalement pour distinguer les appareils numériques capables de communiquer sans fil. Les

opérations sans fil fournissent des services, tels que les communications à longue distance, qu'il n'est pas possible ou faisable de mettre en œuvre avec l'utilisation de fils[5].

L'évolution de la communication est présentée dans la figure 1.1 Voyons maintenant les étapes de l'évolution des technologies sans fil pour la communication mobile.

1.4.2 Technologie Sans Fil De Génération Zéro (0G)

Le téléphone sans fil a commencé avec 0G, qui aurait pu être appelé Zéro Génération, est devenu accessible après la Seconde Guerre mondiale. À l'époque, il n'y avait qu'un nombre limité de canaux de communication disponibles et ce sont les opérateurs de téléphonie mobile qui établissaient les appels. Ces mobiles ne pouvaient pas prendre en charge la fonction de handover, c'est-à-dire le changement de fréquence de canal lors d'un déplacement. La génération zéro fait référence au système mobile pré cellulaire du début des années 1970. Par exemple, certains abonnés avaient des radiotéléphones dans les voitures avant l'introduction des téléphones portables.

Le système de radiotéléphonie mobile est à l'origine de la technologie moderne de téléphonie mobile cellulaire. Ces systèmes sont appelés systèmes 0G (Zéro Génération) car ils ont été les prédécesseurs de la première génération de téléphones cellulaires. Les technologies utilisées dans les systèmes de génération zéro incluent le Push to Talk (PTT), Système de téléphonie mobile (MTS), Service de téléphonie mobile amélioré (IMTS), système de téléphonie mobile avancé (AMTS), téléphone mobile terrestre norvégien (OLT), Public Land Mobile Telephony (PLT) et Swedish Mobile Telephony System D (MTD).

Les utilisateurs du système étaient des bûcherons, des superviseurs de construction, des agents immobiliers et des célébrités.

Le système de communication a été utilisé uniquement pour la communication vocale[6].

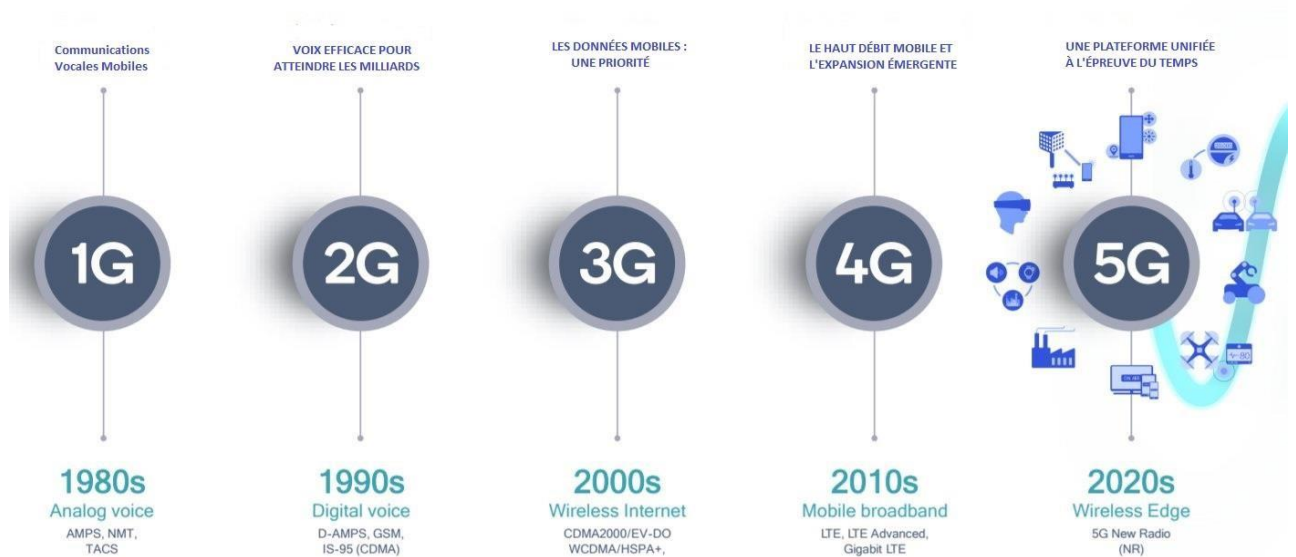


Figure 1-1. Évolution/amélioration de la communication

1.4.3 Technologie Sans Fil De Première Génération (1G)

1G est la première génération de technologie de téléphonie sans fil basée sur un signal analogique. Ils ont été introduits en 1980 et étaient appelés téléphones cellulaires analogiques. Nippon Téléphone and Telegraph (NTT) a introduit le premier système cellulaire au monde, qui est devenu opérationnel à Tokyo en 1979. Les systèmes analogiques les plus populaires en Europe étaient le Nordic Mobile Téléphone (NMT) et le Total Access Communication System (TACS).

Parallèlement à ces deux systèmes, d'autres sociétés techniques ont introduit des systèmes analogiques dans les années 1980 en Europe. Toutefois, les systèmes de réseaux cellulaires n'étaient pas en mesure d'interopérer entre les pays. Offraient des capacités de transfert et d'itinérance[7].

Le principal inconvénient de la technologie mobile de première génération est l'absence d'interopérabilité entre les différents pays. Sur En outre, la 1G présente d'autres inconvénients, tels qu'une faible capacité, un système de transfert peu fiable, de mauvaises liaisons vocales. De plus, il n'y avait pas de sécurité puisque les appels vocaux étaient lus dans les tours sans fil, ce qui rendait ces appels sensibles aux personnes indésirables. La première norme 1G aux États-Unis était l'AMPS, lancée en 1982. La Commission fédérale des communications (FCC) a attribué un canal de 40 MHz dans la gamme de fréquences 800-900 MHz pour ce système. Le système AMPS s'est vu une bande passante supplémentaire de 10MHz, appelée spectre élargi (ES), en 1988. L'Italie, la France et le Royaume-Uni ont utilisé des systèmes de communication appelés respectivement RTMI, Radio-Comm et YACS. Une norme de télécommunication

baptisée C-450 a été introduite en Allemagne de l'Ouest, au Portugal et en Afrique du Sud. Le système de première génération a remplacé le système 0G, dont les caractéristiques comprennent des radiotéléphones mobiles et des technologies comme l'Advanced Mobile Téléphone System (AMTS), Mobile Téléphone System (MTS), Push to Talk (PTT) et Improved Mobile Téléphone Service (IMTS).

- ❖ Établi dans les années 1980 et finalisé au début des années 1990.
- ❖ Vitesse de transfert des données prise en charge jusqu'à 2,4 kbps.
- ❖ L'Advanced mobile phone system (AMPS) a été introduit pour la première fois par les États-Unis.
- ❖ Un système mobile de première génération.
- ❖ Il permet aux utilisateurs de passer des appels vocaux dans un seul pays [7] [5]

1.4.3.1 Principales Caractéristiques (Technologie) Du Système 1G

Les principales caractéristiques du système 1G sont les suivantes :

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

1.4.3.2 Inconvénients Du Système 1G

Les inconvénients du système 1G sont les suivants :

- ❖ Mauvaise qualité de la voix en raison des interférences
- ❖ Faible autonomie de la batterie
- ❖ Téléphones mobiles de grande taille (peu pratiques à transporter)
- ❖ Moins de sécurité (les appels peuvent être décodés à l'aide d'un démodulateur FM)
- ❖ Nombre limité d'utilisateurs et de couverture cellulaire
- ❖ L'itinérance n'était pas possible entre des systèmes similaires [4].

1.4.4 Technologie Sans Fil De Deuxième Génération (2G)

2G est le réseau sans fil de deuxième génération, établi sur les technologies numériques installées dans les années 1990. La 2G a été introduite en Finlande en 1991. Il a fourni des

services tels que SMS (Short Message System), des messages photo et des MMS (MultiMedia Message System). Comme dans la 2G, les messages textuels et les signaux audio sont codés numériquement ce qui permet de transmettre des données de manière à ce que seul le récepteur souhaité puisse les recevoir et les décoder. Pour compresser et multiplexer Le signal numérique CODEC (algorithme de compression et de décompression) est utilisé dans la 2G.

TDMA et CDMA ont été utilisés comme technologie d'accès multiple numérique dans le système 2G. La TDMA divise le signal en tranches de temps tandis que la CDMA attribue à chaque utilisateur un code distinct pour communiquer sur un canal multiplexé. Les technologies TDMA comprennent le Global System for Mobile (GSM), Personal Digital Cellular (PDC) IS136, et iDEN dans la norme Digital Enhanced Cordless Télécommunications (DECT) pour les téléphones mobiles portables. Le GSM a été le premier système 2G. C'est la norme mobile la plus appréciée de toutes les technologies mobiles sans fil déployées dans environ 212 pays dans le monde.

Le roaming international entre différents opérateurs de téléphonie mobile a été introduit en premier par la technologie GSM. La technologie GSM qui permet aux utilisateurs d'utiliser leur téléphone portable dans de nombreux pays.

La technologie TDMA est utilisée dans le GSM pour multiplexer jusqu'à 8 appels par canal dans les bandes de fréquences de 900 MHz et 1800 MHz. Elle délivre des signaux vocaux ainsi que des données commutées par circuit à une vitesse allant jusqu'à 14,4 kbps. La FCC a également mis aux enchères un nouveau bloc de fréquences dans la bande 1900 MHz aux États-Unis. Au cours des 20 dernières années, cette technologie n'a cessé de se développer pour fournir de meilleurs services. Certaines nouvelles technologies ont été industrialisées à partir du GSM d'origine. Ces derniers, qui ont débouché sur des systèmes avancés, appelés systèmes de génération 2,5 (2,5 G) [7].

1.4.4.1 Principales Caractéristiques Du Système 2G

Les principales caractéristiques du système 1G sont indiquées ci-dessous :

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

- ❖ Inconvénients du système 2G
- ❖ Faible débit de données
- ❖ Mobilité limitée
- ❖ Moins de fonctionnalités sur les appareils mobiles
- ❖ Nombre limité d'utilisateurs et de capacités matérielles [4].

1.4.5 GPRS (General Packet Radio Service) 2,5G

La 2.5G, qui signifie "deuxième et demi génération", est une norme de téléphonie mobile sans fil développée à mi-chemin entre la deuxième génération qui l'a précédée et la troisième génération qui lui a succédé. L'expression "deuxième et demi génération" est utilisée pour définir les "services généraux de radiocommunication par paquets". Services". Le GPRS peut fournir un débit de données compris entre 56 Kbits/s et 115 Kbits/s en pointe. Il prend en charge des fonctions telles que les services de messagerie multimédia (AMMS), le protocole d'application sans fil (WAP) et les services Internet, y compris le courrier électronique et l'accès au World Wide Web (WWW). Le coût du transfert de données dans le GPRS est généralement calculé en mégaoctet de trafic, alors que dans la communication de données par commutation de circuit conventionnelle, il est facturé chaque minute de temps de liaison [7].

1.4.6 Technologie Sans Fil De Troisième Génération (3G)

Le groupe de normes de télécommunication 3G est utilisé pour définir la troisième génération de normes de communication sans fil, remplaçant la 2.5G et précédant la 4G. L'Union internationale des télécommunications (UIT) a élaboré un plan visant à utiliser la bande de fréquences mondiale de 2 000 MHz, qui sera en mesure de supporter une norme de réseau sans fil unique et omniprésente pour tous les pays du monde. Ce plan est connu sous le nom de "International Mobile

Téléphone mobile international 2000" ou norme IMT-2000. Il existe trois types de technologie d'accès multiple - CDMA 2000 : elle est proposée par les groupes de normalisation des télécommunications sans fil d'Amérique du Nord, basée sur la technologie d'accès multiple par répartition en code. Sa largeur de canal est de 1,25 MHz et la vitesse peut atteindre 144 Kbps.

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

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

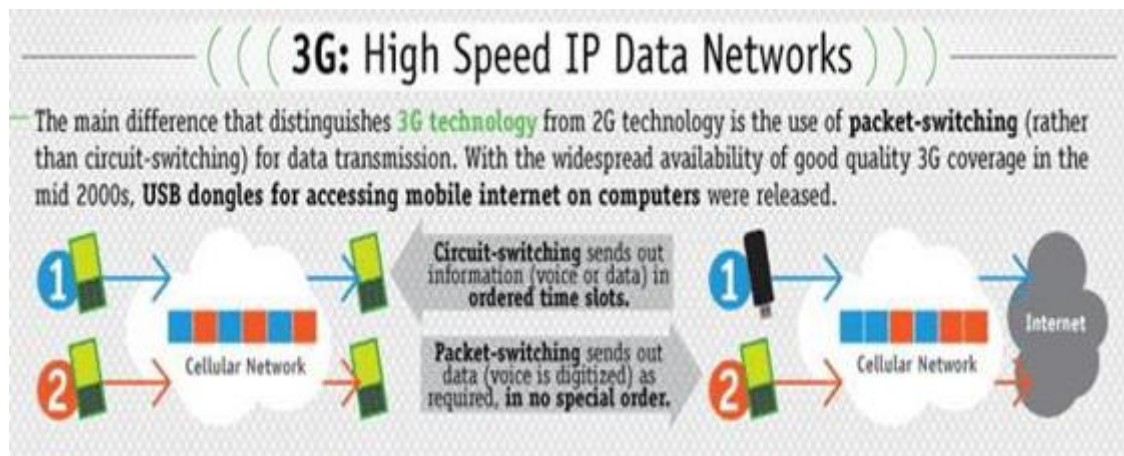


Figure 1-2. Communication 3G vs 2G

La technologie précédente permettait une vitesse de transmission des données de 144Kbps en pointe, alors que la 3G l'a portée à 2 Mbps. Un téléphone intelligent ou un téléphone cellulaire multimédia est nécessaire pour bénéficier des services de la technologie 3G. La largeur de bande et le taux de transfert de données ont été augmentés dans la technologie 3G pour faciliter les applications Web, les fichiers audio et vidéo, les conférences, le tout dans un environnement sans fil portable.

La figure 1.2 présente les communications 3G et 4G. Les opérateurs de réseaux sont en mesure d'offrir à leurs utilisateurs une gamme plus large de services plus progressifs en obtenant une meilleure capacité de réseau grâce à une efficacité spectrale accrue avec le déploiement des technologies 3G. Les services du système 3G comprennent les appels vocaux sans fil à large bande, les appels vidéo, télévision mobile, données sans fil à large bande, service GPS et vidéo. Ce réseau présente les améliorations par rapport au réseau 2.5G et aux réseaux précédents, comme indiqué ci-dessous [5] [7] :

- ❖ Vitesse de transfert des données plusieurs fois supérieure.
- ❖ Flux audio et vidéo améliorés.
- ❖ Fonction de vidéoconférence
- ❖ Vitesse accrue du WAP et de la navigation sur le Web
- ❖ Prise en charge de l'IPTV (télévision par Internet)

1.4.6.1 Principales Caractéristiques Du Système 3G

Les principales caractéristiques du système 3G sont les suivantes :

- ❖ Débit de données plus élevé
- ❖ Appels vidéo
- ❖ Sécurité renforcée, un plus grand nombre d'utilisateurs et une couverture plus étendue.
- ❖ Prise en charge des applications mobiles
- ❖ Prise en charge des messages multimédias
- ❖ Localisation et cartes
- ❖ Meilleure navigation sur le Web
- ❖ Streaming TV
- ❖ Jeux en 3D de haute qualité [4].

1.4.6.2 Inconvénients Des Systèmes 3G

Les inconvénients du système G sont les suivants :

- ❖ Licences d'utilisation du spectre coûteuses
- ❖ Infrastructure, équipement et mise en œuvre coûteux
- ❖ Besoins en bande passante plus importants pour supporter un débit de données plus élevé.
- ❖ Appareils mobiles coûteux
- ❖ Compatibilité avec le système 2G et les bandes de fréquences de l'ancienne génération [4].

1.4.7 Technologie Sans Fil De Quatrième Génération (4G)

Le concept principal de la 4G est l'interopérabilité entre diverses catégories de réseaux, pour fournir un taux de transfert de données à haut débit, par exemple 100 Mbps comme débit de pointe pour le serveur et le récepteur de données qui se déplacent à une vitesse de 60 Km/h. Et le taux de transfert de données devrait être au maximum de 1 Gbps quand le serveur et le récepteur sont stationnaires [5]. La figure 1.3 présente une comparaison de la génération de téléphones cellulaires 4G. Les normes de réseaux mobiles actuellement déployées sont la 4G, qui a remplacé la troisième génération dans de nombreux pays. Dans d'autres contextes, la 4G n'est qu'une initiative des académiques chercheurs. Trouble en cours de déploiement, et capable de répondre à ses performances et à son débit prédéfinis. Aujourd'hui, nous pouvons accéder à

l'Internet en utilisant notre téléphone portable avec l'aide diverses technologies, comme WiMax, Wi-Fi, WAP, GPRS, EDGE et Wi-Bro en 3G.

	Standards	Technology	SMS	Voice Switching	Data Switching	Data Rates
1G	AMPS, TACS	Analog	No	Circuit	Circuit	N/A
2G	GSM, CDMA, EDGE, GPRS	Digital	Yes	Circuit	Circuit	236.8 kbps
3G	UTMS, CDMA2000, HSPDA, EVDO	Digital	Yes	Circuit	Packet	384 kbps
4G	LTE Advanced, IEEE 802.16 (WiMax)	Digital	Yes	Packet	Packet	up to 1 Gbps

Figure 1-3. Comparaison des générations de téléphones portables 4G

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

1. Comme les taux de transfert de données élevés sont envoyés et reçus par le téléphone, la technologie sans fil 4G a inséré la fonction IP dans le téléphone mobile pour améliorer la sécurité.

2. Dans la norme sans fil de quatrième génération, les utilisateurs peuvent télécharger à un taux de données de 100 Mbps en accès mobile et, en cas d'accès stationnaire, 1Gbps en accès local du réseau mobile.

3. L'OFDMA est une nouvelle technologie introduite en 4G à la place de la technologie hybride déployée en 3G avec le mélange d'IS-95 et de CDMA. L'OFDMA est plus efficace que l'ancien TDMA ou CDMA.

4. Dans le système OFDMA, les données sont envoyées en allouant le canal dans une bande étroite pour une meilleure efficacité, ce qui est une caractéristique remarquable du système sans fil de quatrième génération 4G.

5. La 4G sera définie comme l'accès large bande mobile sans fil (WMBA) qui est en cours de traitement dans la norme IEEE 802.16e. Cela indique la disponibilité de l'internet. Pour éviter les interférences des appels en cas de téléchargement de données à partir d'un site web, l'exécution est en cours de développement. Une étape supplémentaire dans la technologie sans fil 4G est qu'elle proposera un débit de données descendant de 128 Mbps et un débit de données ascendant de 56 Mbps. La condition de la connectivité Internet est la disponibilité d'un hotspot, ce qui constitue la limite du service.

6. Parallèlement à la Worldwide Interopérabilité for Microwave Access (WiMax), LTE, un système sans fil pour l'accès à large bande, est destiné à être intégré dans les téléphones mobiles 4G. Il existe une différence entre le WiMax et le LTE. Le LTE vise l'adresse IP et suit la même idée TCP / IP héritée de l'architecture des réseaux informatiques. Il offrira une plus grande sécurité ainsi qu'une haute transférabilité des données, une faible latence, la possibilité de réguler la bande passante. La 4G ou LTE est également compatible avec la technologie CDMA, de sorte qu'elle est capable de transférer les données entre les deux réseaux.

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

1.4.7.1 Principales Caractéristiques Des Systèmes 4G

Les principales caractéristiques du système 4G sont les suivantes :

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

1.4.7.2 Inconvénients Du Système 4G

Les inconvénients du système 4G sont indiqués ci-dessous :

- ❖ Matériel et infrastructure coûteuse
- ❖ Spectre coûteux (dans la plupart des pays, les bandes de fréquences sont trop chères).
- ❖ Il faut des appareils mobiles haut de gamme compatible avec la technologie 4G, ce qui est coûteux

- ❖ Le déploiement à grande échelle et la mise à niveau prennent du temps [4].

1.4.8 Technologie Sans Fil De Cinquième Génération (5G)

La cinquième génération ou 5G est la prochaine génération de normes technologiques sans fil dont le déploiement est prévu vers 2020. La 5G vise à faciliter les réseaux sans fil en offrant une bande passante, des taux de transfert de données élevés et une latence réduite à un milliard d'appareils électroniques. C'est l'une des questions les plus promues dans le monde de la technologie, qui permet de faciliter l'accès aux véhicules à conduite autonome, à la réalité virtuelle (RV) et à l'Internet des objets (IoT). La technologie 5G est censée être le niveau de perfection des systèmes de communication sans fil dans la technologie mobile sans fil. La communication filaire est aujourd'hui presque obsolète. À l'heure actuelle, les téléphones portables ne servent pas seulement d'outil de communication, mais sont également utilisés à de nombreuses autres fins. Les technologies sans fil antérieures facilitent la convivialité de la communication, tandis que la cinquième génération apporte un nouveau niveau et transforme la vie de l'homme en un véritable mobile. La vie de l'homme comme une véritable vie mobile.

1.4.8.1 Caractéristiques De La 5G

Les caractéristiques de la 5G sont les suivantes :

- ❖ Des connexions de 1 à 10 Gbps vers les points d'extrémité sur le terrain. ● Une latence de 1ms.
- ❖ Largeur de bande 1000x par unité de surface.
- ❖ 10-100x le nombre d'appareils connectés.
- ❖ Disponibilité de 99,999 pour cent.
- ❖ Couverture à 100 pour cent.
- ❖ Économie de 90 pour cent dans la consommation d'énergie du système [4].

Cette section se termine par une analyse rétrospective des systèmes sans fil existants et présente également la prochaine génération de technologies de communication sans fil dans le tableau ci-dessous. Dans les années à venir, ces nouvelles technologies ont un long chemin à parcourir et des fonctionnalités passionnantes et étonnantes sont destinées à être déployées [8].

Génération	Vitesse	Technologie	Période	Caractéristiques
1G	14.4 Kbps	AMPS, NMT, TACS	1970 – 1980	-utilisation de la voie uniquement
2G	9.6/ 14.4 Kbps	TDMA, CDMA	1990 - 2000	-utilisation des plusieurs utilisateurs grâce au multiplexage. -téléphones sont utilisés pour les données et la voie.
2.5G	171.2 Kbps 20-40 Kbps	GPRS	2001-2004	-développement d'Internet et les données deviennent plus appropriées. -Le multimédia et le streaming commencent à se développer. -Les téléphones portables commencent à prendre en charge la navigation sur le web.
3G	3.1 Mbps, 500- 700 Kbps	CDMA-200 UMTS, EDGE	2004-2005	Prend en charge les services multimédias ainsi qu'avec le streaming. Accès et mobilité dans le monde entier mobilité sur différents types de dispositifs, tels que Téléphones, PDA, etc.
3.5G	14.4 Mbps, 1-3 Mbps	HSPA	2006 – 2010	Fournit des débits et des vitesses plus élevés pour supporter plus des données.
				Les vitesses de la 4G sont encore augmentées pour répondre à la demande d'accès aux données utilisée par différents services. Le streaming
4G	100-300 Mbps. 3-5 Mbps 100 Mbps (Wifi)	WiMax, LTE, Wi-Fi	Maintenant (Lire Plus sur Passage de À la 4G)	haute définition est désormais prise en charge par la 4G. De nouveaux téléphones dotés de capacités HD font surface. Le site devient assez cool. En 4G, la portabilité est Encore plus grande. L'itinérance mondiale n'est pas un rêve lointain.
5G	1-10 Gbps	Massive MIMO, Beamforming, mm wave	Bientôt (Probablement 2020)	La 5G fournit des vitesses très élevées aux consommateurs. Elle permettra également une utilisation efficace de la bande passante disponible

Tableau 1-1.Caractéristiques des différentes générations de communication.

1.4.8.2 Réflexions Finales

La technologie sans fil n'a cessé d'évoluer pour répondre aux demandes croissantes et aux exigences de spécifications plus élevées. Depuis le déploiement des réseaux mobiles de première génération l'industrie des télécommunications est confrontée à de nouveaux défis en termes de technologie, d'utilisation efficace du spectre et surtout de sécurité pour les utilisateurs finaux. Les futures technologies sans fil fourniront des réseaux mobiles ultra-rapides, riches en fonctionnalités et hautement sécurisés [4].

1.4.8.3 Mise A Jour Du Spectre 5G Mondial

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

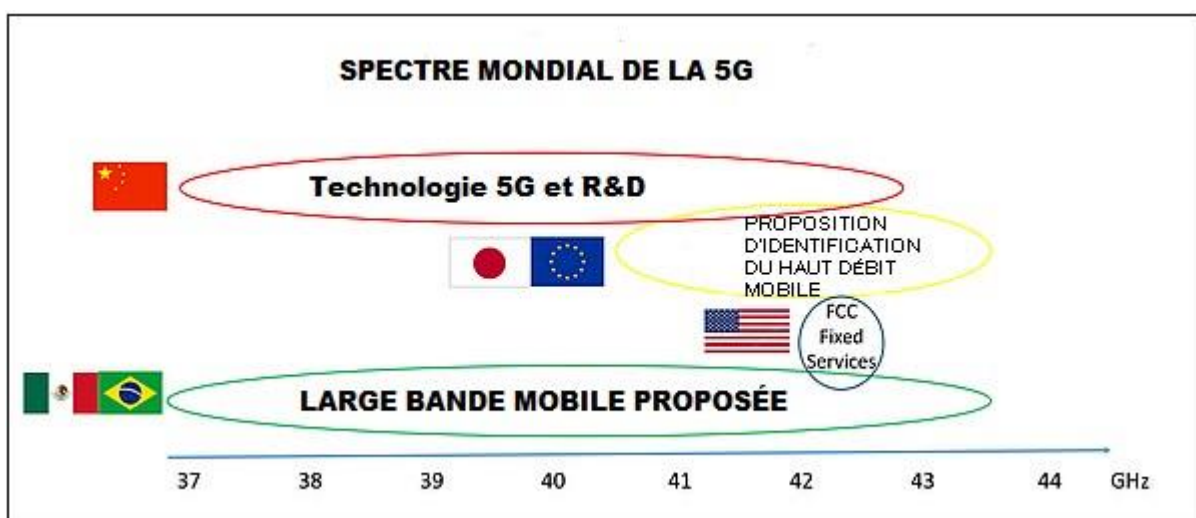


Figure 1-4. Spectre mondial de la 5G

1.4.9 La Commission Fédérale Des Communications (FCC) Mène Des Initiatives Clés En Matière De Spectre Pour Permettre La 5G

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

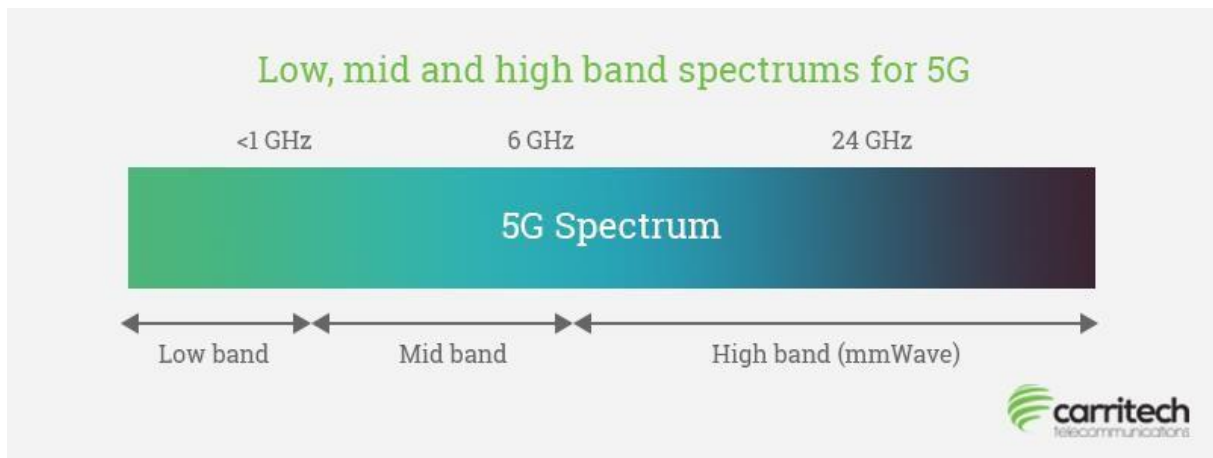


Figure 1-5. Spectre 5G

1.4.10 Bande Passante Basse

Incitation à la diffusion Vente publique :

1. Une partie de la bande de 600 MHz a été vendue aux enchères avec succès, ce qui a généré 19,8 milliards de dollars de bénéfices après la phase d'attribution.
2. 70 MHz de spectre sous licence consistant en 2 canaux différents et 14 MHz supplémentaires pour une utilisation sans licence.
3. Le calendrier de disponibilité du spectre s'aligne sur celui de la 5G

1.4.11 Bande Moyenne

Services radio à large bande pour les résidents

1. Initialisation d'un spectre de 150 MHz dans la bande des 3,5 GHz avec un partage en 3 couches avec les opérateurs historiques, PAL1, GAA2.
2. La FCC a développé des orientations PAL en 2017 pour les rendre appropriées à la 5G.
3. Afin de créer un écosystème basé sur LTE, l'Alliance CBRS a été présentée officiellement.
4. La FCC a notifié une enquête sur les fréquences 3,7-4,2 GHz et 5,9-7,1 GHz[9], [10].

1.4.12 Bande Supérieure

Décision relative à Spectrum Frontiers en 2016 et deuxième décision en 2017

1. Ouverture autour de 11 GHz dans plusieurs bandes d'ondes mm.
2. 70% des bandes récemment libérées sont partagées ou sans licence.
3. Un accord cohérent. La FCC a demandé une observation sur un autre spectre nommé marque pour l'IMT-2020.
4. Envisager d'ajouter 24,25-24,45, 24,75-25,25 GHz, et 42-42,5 GHz [9], [10].

1.4.13 Bande Supérieure : Frontières Du Spectre Régissant Les Bandes D'ondes Millimétriques De La 5G

La clé de l'augmentation des largeurs de bande est le spectre partagé avec et sans licence.

Spectre sous licence	Spectre partagé sans licence
27,5 GHz - 28,35 GHz	37 GHz- 37,6 GHz
37,6 GHz - 38,6 GHz	64 GHz- 71 GHz [9], [10]
38,6 GHz - 40 GHz	

Tableau 1-2. spectre partage avec et sans licence

1.4.14 Le Spectre 5g En Europe

Concentration sur la bande moyenne (3,4 GHz-3,8 GHz) et la bande 26 GHz (24,25-27,5 GHz). Accélérer le déploiement de la 5G dans l'Union Européen (UE), les activités réglementaires sont dirigées par le CSR de la CE, la CEPT et les principaux États membres de l'UE.

- ❖ Les activités de surveillance pour les 3,4-3,8 GHz et les 26 GHz sont menées de manière extrême avec des enchères prévisibles en 2017-2018.
- ❖ L'approche 5G pour le Royaume-Uni a été publiée par le gouvernement en mars 2017.
- ❖ L'Ofcom a prévu de mettre aux enchères un canal de 150 MHz dans les 3,4 GHz-3,6 GHz en 2017-2018. et un canal de 110 MHz dans la bande 3,6 GHz - 3,8 GHz en 2018-2019.

- ❖ Pour une organisation opportune de la 5G, l'Ofcom a introduit une plateforme de travail sur l'accessibilité de la bande 26 GHz. L'accessibilité de la bande 26 GHz.
- ❖ Le gouvernement italien devrait mettre aux enchères les fréquences 700 MHz, 3,6 GHz - 3,8 GHz et 26,5 - 27,5 GHz en 2018.
- ❖ Le gouvernement irlandais a mis aux enchères avec succès 350 MHz de spectre de fréquences pour la communication 5G.
- ❖ Le gouvernement espagnol a lancé un appel d'offres pour la bande 3,6 GHz-3,8 GHz, permettant de répondre aux demandes du marché et aux besoins des opérateurs en 2018.
- ❖ L'Espagne se concentre sur la bande des 26 GHz. Une bande passante d'au moins 1,4 GHz est disponible pour une libération en 2018. D'autres pays, comme l'Autriche, la Belgique et la Suisse, s'organisent pour libérer des fréquences en 2018-2019 [9], [10].

1.5 Les Bases Des Antennes

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

1.5.1 La Fréquence

Au sens normal, la fréquence signifie la fréquence d'apparition d'un événement particulier au cours d'une période donnée. Fondamentalement, la fréquence fait référence au nombre d'occurrences d'un événement dans un temps donné. La définition type est la suivante : "Le nombre de récurrences d'un signal sur une période définie (1seconde) est appelé fréquence. Période de temps définie

(1 seconde), est connu sous le nom de fréquence. Un signal périodique se répète après chaque seconde "T" appelée période de temps. La fréquence d'un signal périodique n'est rien d'autre que l'inverse de la période (T). Les figures 1.6 et 1.7 montrent le diagramme de fréquence. Dans la terminologie de l'ingénierie, la fréquence est utilisée pour identifier le taux d'occurrences oscillatoires et vibratoires, par exemple les ondes radio, le signal audio (son), les vibrations mécaniques et la lumière. L'unité SI (Système international) de fréquence, qui porte le nom du

physicien allemand Heinrich Hertz est le hertz (Hz). Un hertz indique qu'un événement ou un signal se répète une fois par seconde.

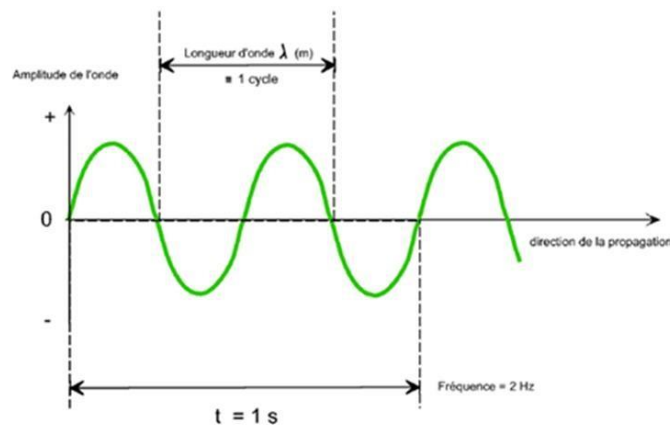


Figure 1-6. Diagramme de fréquence

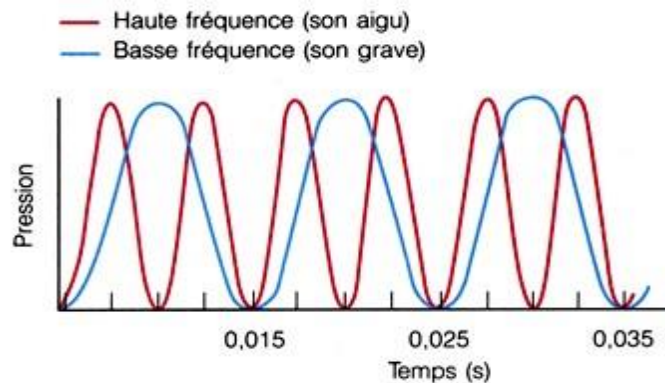


Figure 1-7. Diagramme haute fréquence et basse fréquence

1.5.2 La Bande Passante

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

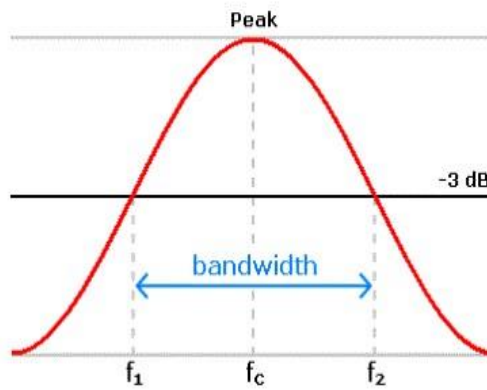


Figure 1-8. Diagramme de bande passante

1.5.3 Impédance D'entrée

L'impédance d'entrée d'une antenne est le rapport entre la tension et le courant aux bornes d'entrée de l'antenne. C'est un paramètre important d'une antenne, qui exprime la résonance de l'antenne. Il y a deux parties de l'impédance d'entrée - réelle et imaginaire. La puissance qui est rayonnée ou absorbée par l'antenne est représentée par la partie réelle de l'impédance d'entrée. La puissance stockée dans le champ proche de l'antenne est représentée par la partie imaginaire de l'impédance d'entrée, connue sous le nom de puissance réfléchie. A antenne résonante est une antenne dont l'impédance d'entrée est réelle et l'impédance imaginaire nulle. L'impédance d'entrée d'une antenne est déterminée par la longueur et la taille de cette antenne. L'impédance est désignée par la lettre Z , dont la partie réelle comprend la résistance de rayonnement R_{rad} de l'antenne et ses pertes ohmiques R_o . Rohmic, et une partie réactive X [10].

1.5.4 Adéquation D'impédance

Selon la définition standard, " La valeur approximative de l'impédance d'un émetteur, lorsqu'elle est égale à la valeur approximative de l'impédance d'un récepteur, ou vice versa, est appelée adaptation d'impédance". Dans les communications sans fil, l'adaptation d'impédance est nécessaire entre l'antenne et les circuits. D'après la théorie du transfert de puissance maximale, lorsque l'impédance de l'antenne, de la ligne de transmission et du circuit s'accordent, un transfert de puissance maximal a lieu entre l'antenne et le récepteur ou l'émetteur. Le processus d'adaptation de l'impédance de l'antenne avec les circuits sur une gamme de fréquences est appelé accord ou adaptation d'antenne. La qualité de l'adaptation est caractérisée par le VSWR, la largeur de bande désignant la plage de fréquences dans laquelle l'impédance de l'antenne est proche de 50 Ohms pour un VSWR donné. Un dispositif résonant est un dispositif qui donne

un meilleur rendement dans une bande étroite de fréquences. Les antennes sont de tels dispositifs résonants dont l'impédance, si elle est adaptée, fournit un meilleur rendement. La nécessité de l'adaptation d'impédance est indiquée ci-dessous.

1. La puissance de la source sera effectivement délivrée à la ligne d'alimentation, si l'impédance de la ligne d'alimentation correspond à l'impédance de la source.

2. La puissance de la ligne d'alimentation sera efficacement délivrée à l'antenne, si l'impédance de l'antenne correspond à celle de la ligne d'alimentation.

3. Pour une antenne de récepteur, l'impédance de sortie de l'antenne doit correspondre à l'impédance d'entrée du circuit d'amplificateur de récepteur.

4. Pour une antenne d'émetteur, l'impédance d'entrée de l'antenne doit correspondre à l'impédance de sortie de l'amplificateur d'émission, ainsi que l'impédance de la ligne de transmission[11].

1.5.5 Directivité Et Gains

La capacité d'une antenne à rayonner de l'énergie dans une direction particulière lors de l'émission, ou de mieux recevoir l'énergie d'une direction particulière lors de la réception est appelée directivité. Le gain est généralement défini comme le rapport entre la puissance produite par l'antenne à partir d'une source en champ lointain sur l'axe du faisceau de l'antenne et la puissance produite par une antenne hypothétique isotrope sans perte, également sensible aux signaux provenant de toutes les directions. Isotrope, qui est également sensible aux signaux provenant de toutes les directions. Il existe une relation entre le gain et la directivité. Mathématiquement, le gain est égal à la multiplication de la directivité et du rendement. La relation entre le gain et la directivité comprend un nouveau paramètre (η) qui est connu comme l'efficacité de l'antenne[12] La figure 1.9. Montre Directivité et rendement

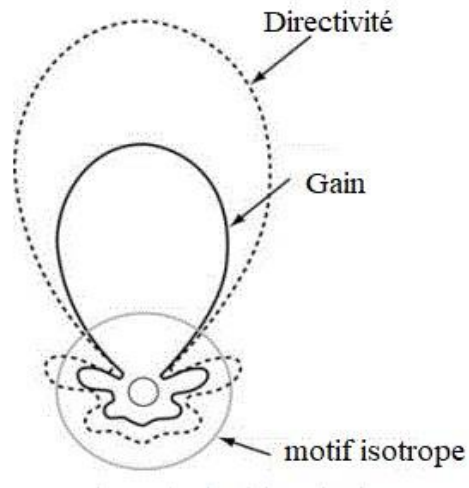


Figure 1-9. Directivité et gain a

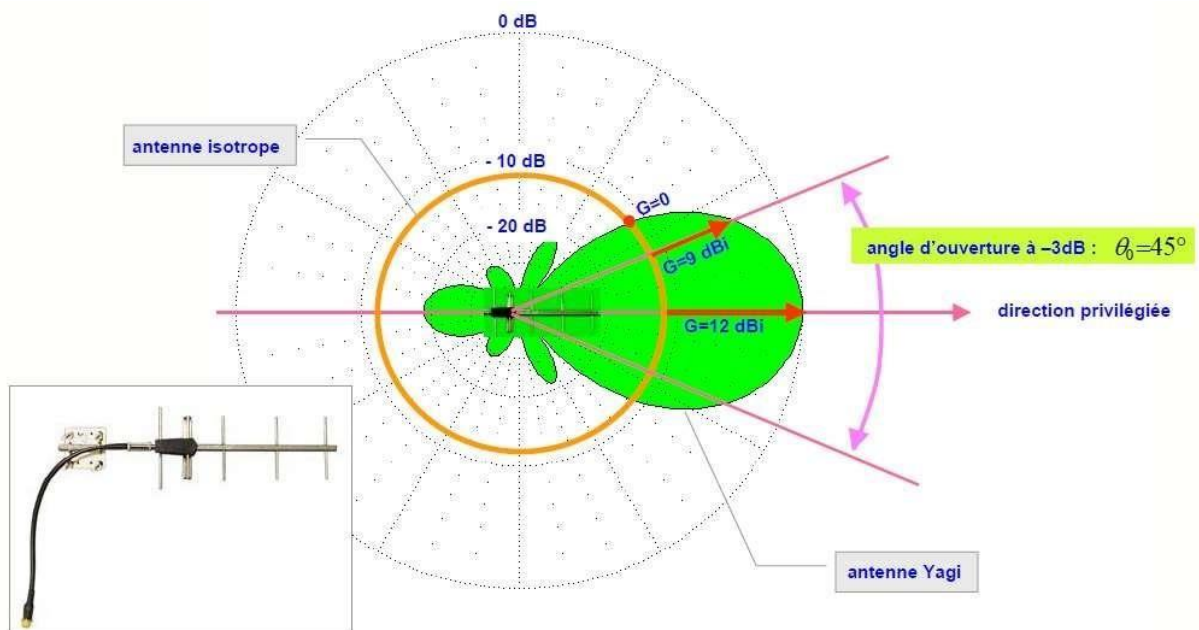


Figure 1-10 .Directivité et gain b

Une antenne est un composant passif, elle ne peut donc pas amplifier le signal. Mais par une disposition particulière des brins rayonnants, elle peut concentrer la puissance **Po émise** dans une direction privilégiée :

- ❖ Une antenne directive a un **gain G positif** par rapport à une antenne isotrope dans la direction privilégiée.
- ❖ Ce gain G est mesuré par rapport à l'antenne isotrope et est exprimé en **dBi**. ● La directivité est caractérisée par l'angle d'ouverture à **-3dB0**

1.5.6 Plan De Rayonnement

Dans le domaine de la conception d'antennes, le terme diagramme de rayonnement (ou diagramme d'antenne ou diagramme de champ lointain) fait référence à la dépendance directionnelle (angulaire) de l'intensité des ondes radioélectriques émises par l'antenne. Le diagramme de rayonnement décrit l'intensité relative du champ rayonné dans diverses directions à partir de l'antenne, à une distance constante. Le diagramme de rayonnement est également un "diagramme de réception", car il décrit également les propriétés de réception de l'antenne. Le diagramme de rayonnement est tridimensionnel, mais il est difficile d'afficher le diagramme de rayonnement tridimensionnel de manière significative. La figure 1.10 montre le diagramme de rayonnement. La mesure d'un diagramme de rayonnement tridimensionnel prend également beaucoup de temps. Souvent, les diagrammes de rayonnement mesurés sont une tranche du diagramme tridimensionnel, ce qui donne un diagramme de rayonnement bidimensionnel qui peut être facilement affiché sur un écran ou une feuille de papier. Ces mesures de diagramme sont présentées dans un format rectangulaire ou polaire [12].

1.5.7 Rapport D'onde Stationnaire De Tension (VSWR)

Le VSWR (Voltage Standing Wave Ratio) est une mesure de l'efficacité avec laquelle la puissance radiofréquence est transmise d'une source d'énergie, à travers une ligne de transmission, à une charge. En d'autres termes, le rapport entre la puissance maximale et la puissance minimale de l'onde peut être mesuré et s'appelle le rapport d'onde stationnaire (SWR). En termes de tension, le rapport entre la tension réfléchie et la tension incidente est appelé VS.

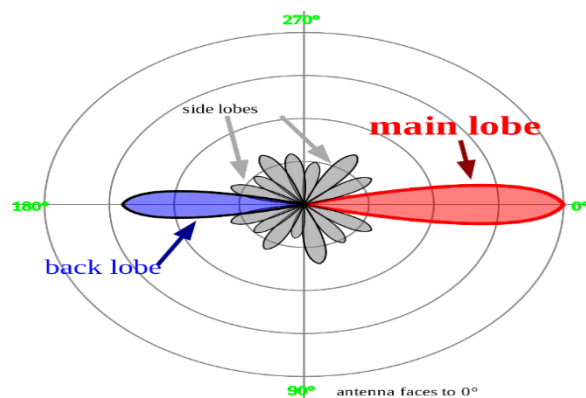


Figure 1-11. Schéma de rayonnement

Tension réfléchie par rapport à la tension incidente est appelé VSWR. Le VSWR est toujours un nombre réel et positif pour l'antenne. Plus le VSWR est petit, plus l'antenne est bien adaptée à la ligne de transmission et plus l'antenne reçoit de puissance. Ligne de transmission et plus la puissance délivrée à l'antenne est importante. Le VSWR minimum est 1. Dans ce cas, aucune

puissance n'est réfléchi par l'antenne, ce qui est le cas idéal [7]. La figure 1.11 montre le VSWR dans la figure

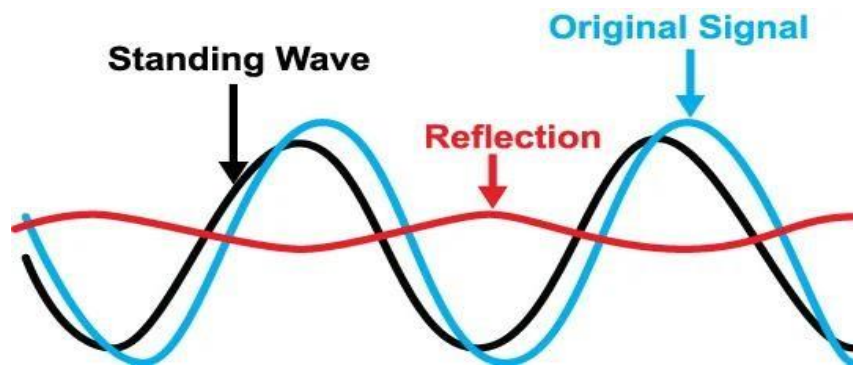


Figure 1-12. VSWR

1.5.8 Perte De Rendement (RL)

La perte de retour d'une antenne est un chiffre qui indique la proportion d'ondes radio arrivant à l'entrée de l'antenne qui sont rejetées par rapport à celles qui sont acceptées. Il est exprimé en décibels (dB) par rapport à un court-circuit (100 % de rejet). L'affaiblissement de retour (RL) est une autre façon d'exprimer l'inadéquation entre l'antenne et la ligne d'alimentation. Il s'agit d'un rapport algorithmique mesuré en dB qui compare la puissance réfléchi par l'antenne à la puissance qui lui est fournie par la ligne de transmission. Le RL est directement lié au VSWR. Dans la pratique, le paramètre le plus souvent cité en ce qui concerne les antennes sont S11. S11 n'est en fait rien d'autre que la perte de retour (RL). Si $S_{11} = 0$ dB, alors rien n'est... 20 rayonné et toutes les puissances sont réfléchies par l'antenne. Si $S_{11} = -6$ dB, cela implique que si une puissance de 3 dB est délivrée à l'antenne, la puissance réfléchi est de -3 dB. Le VSWR acceptable, inférieur ou égal à 2, correspond à un RL ou S11 de -9,5 dB ou moins [12].

1.5.9 La Polarisation

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

Si les amplitudes sont égales, mais que les phases diffèrent de 90 degrés, l'antenne est polarisée circulairement.

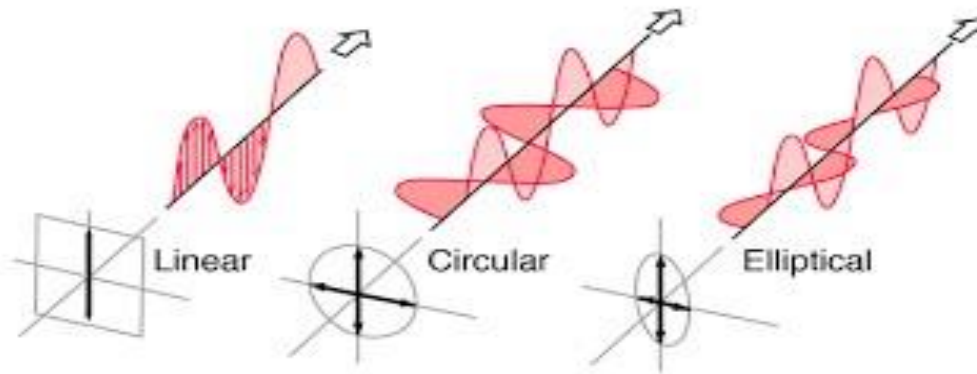


Figure 1-13. Polarisation linéaire, circulaire, elliptique

Pour que deux antennes polarisées linéairement puissent communiquer entre elles, leurs champs électriques projetés doivent être alignés. En revanche, une antenne à polarisation circulaire peut communiquer avec n'importe quelle antenne linéaire, quelle que soit son orientation. Chaque type de polarisation a ses avantages ; alors qu'une antenne circulaire est insensible à l'orientation, une antenne linéaire rayonne une puissance plus élevée car toute la puissance est dirigée dans une seule direction et non être répartie entre les deux composantes. En fonction de l'application, l'antenne d'un lecteur est soit linéaire, soit circulaire. Idéalement, l'antenne de l'étiquette devrait être polarisée circulairement afin de pouvoir être lue dans n'importe quelle orientation [8]. La figure 1.13 présente trois types de polarisation.

1.6 Différents Types D'antennes

Il existe plusieurs types d'antennes selon la géométrie, le gain, la forme du faisceau et la bande passante. On peut les classer comme suite [6] :

- Les formes ou géométries :

Antennes filaires : dipôle, boucle, spirale

Antennes à ouverture : cornet, fente

Antennes imprimées : patch, dipôle imprimé, spirale

- Le gain :

Gain élevé : planaire

Gain moyen : cornet

Gain bas : dipôle, fente, patch

□ La forme de faisceau :

Omnidirectionnelle : dipôle

Faisceau étroit : planaire Faisceau large

: antenne réseau

□ La largeur de bande :

Bande large : spirale

Bande étroite : patch, fente

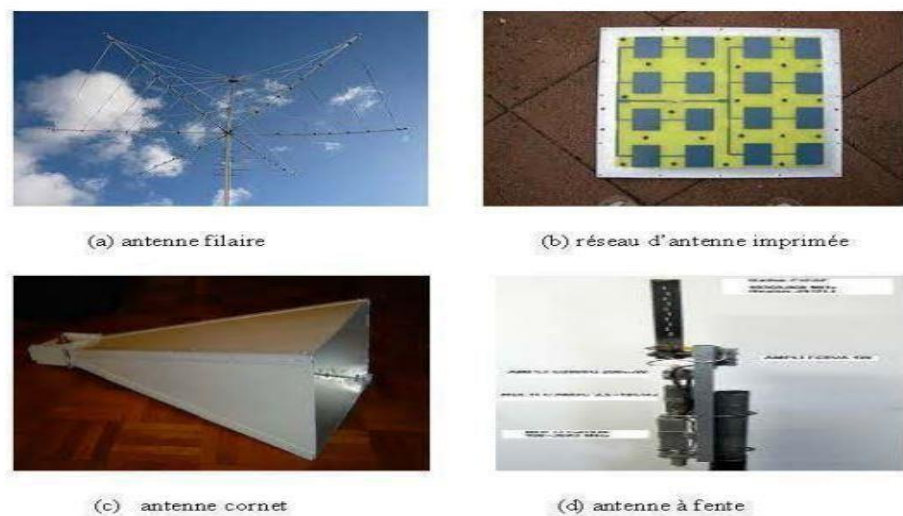


Figure 1-14. Différentes formes d'antennes

1.6.1 Les Antennes Cornets

Une antenne cornet est une antenne de forme cylindrique, conique ou pyramidale employée pour des liaisons directes ou comme antenne source pour éclairer un réflecteur parabolique [7].

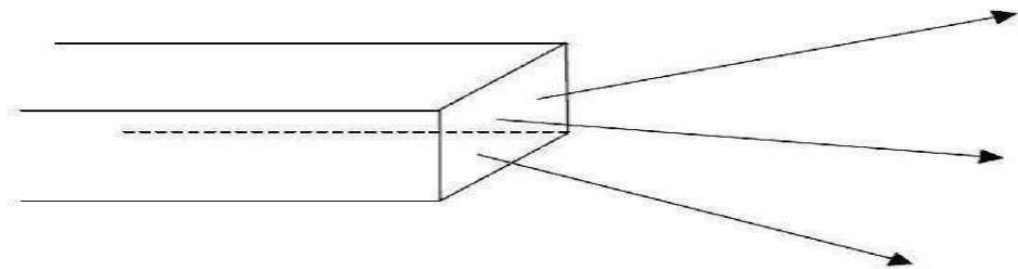


Figure 1-15. Sortie des ondes électromagnétiques d'un guide d'onde

Si l'on veut rayonner des ondes électromagnétiques guidées par un guide d'onde rectangulaire dans l'espace libre, il suffit de laisser l'extrémité du guide d'onde rectangulaire ouverte pour permettre à l'onde de se propager. Le problème qui se pose est qu'une partie de l'énergie transmise est rayonnée, tandis que l'essentiel est réfléchi à l'ouverture du guide d'onde. La raison de ce phénomène est la discontinuité de l'impédance d'onde du guide d'onde et de l'espace libre, entraînant la réflexion de presque toute l'énergie incidente [7].

Pour pallier ce problème, il est nécessaire de prévoir une zone de transition entre le rail et l'espace, tout en augmentant la taille de la première zone. Cette approche rapproche les impédances des deux milieux et la propagation se produit naturellement, comme le montre la figure 1.15 [7].

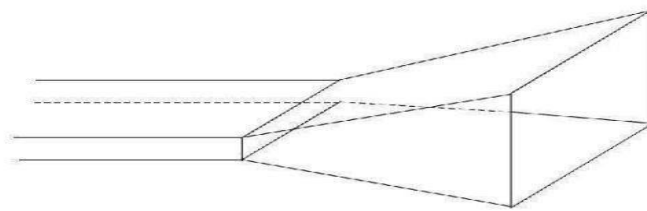


Figure 1-16. Une antenne cornet.

Les antennes cornets sont encore largement utilisées dans le domaine des micro-ondes, notamment dans les bases de mesure, les sources primaires de réflecteurs paraboliques et les applications nécessitant de larges bandes passantes. Les avantages de l'antenne cornet sont la pureté de la polarisation, ce qui lui permet d'être utilisée pour caractériser la polarisation d'autres antennes, une large bande passante et un gain élevé [7]. Malheureusement, par manque de place, ces antennes sont déficientes en taille, notamment en équipements de communication (téléphones cellulaires) et leur poids [7].

1.7 Antenne Micro Ruban (MICROSTRIP)

Une antenne patch microstrip est constituée d'un patch rayonnant sur une face d'un substrat diélectrique, qui comporte un plan de masse de l'autre côté, comme le montre la figure 1.13. Le patch est généralement constitué d'un matériau conducteur tel que le cuivre ou l'or et peut prendre toutes les formes possibles. Le patch rayonnant et les lignes d'alimentation sont généralement photogravés sur le substrat diélectrique.

Les antennes patch microstrip présentent plusieurs avantages bien connus, tels qu'un profil bas, un faible coût, un poids léger, une facilité de fabrication et une conformité. Cependant, l'antenne

microstrip a un faible gain et un faible rendement si elle utilise un substrat normal comme le FR-4. [16].

Afin de simplifier l'analyse et la prédiction des performances, le patch est généralement carré, rectangulaire, circulaire, triangulaire et elliptique ou une autre forme commune. Pour un patch rectangulaire, la longueur (L) du patch est généralement de $0,3333\lambda_0 < L < 0,5\lambda_0$, où λ_0 est la longueur d'onde de l'espace libre. Le patch est sélectionné pour être très fin, de sorte que $t \ll \lambda_0$ (où t est l'épaisseur du patch). La hauteur h du substrat diélectrique est généralement de

$$0,003\lambda_0 \leq h \leq 0,05\lambda_0.$$

La constante diélectrique du substrat (ϵ_r) est généralement comprise entre

$$2,2 \leq \epsilon_r \leq 12.$$

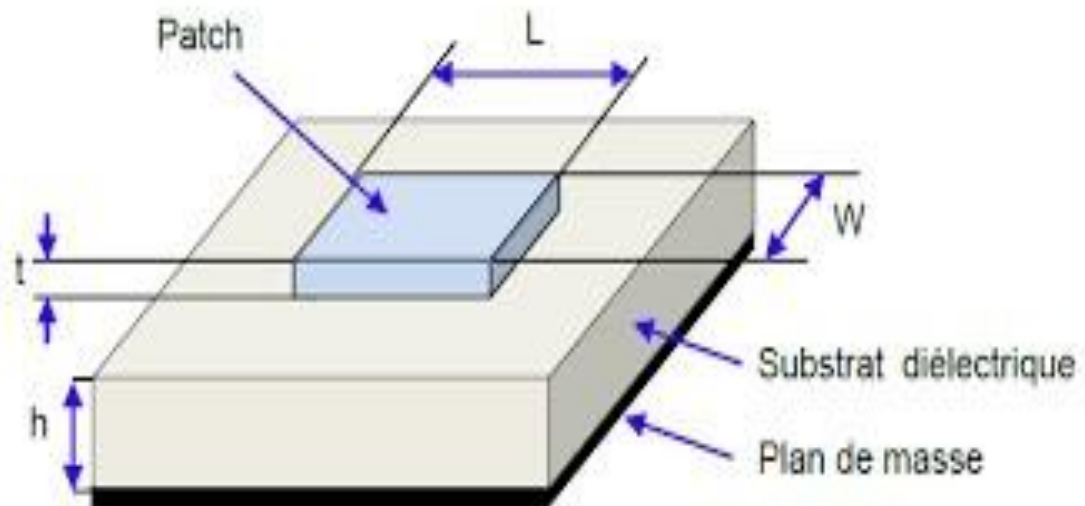


Figure 1-17. Géométrie d'une antenne micro ruban de forme arbitraire.

Les antennes patch microbandes rayonnent principalement à cause des champs de frange entre le bord du patch et le plan de masse. Pour une bonne performance de l'antenne, un substrat diélectrique épais ayant une faible constante diélectrique est souhaitable car il offre un meilleur rendement, une plus grande bande passante et un meilleur rayonnement. Cependant, une telle configuration entraîne une plus grande taille de l'antenne. Afin de concevoir une antenne patch micro ruban compacte, des constantes diélectriques plus élevées doivent être utilisées. ce qui est moins efficace et entraîne une bande passante plus étroite [16].

1.7.1 Techniques D'alimentation Des Antennes Micro Ruban

Les différentes techniques d'alimentation des antennes micro ruban sont présentées ci-dessous :

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

1.7.2 Alimentation Des Lignes Micro Ruban

Dans le premier cas, une ligne micro ruban est directement connectée à l'élément rayonnant comme le montre la figure 18-a, le point de jonction peut être sur l'axe de symétrie du patch ou complètement décalé pour permettre une meilleure adaptation d'impédance. Ce type d'alimentation est facile à mettre en œuvre et à modéliser, mais peut engendrer un rayonnement parasite qui peut devenir considérable et une bande passante typiquement entre 2 et 5%.

1.7.3 Alimentation Par Sonde Coaxiale

L'alimentation par sonde coaxiale est réalisée par un contact direct de l'élément rayonnant au conducteur central d'une ligne coaxiale, tandis que son conducteur externe est relié au plan de masse Figure 18-b. L'adaptation d'impédance est réalisable en déplaçant le point d'alimentation sur le patch. L'inconvénient de ce type d'alimentation réside dans la bande passante étroite et la difficulté de modélisation surtout pour des substrats électriquement épais.

1.7.4 Alimentation Par Couplage Par Fente

L'alimentation par ligne micro ruban ou par ligne coaxiale présentent une asymétrie qui génère des modes d'ordres supérieurs produisant un rayonnement de polarisation croisée, pour y remédier à cet état de fait l'alimentation par fente a été introduite. Un couplage électromagnétique est introduit à travers une petite fente réalisée dans le plan de masse qui sépare deux substrats l'un portant l'élément rayonnant et l'autre la ligne micro ruban comme le montre la figure 18-c. Cette configuration permet une optimisation indépendante entre la ligne d'alimentation et le patch, facile à modéliser et présente un rayonnement parasite modéré.

Cependant, elle est la plus difficile à mettre en œuvre et présente une bande passante étroite.

1.7.5 Alimentation Par Couplage De Proximité

La meilleure bande passante pouvant atteindre 13% est réalisable en utilisant l'alimentation par couplage de proximité illustrée par la figure I-7-d. L'avantage de cette technique d'alimentation réside dans l'affaiblissement du rayonnement parasite et la facilité du couplage, ce dernier peut être optimisé par l'ajustement des dimensions de la ligne. Cependant elle est très difficile à mettre en œuvre[13].

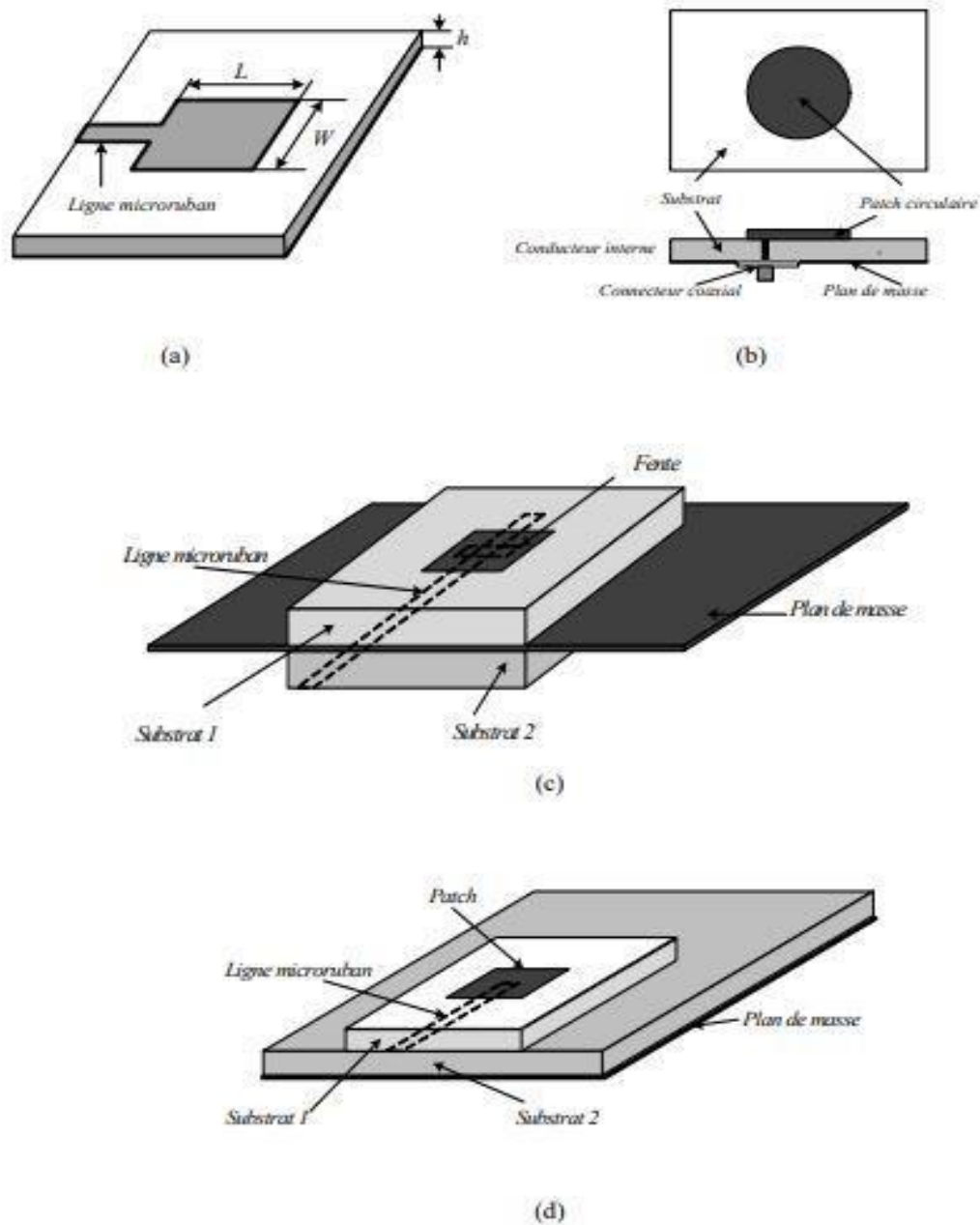


Figure 1-18. Techniques d'alimentation, a) Par ligne micro ruban, b) Par ligne coaxiale, c) Par couplage par fente, d) Par couplage par proximité.

1.7.6 Comparaison Entre Les Differentes Techniques D'alimentation

Caractéristiques	Alimentation par Ligne micro ruban	Alimentation Coaxiale	Alimentation couplée par Proximité	Alimentation couplée par Ouverture
Rayonnement parasite de l'alimentation	Plus	Plus	Minimum	Moins
Fiabilité	Meilleur	Pauvres A Cause De Soudure	Bon	Bon
Facilité de Fabrication	Facile	Soudure Et Forage Requis	Alignement Requis	Alignement Requis
Adaptation d'Impédance	Facile	Facile	Facile	Facile
Bande passante (réalisé avec adaptation d'impédance)	2-5%	2-5%	13%	2-5%

Tableau 1-3. Comparaison entre les différentes techniques d'alimentation

1.7.7 Différentes Méthodes D'alimentation

Différentes méthodes d'alimentation d'antenne patch peuvent être divisées en deux catégories, l'alimentation par contact (via des sondes ou des lignes micro ruban) et l'alimentation de proximité (couplage électromagnétique via des fils ou des fentes). Les techniques utilisées pouvant modifier sensiblement le fonctionnement de l'antenne, les avantages et inconvénients des principales méthodes de base rencontrées dans la littérature sont présentés dans le tableau ci-dessous[14].

	Avantages	Inconvénients
Sonde Coaxial	<ul style="list-style-type: none"> - Pas des pertes par rayonnement de ligne. - Sélection possible d'un mode privilégié. - Obtention de l'impédance d'entrée par positionnement de la sonde - Prédiction aisée de l'impédance d'entrée pour des substrats de faible hauteur - Technique de perçage simple jusqu' à 10Ghz 	<ul style="list-style-type: none"> - Rayonnement parasite de la sonde de type monopolaire. - Partie selfique ramenée par l'âme du connecteur à prendre en compte. - Technique de perçage et de soudure plus délicate en millimétrique. - Rapidement cher et compliqué industriellement pour exciter chaque élément d'un réseau à forte directivité.
Ligne microstrip	<ul style="list-style-type: none"> - Procédé technologique plus simple par gravure sur la même face de l'antenne et du circuit d'alimentation. - Adaptation de l'aérien possible par contact pénétrant. 	<ul style="list-style-type: none"> - Rayonnement parasite de la discontinuité ligne aérienne. - Rayonnement parasite possible du circuit de distribution en millimétrique - Structure figée après gravure
Ligne microstrip en CO	<ul style="list-style-type: none"> - Procédé technologique plus simple par gravure sur la même face de l'antenne et du circuit d'alimentation 	<ul style="list-style-type: none"> - Rayonnement parasite possible du circuit de distribution en millimétrique - Structure figée après gravure - Paramétrage du positionnement relatif de la ligne nécessaire pour adapter l'antenne
L M en Sandwich	<ul style="list-style-type: none"> - Dessin du circuit d'alimentation modifiable par rapport aux aériens - Bande passante plus large par augmentation de la hauteur ($h_1+h_2>h_1$) 	<ul style="list-style-type: none"> - Deux couches de substrat requises. - Difficulté pour l'intégration de dispositifs actifs et pour la dissipation de chaleur
Ligne à fente	<ul style="list-style-type: none"> - Procédé technologique simple. - facilités pour intégrer des dispositifs actifs et dissiper la chaleur résultante 	<ul style="list-style-type: none"> - Rayonnement arrière parasite possible de la fente - Transition fente-ligne de transmission
Guide d'onde Coplanaire	<ul style="list-style-type: none"> - Mêmes avantages que le cas de la ligne à fente. - Faible rayonnement arrière - Transitions simples pour l'intégration des dispositifs actifs et de circuit MMIC. 	<ul style="list-style-type: none"> - Génération de modes de propagation parasites sur les guides d'onde coplanaires.
Couplage par fente	<ul style="list-style-type: none"> - Réalisation du circuit de distribution et de l'aérien indépendante. - Séparation électromagnétique des deux couches. - Possibilité d'élargir la bande en associant la résonance de l'élément 	<ul style="list-style-type: none"> - Technologie plus coûteuse et complexe (positionnement des deux couches, quatre faces de métallisation) - Intégration sur un support mécanique nécessitant des précautions - Rayonnement arrière parasite de la fente lorsque celle-ci résonne au voisinage de l'élément.
Couplage par fente d'une ligne encastrée	<ul style="list-style-type: none"> - Même avantages que le cas du couplage par fente - Rayonnement arrière nul 	<ul style="list-style-type: none"> - Même avantages que le cas du couplage par fente - Rayonnement arrière nul

Tableau 1-4. Avantages et inconvénients des méthodes d'alimentation

1.8 Matériaux Pour La Télécommunication

1.8.1 Généralité Sur Le Magnétisme

Le moment magnétique d'un atome résulte de la contribution de ses couches électroniques incomplètes. La contribution des électrons explique pratiquement toutes les propriétés magnétiques de la matière, tous simplement parce que l'électron est une charge électrique en mouvement, et toute charge électrique en mouvement produit un champ magnétique. L'électron est principalement caractérisé par deux mouvements, un mouvement orbital autour du noyau, et un mouvement de spin qu'on peut assimiler à la rotation du spin autour de lui-même. Ceci donne lieu à un moment orbital (μ_L) et à un moment de spin (μ_s). Le moment magnétique total d'un matériau est la somme vectorielle de tous ses moments magnétiques atomique. Très peu d'éléments sont des aimant permanent, à l'état solide est à température ambiante (ex : fer, cobalt, nickel ...). Les matériaux peuvent être classés de point de vue magnétique selon leurs moments magnétiques, et les interactions magnétiques présentes à l'intérieur de ces derniers[15].

1.8.2 Classes De Matériaux Magnétiques

1.8.2.1 Diamagnétisme

Le diamagnétisme résulte d'un comportement non coopératif des électrons lorsqu'ils sont exposés à un champ magnétique externe, ces substances diamagnétiques sont composées d'atomes dont toutes les couches électroniques sont remplies, et tous les électrons sont appariés. Cependant, sous effet d'un champ magnétique externe le matériau diamagnétique présente une aimantation induite opposé à la direction du champ magnétique. Ces matériaux sont caractérisés par une aimantation nulle en absence de champ, et des valeurs de susceptibilité magnétique comprise entre 10^{-5} et 10^{-6} (**figure 1.19**).

1.8.2.2 Paramagnétisme

Contrairement aux matériaux diamagnétiques, les atomes dans les matériaux paramagnétiques ont des électrons non appariés dans leurs couches électroniques, ce qui signifie la présence de moment magnétique. Néanmoins, l'absence d'interaction donne lieu à un désordre entre les moments magnétiques et l'aimantation s'annule. Sous l'effet d'un champ magnétique, les moments atomiques dans le matériau paramagnétique s'alignent dans la direction du champ, ce qui conduit à une aimantation positive (**figure 1.19**)

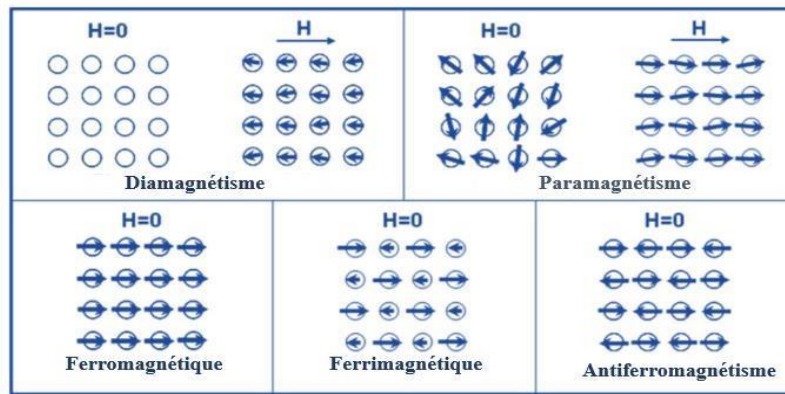


Figure 1-19. Les différents types de comportements magnétiques

1.8.2.3 Ferromagnétique

Dans ces matériaux les moments magnétiques atomiques présentent une forte interaction qui donne naissance à un alignement parallèle. Cet alignement conduit à une forte aimantation spontanée (en absence du champ magnétique).

Cette classe de matériaux est caractérisée par la température de Curie, c'est la température à laquelle le matériau perd son aimantation spontanée (figure 1.19). Au-dessus de cette température le matériau est dans l'état désordonné (paramagnétique) sous l'effet de l'agitation thermique. Cette transition de phase est réversible, c'est-à-dire que le matériau retrouve ses propriétés ferromagnétiques quand sa température redescend en dessous de la température de Curie.

1.8.2.4 Antiferromagnétisme

Ces matériaux sont généralement constitués de deux réseaux magnétiques ou les moments magnétiques sont couplés antiparallèlement. Les matériaux antiferromagnétiques ne présentent pas d'aimantation macroscopique en raison de la compensation des moments entre les deux réseaux. **La figure 1.19** illustre le comportement particulier de la susceptibilité des matériaux antiferromagnétiques au-dessous de la température critique appelé température de Néel.

1.8.2.5 Ferrimagnétique

Comme dans les antiferromagnétiques, les matériaux ferrimagnétiques sont constitués de deux réseaux magnétiques dont les moments magnétiques sont couplés antiparallèlement. Mais dans ces matériaux les deux sous-réseaux ne sont pas égaux, et le comportement magnétique se

traduit par une aimantation spontanée. Les matériaux ferrimagnétiques présentent une augmentation rapide de $1/\chi$ au voisinage de la température de Curie (**figure 1.19**)

1.9 Généralité Sur Les Ferrites

1.9.1 Propriété Structurale Des Ferrites Spinelles

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 [16].

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 $M_8Fe_{16}O_{32}$). 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 entourés de six ions comme le montre **la figure 1.20**. La maille primitive (**figure 1.20**) du réseau contient huit cubes d'arrêt $a/2$ et possède ainsi 32 sites octaédriques dont 16 sont occupés et 64 sites tétraédriques dont 8 seulement sont occupés.

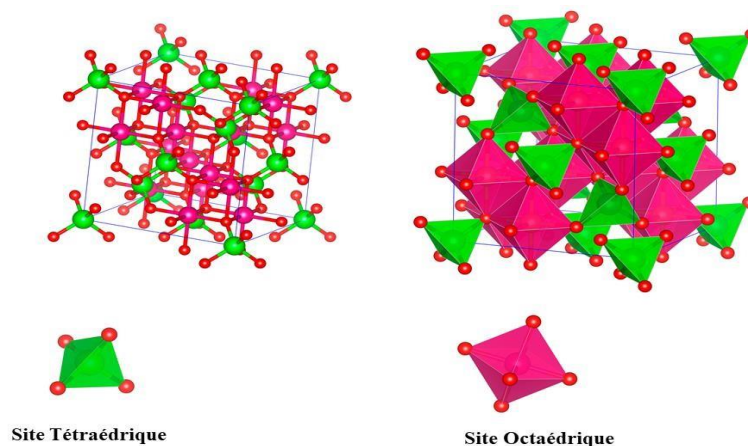


Figure 1-20. Représentation de la structure spinelle

Pour bien illustrer la structure, on divise la maille de paramètre a en 8 cubes, d'arêtes $a/2$, appelés octants comme le montre **la figure 1.20**. 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 le mail cubique deux sous réseaux cubiques à face centrées d'arête a traduits 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 $\frac{a}{4}$.

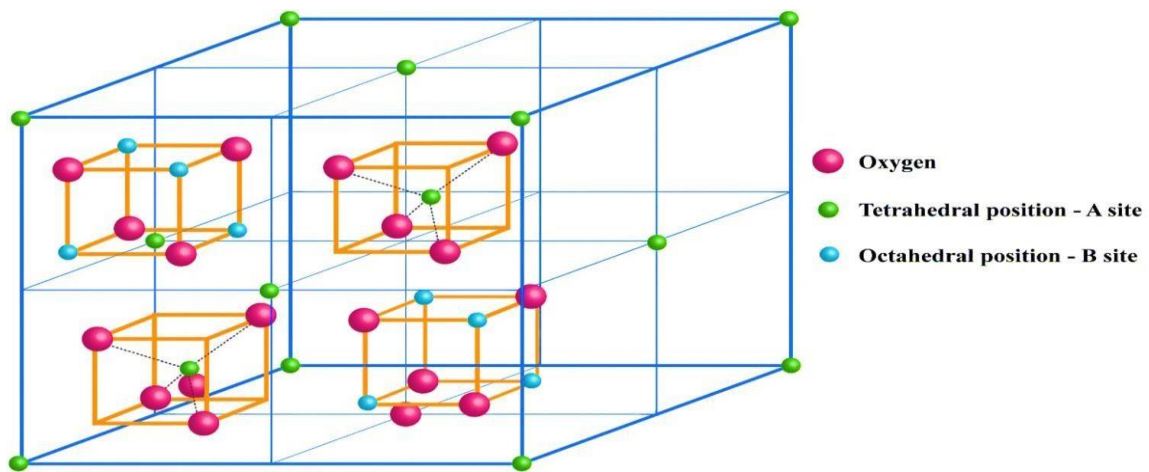


Figure 1-21. Représentation de deux cubes adjacents

L'ensemble de la structure peut être décrite aussi par un enchaînement de polyèdres (**Figure 1.20**). 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 1.22**.

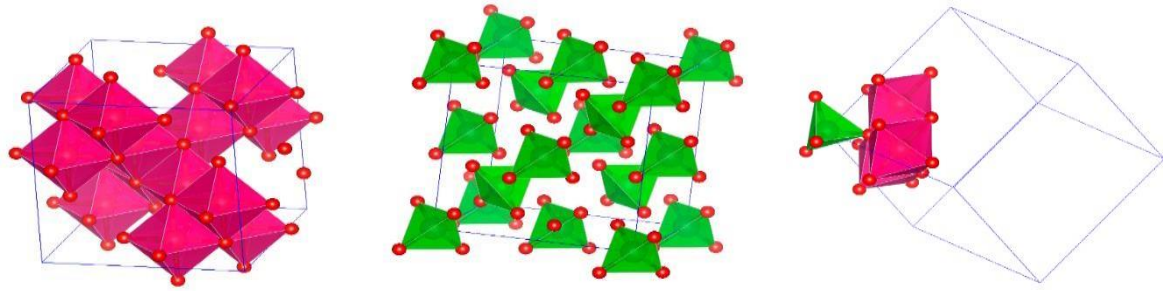


Figure 1-22. Représentations de la structure spinelle par polyèdres

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 $3m$.

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

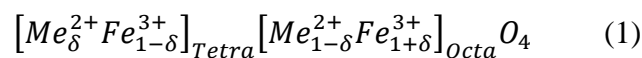
Tableau 1-5. Les distances interatomiques

Les distances interatomiques sont données en fonction du paramètre de maille **a** et du paramètre **u** comme indique dans le **Tableau 1.5**.

1.9.1.1 Les 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) [17].

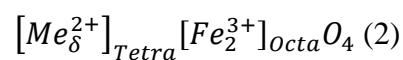
La formule générique pour des ferrites de structures spinelles est :



Avec δ est le degré d'inversion.

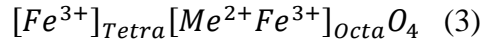
1.9.1.2 Les Ferrites De Spinelles Normales

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 ($ZnFe_2O_4$)



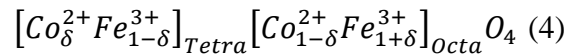
1.9.1.3 Les Ferrites De Spinelles D'inverses

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 $NiFe_2O_4$.



1.9.1.4 Les 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 [18], [19].

La méthode la plus utilise dans la littérature est la méthode de diffraction des rayons X (méthode de Bertaut) [20]. 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 :

$$\frac{I_{hkl}^{Obs}}{I_{h'k'l'}^{Obs}} \sim \frac{I_{hkl}^{Calc}}{I_{h'k'l'}^{Calc}} \quad (5)$$

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 :

$$I_{hkl} = |F|_{hkl}^2 PL_p \quad (6)$$

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 :

$$L_p = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin^2(\theta)\cos(\theta)} \quad (7)$$

Un programme informatique peut utiliser pour calculer théoriquement les rapports d'intensité en utilisant l'équation (6) 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 [21]–[23].

- **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.

- **La configuration électronique :**

Il est observé que les ions ayant la couche d totalement remplies ont souvent tendance à former une orbite hybride sp^3 et à occuper les sites tétraédriques (A) dans a structure spinelle (par exemple Zn^{2+} , Ge^{4+}), où comme les ions avec configuration électronique d^3 et s^8 ont tendance à former une orbite hybride $d^3 sp^3$ et à occuper les sites octaédriques dans la structure spinelle (par exemple Cr^{3+} et Ni^{2+}).

- **L'énergie 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 [24], 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 :

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

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

$$r_A = \delta r_{Me^{2+}} + (1 - \delta)r_{Fe^{3+}} \quad (9)$$

$$r_B = \frac{1}{2}((1 - \delta)r_{Me^{2+}} + (1 + \delta)r_{Fe^{3+}}) \quad (10)$$

1.10 Propriétés Physiques Des Ferrites Spinelles

1.10.1 Propriétés Optiques

Les spinelles sont des matériaux transparents à la fois dans le domaine du visible et du moyen infrarouge (0.2 – 6 μm), En plus d'être optiquement isotropes ils ont un indice de réfraction se situant entre 1,712 et 1,736 alors que, les Gahnites possèdent un indice de réfraction plus élevé proche de 1,780. Les spinelles sont allochromatiques, c'est-à-dire colorés par des ions métalliques (éléments de transition), en petites quantités, qui vont faire varier la couleur suivant leur concentration dans le spinelle.

Cr^{3+} (en coordination octaédrique) : rouge, rose ;

Fe^{3+} (en coordination octaédrique) : vert ;

Fe²⁺ (en coordination tétraédrique) : bleu, violet

1.10.2 Propriétés Electroniques

La conduction électronique des spinelles est réalisée par le mécanisme de sauts d'électrons entre les cations occupant des sites cristallographiques équivalents. Ainsi du point de vue distance entre les sites, les transferts électroniques se font principalement entre les cations situés dans les sites octaédriques. En effet, la distance séparant deux sites octaédriques est plus faible que celle séparant deux sites tétraédriques ou deux sites de nature différente.

1.10.3 Propriétés Magnétiques

Dans les spinelles, le ferrimagnétisme peut être observé en dessous d'une température critique si les sites Td et Oh sont occupés par des cations métalliques possédant un moment magnétique. Les propriétés magnétiques de ces matériaux dépendent du type de cation et de leur répartition parmi les sites.

Le ferrimagnétisme dans les ferrites, a été largement abordé dans les études de Néel dans le cadre de la théorie développée par L. Néel, le ferrimagnétisme des spinelles est essentiellement dû à des interactions spin-spin entre les ions métalliques des sites Oh et les ions des sites Td (interactions AB). Les interactions AA ou BB sont négligeables par rapport aux interactions AB, Ainsi à 0 K, les moments des cations dans les sites (A) et (B) sont antiparallèles.

1.10.4 PROPRIETES OPTOELECTRONIQUES

Les propriétés optoélectroniques des oxydes de type spinelle (OMT), comme la plupart des oxydes de métaux de transition, sont directement reliées à leurs structures de bandes. De manière générale, la bande de valence (BV) est constituée d'orbitales d'oxygène pleines (orbitales 2p⁶) alors que la bande de conduction (BC) est constituée principalement d'orbitales du cation 3d vides, suivant la valeur de la bande interdite

1.11 Miniaturisation D'antennes Par Des Nanomatériaux Des Ferrites

Les moyens mis en œuvre pour arriver à la miniaturisation et d'agilité des antennes reposent sur le développement de Matériaux Magnéto-Diélectriques à partir de la synthèse de nanoparticule fonctionnels innovants, pour l'électromagnétisme, ayant la particularité d'être accordables.

Il est bien connu que la miniaturisation des antennes est une histoire de compromis entre la taille et les performances de l'antenne associées au gain, l'efficacité du rayonnement et la bande

passante. Plusieurs techniques ont été utilisées pour réduire la taille physique des antennes[25]. Ces techniques de miniaturisation ont été classées en deux groupes. La première catégorie modifie la topologie de l'élément rayonnant [26], comme l'augmentation de la longueur électrique du trajet de courant. Ces techniques sont faciles à fabriquer et abordables pour les applications industrielles. Cependant, elles ont certains inconvénients, telles que la détérioration du diagramme de rayonnement de l'antenne due au changement de géométrie de l'élément rayonnant [27]. En général, ces techniques réduisent la largeur de la bande passante de l'antenne à cause de la nouvelle résonance créée le long du nouveau trajet prolongé du courant.

Dans la deuxième catégorie, plusieurs recherches ont concentré sur l'optimisation du substrat utilisé avec l'antenne au lieu de sa géométrie [28]. Les matériaux diélectriques à permittivité élevée sont fréquemment utilisés comme substrat pour miniaturiser l'antenne en ralentissant l'onde confinée à l'intérieur du substrat[29]. Cependant, ce confinement des ondes provoque une augmentation du facteur de qualité (bande passante étroite), et une réduction de l'efficacité de rayonnement causée par une concentration d'énergie élevée autour d'une région de haute permittivité dans le cas d'une antenne imprimée (patch) ceci conduira à augmenter l'impédance du bord du patch, créant ainsi des difficultés d'adaptation d'impédance d'entrée de l'antenne[29]. Par conséquent, l'utilisation de matériaux diélectriques à permittivité élevée est souvent limitée aux antennes fonctionnant sur une bande de fréquence étroite (GPS et Bluetooth). Les faiblesses des matériaux diélectriques à permittivité élevée peuvent être surmontées en utilisant des matériaux magnéto-diélectriques (les ferrites) qui permettent de miniaturiser la taille d'antenne avec des performances améliorées en comparant avec les matériaux diélectriques.

Récemment, des études sur la miniaturisation des antennes à l'aide de matériaux magnétodiélectriques ont attiré beaucoup d'attention de la part des chercheurs en micro-ondes, car ils présentent à la fois des propriétés magnétiques et diélectriques. Les ferrites sont bien étudiées en raison de leurs très bonnes propriétés magnétiques, associées à des résistivités électriques élevées, sur une large gamme de fréquences. Les propriétés électriques et magnétiques des ferrites dépendent de nombreux facteurs tels que la composition du matériau de base, la méthode de traitement, les dopants ou les additifs utilisés, le profil de frittage, la densité frittée, la taille des grains, la distribution, etc.7-9. Dans cette optique, les matériaux magnéto diélectriques, qui présentent à la fois des propriétés diélectriques et magnétiques, ont été largement utilisés pour la miniaturisation, l'amélioration de la bande passante et la reconfigurable des antennes. En particulier, les matériaux ferrimagnétiques (ferrites) ont été étudiés Dans [30], il est montré que la taille de l'antenne peut être considérablement réduite en utilisant la ferrite LiTiMg ou LiTiZn comme substrat de l'antenne. Selon[31], les substrats de

ferrite Mg-Cd sont également des candidats potentiels pour les antennes miniaturisées. De plus, les ferrites ont suscité une attention particulière en raison du comportement anisotrope qu'elles présentent sous l'application d'un champ magnétique. Plusieurs travaux ont utilisé les ferrites dans la conception d'antennes et ont étudié l'effet du champ de polarisation magnétique externe sur les caractéristiques de fonctionnement et de rayonnement de l'antenne [32].

Chapitre 2 : Méthodes De Synthèse Et Techniques De Caractérisation

2.1 Introduction

Dans le cadre de cette thèse, la méthode de synthèse de coprécipitation est utilisée pour élaborer différentes nanoparticules des ferrites. Les détails de cette méthode de synthèse et les principes impliqués seront décrits en détail dans la section 2.2 de ce chapitre.

Les sections de 2.3 à 2.5 détailleront les différentes techniques utilisées pour la caractérisation structurale, morphologique et magnétique des différentes nanoparticules élaborées 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 morphologie et la composition élémentaire des matériaux ont été étudiées à l'aide de la microscopie électronique à balayage couplé avec EDS. Les propriétés magnétiques ont également été étudiées à l'aide de MPMS.

2.2 Synthèse Des Nanoparticules Des Ferrites

2.2.1 Méthode De Coprécipitation

2.2.1.1 Principe

La Co-précipitation¹ 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, etc.), 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 distillée 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, afin d'obtenir des nanoparticules d'oxydes métalliques, après le refroidissement. Le schéma en dessous illustre le montage expérimental de la Coprécipitation

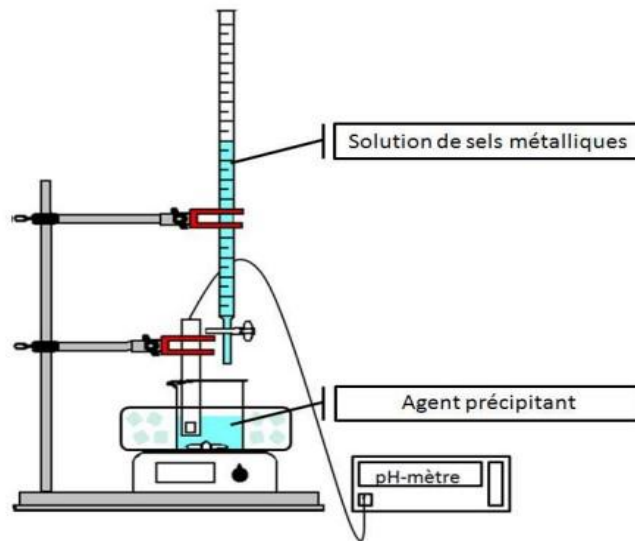


Figure 2-1. Montage expérimental de la Coprécipitation

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 :

- ❖ Grande facilité de mise en œuvre.
- ❖ Faible coût de production.
- ❖ Rendement élevé de poudre avec des tailles de grains nanométriques [4].
- ❖ 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 [5].

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).

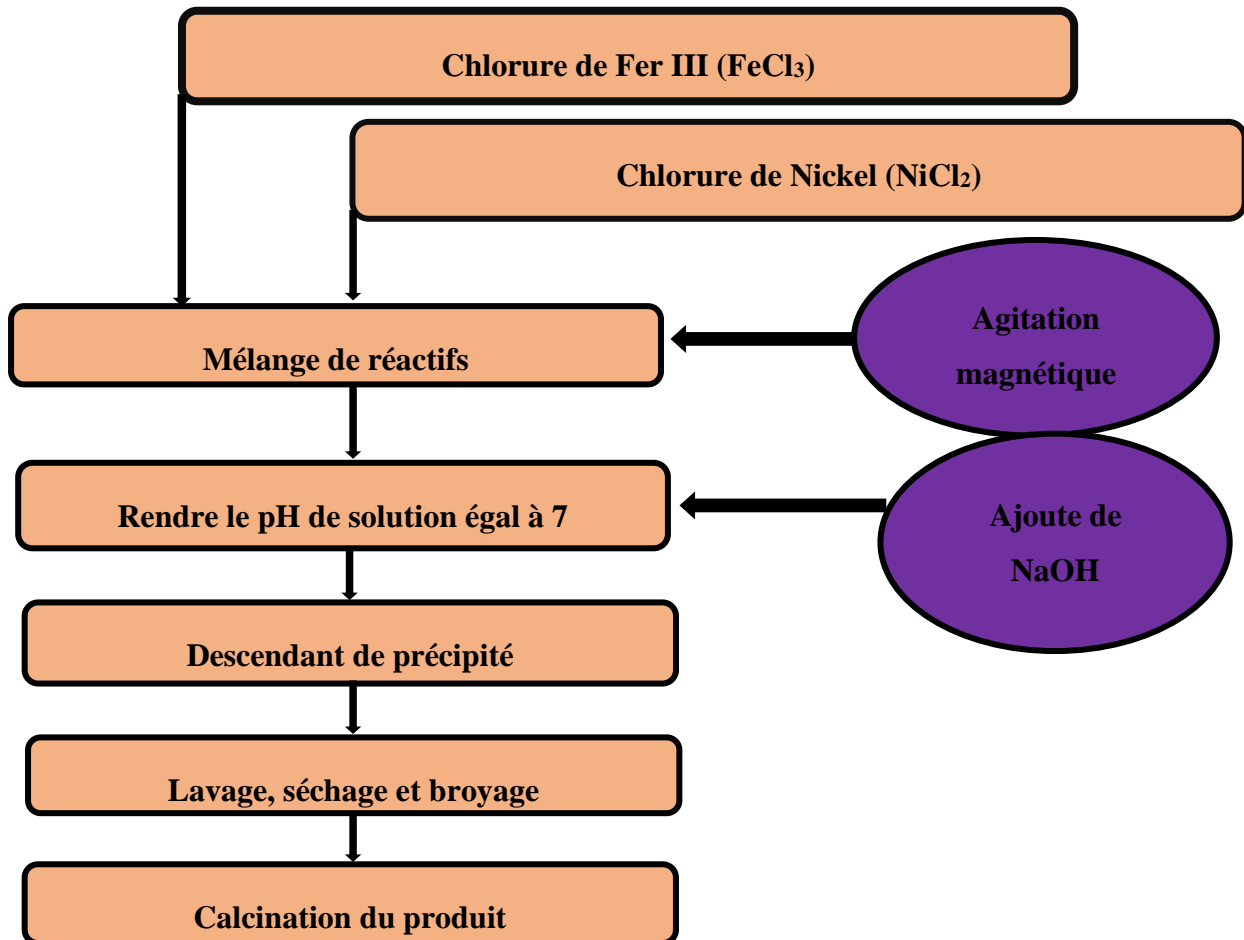


Figure 2-2. Schéma du protocole de synthèse de ferrite par la voie co-précipitation

2.2.2 Diffraction Des Rayon-X

Après leurs élaborations, 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...) [93].

2.2.2.1 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 (2-4).

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 (Equation 2-1) : $2 d \sin \theta = n \lambda$ (2 - 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

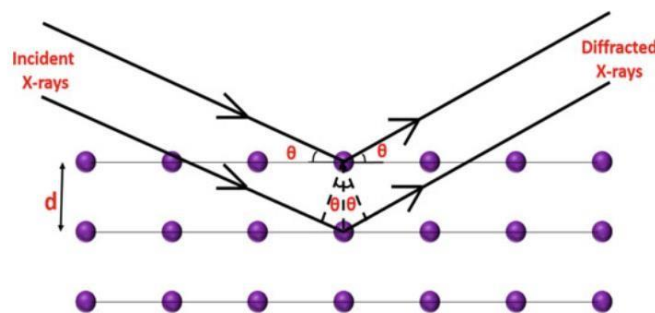


Figure 2-3. Condition de Bragg. Schéma de réflexion d'une famille de plans réticulaires

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 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

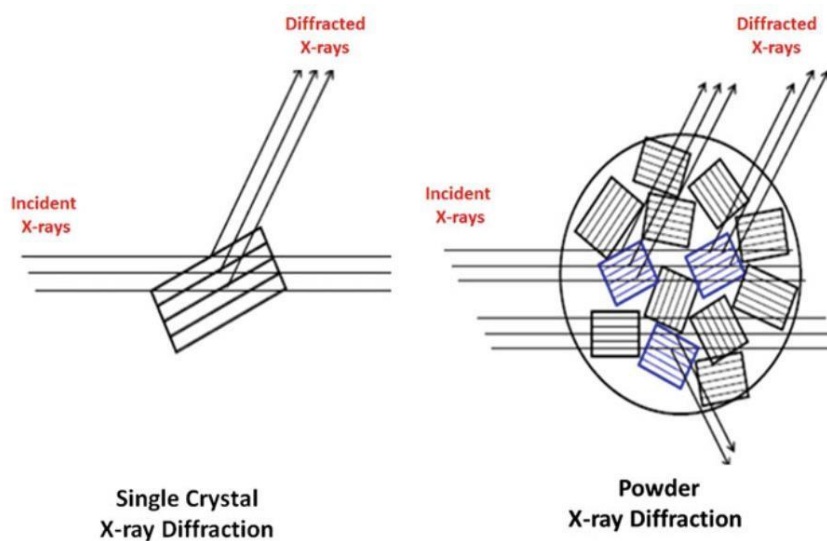


Figure 2-4. Diffraction des rayons X à partir d'un échantillon monocristal et d'un échantillon en poudre

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 la Figure 2.5.

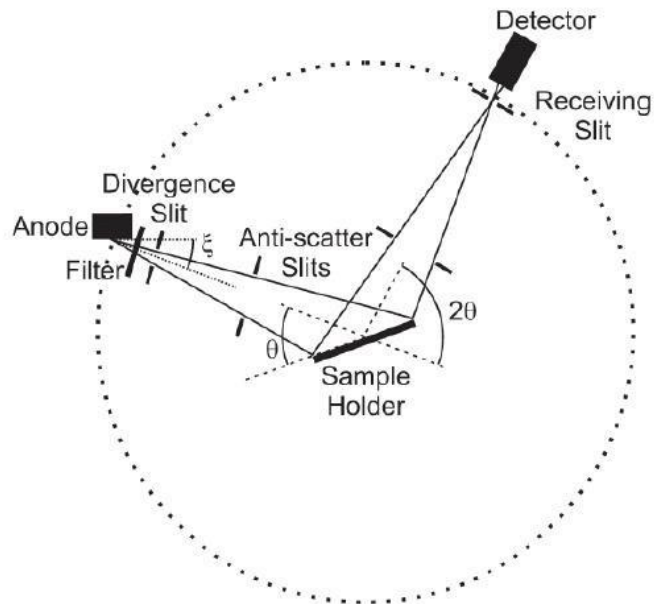


Figure 2-5. Représentation schématique du diffractomètre en géométrie Bragg-Brentano utilisé dans les diffractomètres en poudre conventionnelle

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 et 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.

2.2.2.2 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) Fig. (2.6). Le faisceau des rayons X émit correspond à la raie K_{α} du cuivre ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$). Les tubes sont alimentés par une tension de 45 kV et un courant de 40 mA. Le logiciel Highscore-plus est utilisé pour l'analyse des diagrammes de diffraction.



Figure 2-6. Diffractomètre Philips X'Pert Pro MPD.

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° .

2.2.2.3 Affinement Par La Methode Rietveld

Aujourd'hui, il est possible de réaliser une étude structurale à partir des résultats de DRX sur des échantillons polycristallins (poudre) grâce à la procédure d'affinement de structure introduite par Hugo Rietveld [95] qui nous permettent d'extraire le maximum d'informations structurales à partir du profil de diagramme de diffraction. Cette méthode est la méthode la plus couramment utilisée pour l'affinement des structures cristallographiques, et elle est devenue plus pratique et facile, ceci est dû aux développements des appareils de diffraction et de nouveaux logiciels d'exploitation des diagrammes.

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

$$M = \sum w_i [y_{obsi} - y_{calci}]^2 \quad (11)$$

Avec :

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

Le raffinement 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

- ❖ La figure (2-8) résume les étapes suivies lors d'un affinement par la méthode de Rietveld.

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 paramètres doivent ensuite varier successivement, et non pas simultanément, pour que l'affinement converge rapidement. Les facteurs de reliabilité exprimés à chaque cycle d'affinement permettent d'avoir une idée de la qualité de l'affinement. Ces facteurs sont :

$$R_B = \frac{\sum |I_{i(obs)} - I_{i(cal)}|}{\sum I_{i(obs)}} \quad (12)$$

Le paramètre statistique χ^2 qui doit tendre vers 1.

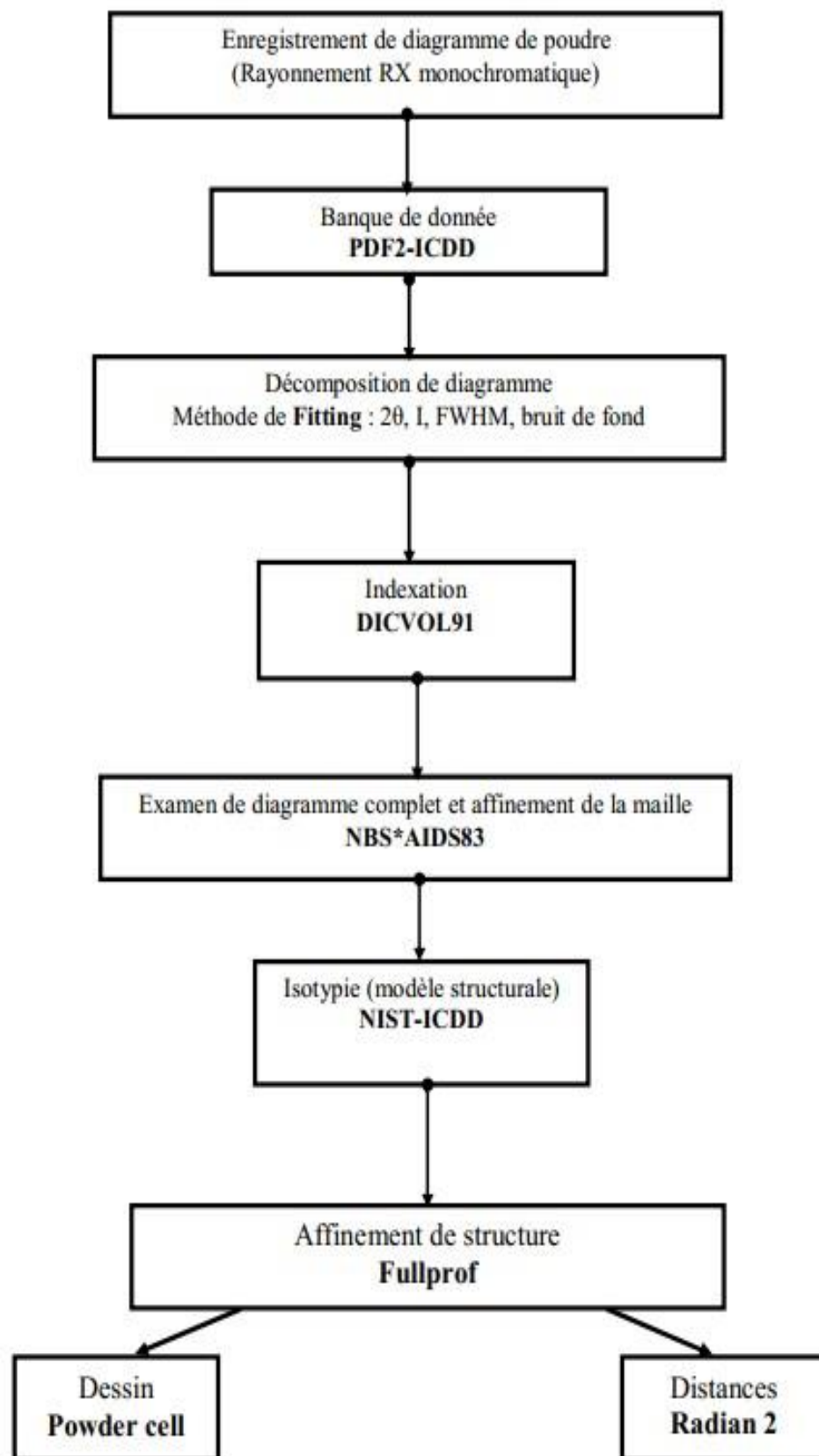


Figure 2-7. Organigramme montrant la succession des étapes intervenant lors d'une résolution structurale par la méthode Rietveld.

2.3 Caractérisation Physico-Chimique Et Morphologique

2.3.1 Spectroscopie IR

2.3.1.1 Principe

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) 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 FT-IR 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 400–4000 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 :

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

Figure 2.8 présente les différents modes de vibrations.

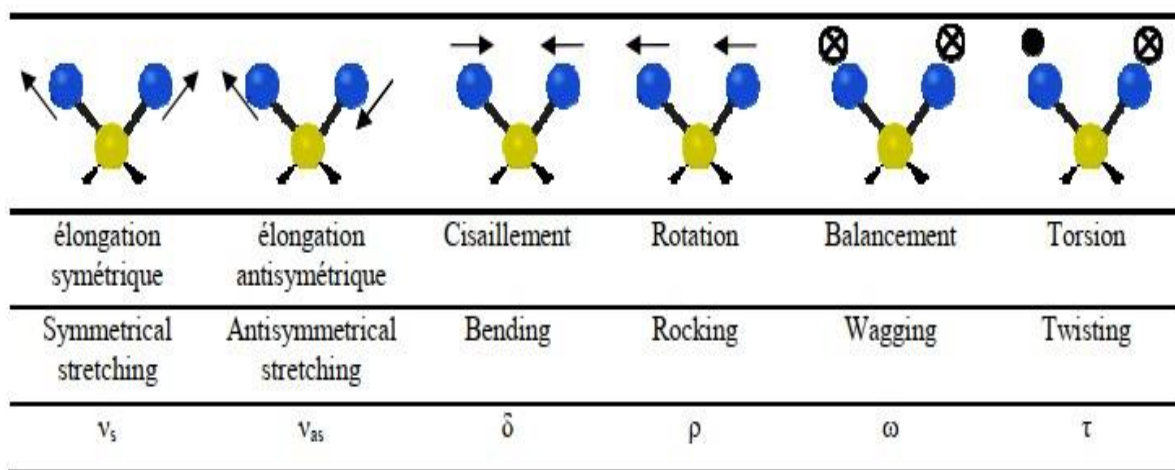


Figure 2-8. Différents modes de vibrations dans le domaine IR

Dans la technique infrarouge à transformée de Fourier. Le spectromètre IRTF utilisé comporte essentiellement cinq parties comme montrées dans la figure 2.9 :

- ❖ 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.

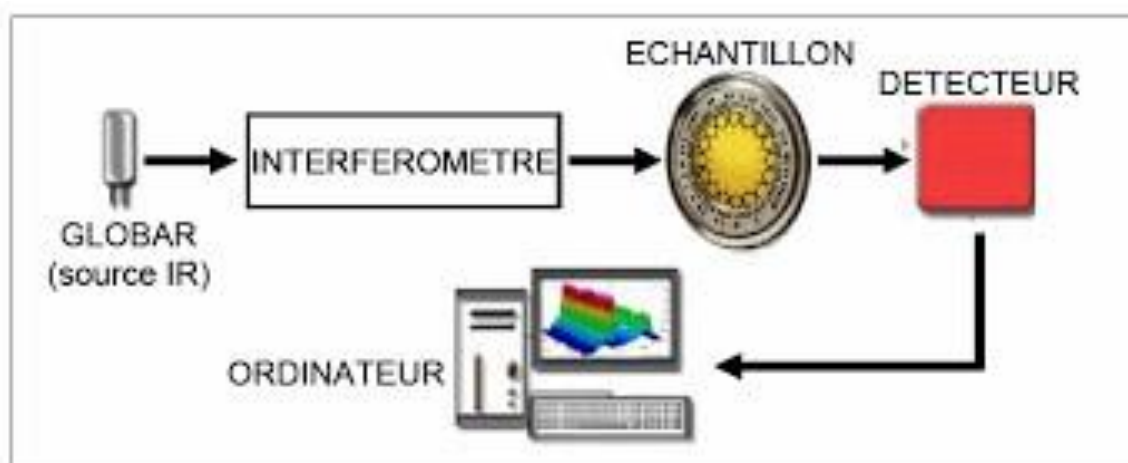


Figure 2-9. Schéma représentant les principaux éléments d'un Spectromètre IRTF

2.3.1.2 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.

2.3.2 Microscopie Electronique A Balayage (MEB)

2.3.2.1 Principe De MEB

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 permet 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 2.11 :

- ❖ 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 30 kV) 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 déflexion de façon à balayer la surface de l'échantillon selon une trame rectangulaire.

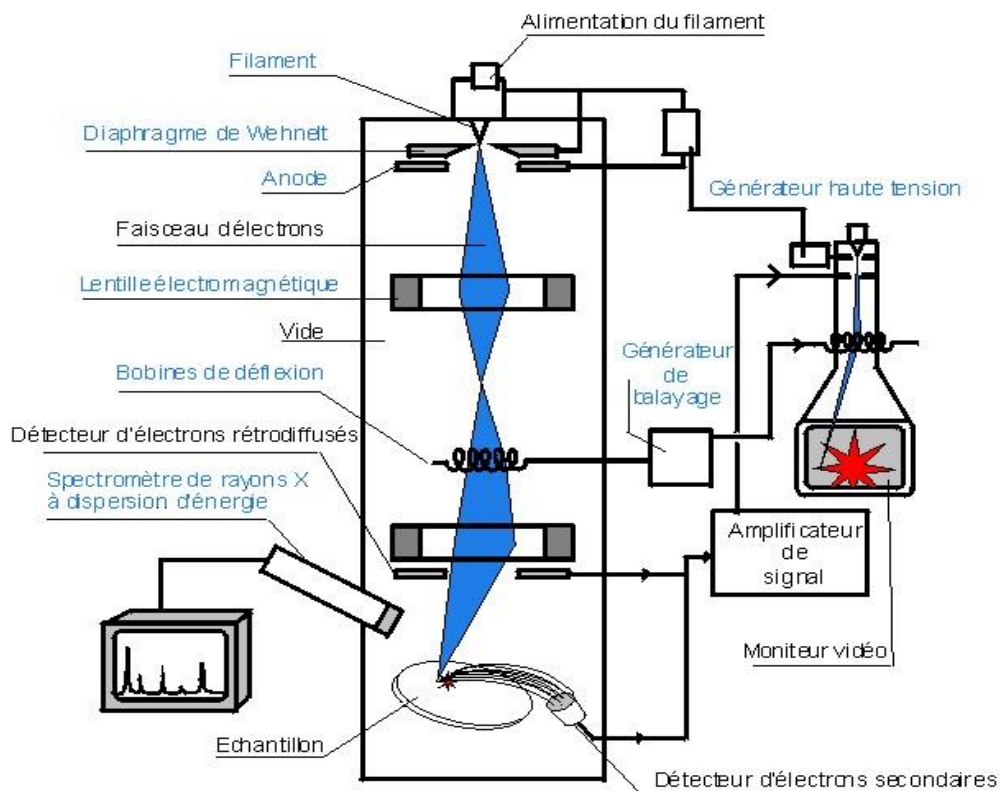


Figure 2-11. Schéma de principe du microscope électronique à balayage

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 2.12 :

- ❖ 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 [103].

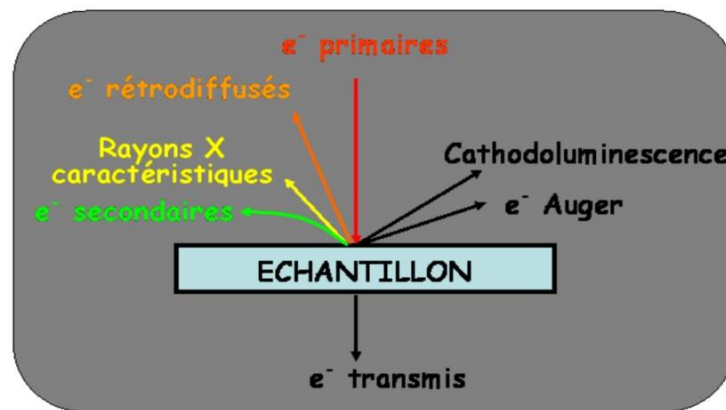


Figure 2-12. Interaction entre le faisceau électronique et l'échantillon

2.3.2.2 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 30 kV. Des photos de l'appareil sont illustrées sur la Figure 2.13. La résolution de l'appareil est de 1.2 nm. 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 129 keV), ce qui permet de réaliser une microanalyse des poudres [104].

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.

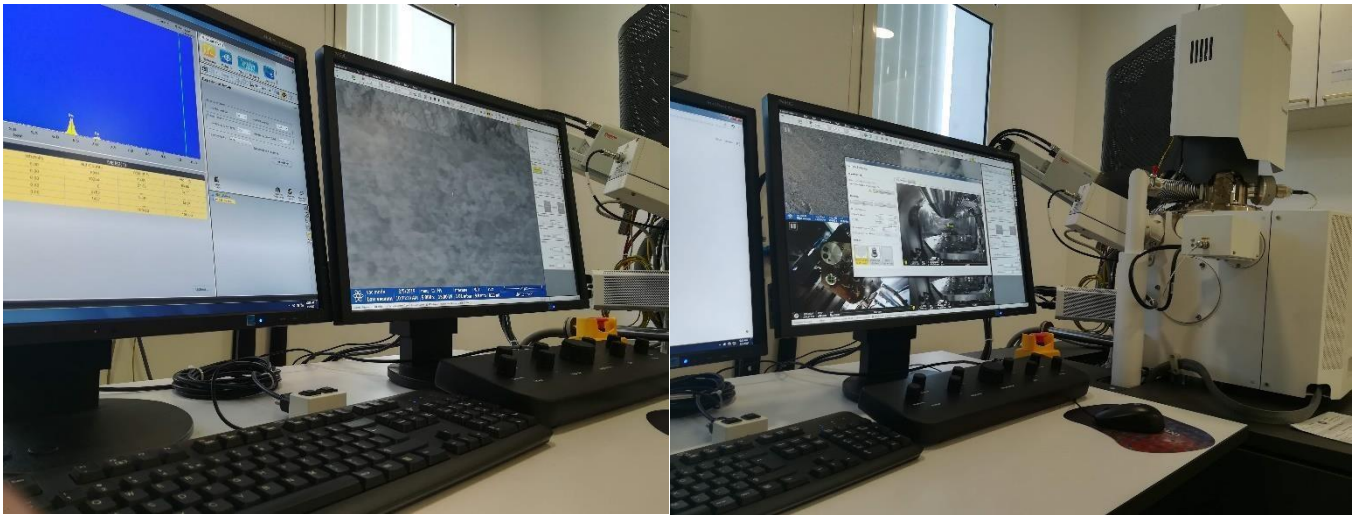


Figure 2-13. Microscopie électronique à balayage Quattro ESEM

2.4 Mesure Magnétique

Les mesures de susceptibilités magnétiques Zero-Field Cooling/Field Cooling (ZFC/FC) donnent directement accès aux propriétés magnétiques de l'échantillon mesuré (aimantation, moment effectif, température de mise en ordre magnétique, susceptibilité...). Les courbes obtenues peuvent également fournir des indications sur la structure magnétique (type d'ordre : Ferro, AF, Ferri...). Toutes nos mesures magnétiques ont été réalisées sur un magnétomètre MPMS de type SQUID dont le principe sera expliqué par la suite.

2.4.1 Principe

Le SQUID, acronyme de Superconducting Quantum Interference Device (c'est-à-dire dispositif supraconducteur à interférences quantiques) est l'appareil le plus sensible pour des mesures d'aimantation. Il permet de mesurer l'aimantation d'un échantillon par la détection d'une variation de flux magnétique dans une boucle de courant. Le SQUID est constitué d'une boucle supraconductrice fermée par une jonction Josephson et liée par des fils supraconducteurs à une série de quatre boucles de courant (bobines détectrices) Figure 2.15.

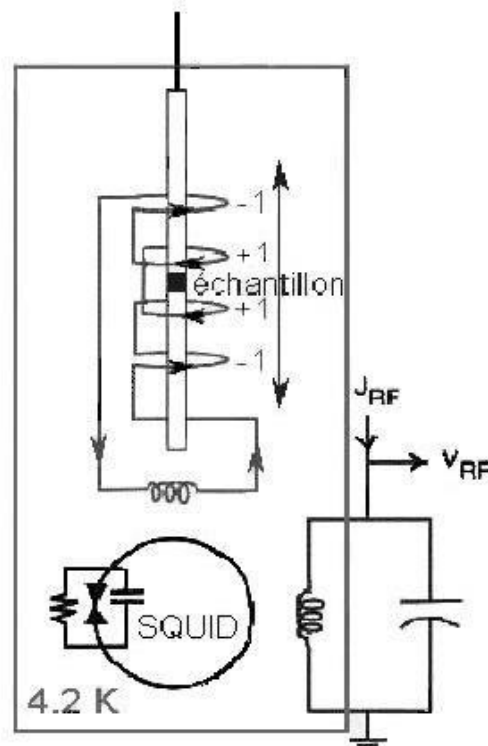


Figure 2-14. Schéma du magnétomètre à SQUID.

L'échantillon à mesurer est déplacé à l'intérieur de la bobine de détection par un mouvement de va-et-vient vertical. Les variations de flux générées par l'échantillon induisent un courant dans la bobine de détection qui est transmis au SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). Celui-ci s'apparente à un convertisseur de courant en tension et les variations de tension sont alors directement proportionnelles aux variations de l'aimantation de l'échantillon.

L'ensemble des éléments constituent le SQUID est immergé dans un cryostat contenant de l'Hélium liquide afin d'assurer les conditions de bon fonctionnement (maintien de l'état supraconducteur de l'anneau du SQUID, des bobines de détections et des fils de connexion).

2.4.2 Appareillage

Les mesures magnétiques ont été réalisées sur poudre à l'aide d'un magnétomètre MPMS-XL7 à SQUID de la compagnie Quantum Design Figure 2.15. Les principaux éléments qui composent le magnétomètre sont :

- ❖ Un solénoïde supraconducteur pour générer un champ magnétique intense,
- ❖ Une bobine supraconductrice de détection d'induction magnétique qui se situe à l'intérieur et au centre de l'aimant,
- ❖ Un SQUID relié à la bobine détectrice (pour la mesure de l'aimantation),
- ❖ Un système de contrôle de la température.

Ce magnétomètre permet de mesurer des moments magnétiques extrêmement faibles de l'ordre de 10^{-8} emu/g en appliquant des champs dans une large gamme (jusqu'à 7 T), et pour des températures allant de 2 K à 800 K.

Dans le cadre de notre travail, nous sommes plus intéressés par des mesures de susceptibilité magnétique dont l'objectif de déterminer les propriétés magnétiques des échantillons. Dans un premier temps, l'échantillon en poudre est coincé entre deux demi-gélules, afin d'éviter tout mouvement sous l'effet du champ magnétique. Ensuite, une série de mesures est consacrée à l'étude de l'évolution de l'aimantation en fonction de la température en suivant les deux procédés ZFC et FC. Les mesures sont effectuées dans un champ fixe de 1000 Oe et dans une plage de température de 5 à 300 K.



Figure 2-15. Photo de SQUID Quantum Design utilisé pour les mesures magnétiques.

**Chapitre 3 : Synthèse et caractérisation En Une Étape
De Nanoparticules De Ferrite Co-Ni Co-dopées (Gd^{3+} ,
 Er^{3+}) et Revêtues par acide oléique : Eude Structurelle
et magnétique**

3.1 Introduction

Actuellement, les nanotechnologies ont atteint un certain degré de maturité, car elles sont impliquées dans de nombreuses applications technologiques : catalyse, optique, pharmacie, cosmétique, médecine, électronique, etc. Ceci est en partie dû aux nouvelles propriétés des nanomatériaux qui diffèrent de celles des matériaux massifs. La proportion d'atomes à leur surface devient importante au fur et à mesure que leur taille diminue, ce qui entraîne des comportements spécifiques comme la réactivité chimique, la conductivité et le magnétisme [33], [34].

Afin de progresser davantage dans le développement de nouveaux nanomatériaux ou dans le développement d'autres nanotechnologies, l'enjeu est d'améliorer les méthodes de synthèse des nanocristaux afin de contrôler précisément la taille, la dispersion de la taille, la nano cristallinité, la stabilité et la morphologie des nanoparticules [35], [36], [37, p. 2]. Dans ce contexte, parmi les différents types de nanoparticules développés ces dernières années, un intérêt scientifique important s'est développé autour des nanoparticules de ferrite spinelle en Ni-Co ferrite. En effet, les propriétés magnétiques des ferrites Ni-Co en font des candidats idéaux pour de nombreuses applications : fabrication d'antennes, applications biomédicales et diagnostic médical, etc. [38] [39] [40] .

Dans la littérature, des modifications importantes sur les propriétés électriques et magnétiques sont obtenues en introduisant des ions de terres rares dans la ferrite spinelle, car ces ions de terres rares jouent un rôle important dans la détermination des propriétés spécifiques. De plus, les chercheurs indiquent que la substitution partielle des ions fer par des terres rares peut influencer favorablement les propriétés magnétiques de la ferrite Ni-Co [41]–[49].

Afin de rendre les nanoparticules de ferrites adaptées à une telle application. Elles doivent être revêtues [50]. Dans la littérature, plusieurs méthodes ont été utilisées en utilisant divers agents [51]–[53] Dans ce contexte l'acide oléique ($C_{18} H_{34} O_2$) est un excellent agent utilisé pour les nanoparticules magnétiques en raison de son affinité et de son groupe de tête acide carboxylique (polaire) qui a formé des liaisons fortes avec les atomes de fer et de cobalt[54].

L'objectif de ce chapitre est de produire du $Ni_{0.5} Co_{0.5} Fe_{(2-x-y)} Gdx Er_y O_4$ ($x=0,3, y=0,1$) revêtu d'acide oléique en une seule étape par la méthode de co-précipitation, et de comprendre l'effet d'interaction entre le surfactant et les nanoparticules sur les propriétés magnétiques. À notre connaissance, aucun travail similaire n'a été rapporté.

3.2 Details Expérimentaux

La méthode utilisée pour la synthèse de nanoparticules de $\text{Co}_{0.5} \text{Ni}_{0.5} \text{Er}_{0.1} \text{Gd}_{0.3} \text{Fe}_{1.6} \text{O}_4$ est la co-précipitation à pH constant, qui consiste à réaliser la précipitation contrôlée d'une solution de sels de métaux divalents et trivalents en proportions adéquates par une solution basique.

Deux solutions de 50 ml ont été préparées précédemment. La première est une solution équimolaire de concentration 0,2M des précurseurs $\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99,0\%$ pur, Sigma-Aldrich) et $\text{CoCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99,0\%$ pur, Sigma-Aldrich) et la seconde est une solution 0.4M contenant les précurseurs $\text{ErCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99,0\%$ pur, Sigma-Aldrich), FeCl_3 ($\geq 99,0\%$ pur, Sigma-Aldrich) et $\text{GdCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99,0\%$ pur, Sigma-Aldrich) dans les proportions molaires $\text{Fe} : \text{Er} : \text{Gd} = 1,6 : 0,1 : 0,3$. Les solutions des précurseurs sont introduites dans un ballon tricolore. Les solutions des précurseurs sont ensuite chauffées à 60°C pendant 15 minutes sous agitation mécanique (425 rpm). Ensuite, la température est augmentée à 80°C , puis on ajoute 2 ml d'acide oléique qui a la formule chimique suivante : $\text{C}_{18} \text{H}_{34} \text{O}_2$. A 80°C , on n'ajoute goutte à goutte 25 ml de (NaOH, 3M) avec une burette pendant 30 minutes. Ensuite, on ajoute la deuxième moitié 25ml de (NaOH 3M), puis on laisse le mélange sous agitation pendant 45 minutes. Après avoir arrêté le chauffage, nous laissons refroidir le mélange, puis nous effectuons une filtration sous vide qui nous permet de récupérer le précipité.

Le produit est lavé avec de l'eau distillée chaude pour éliminer le NaCl, qui est un sous-produit de la réaction. Le produit filtré est séché dans une étuve à 100°C pendant une nuit. Après séchage, le produit est broyé pendant 20 minutes avec un mortier en agate puis le produit séché est calciné à 500°C .

3.3 Résultats Et Discussion

3.3.1 Analyse DRX

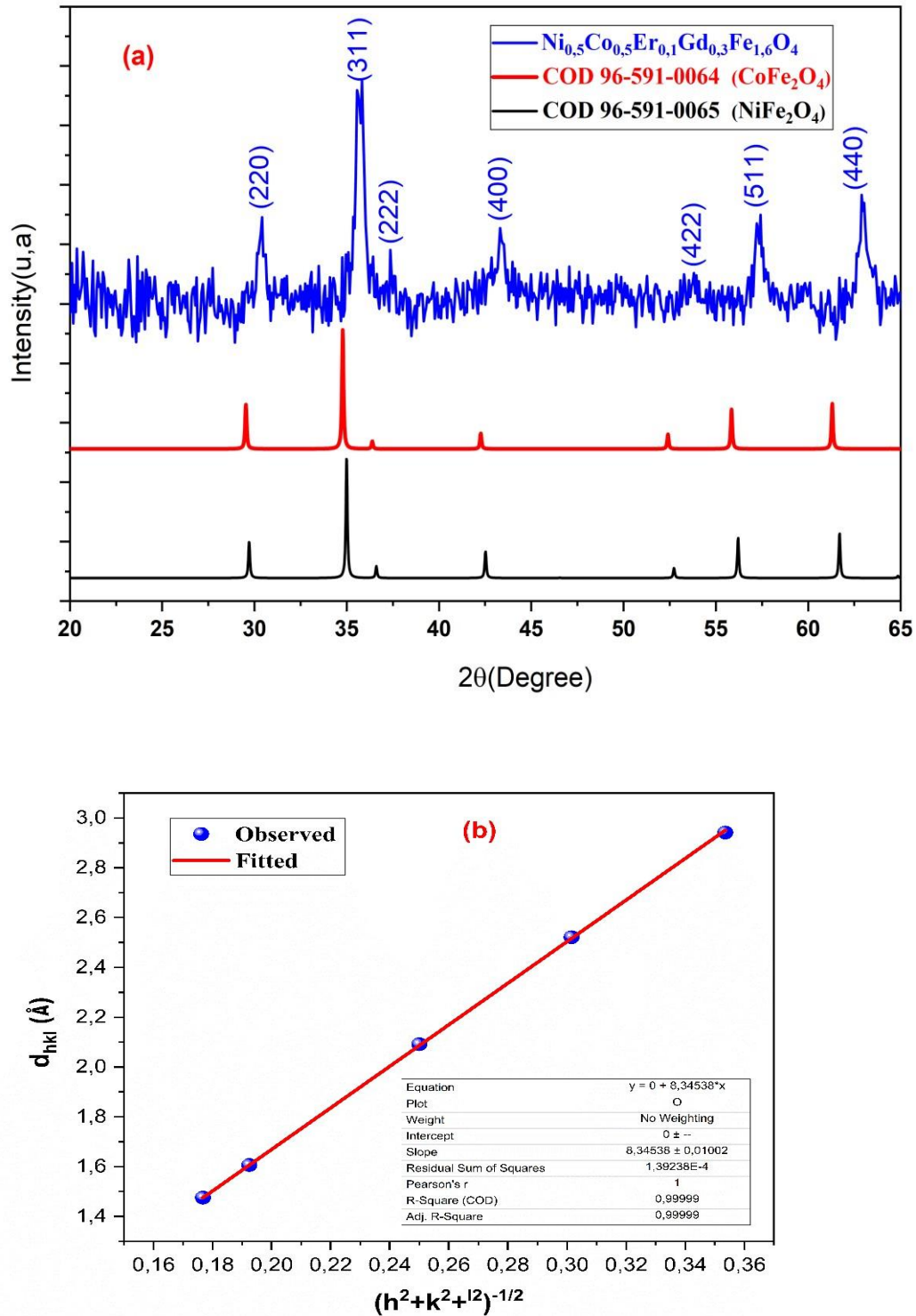


Figure 3-1. (a) Schéma DRX de $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.3}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$ (b) ajustement du paramètre de réseau.

La formation de la structure cristalline d'échantillon synthétisé $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.3}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$ est confirmée par l'analyse de diffraction des rayons X. La figure 38 montre son spectre XRD. L'échantillon montre les principaux plans de diffraction de (220), (311), (222), (400), (511) et (440) avec le plan (311) ayant une intensité maximale, les intensités relatives des pics des diagrammes de diffraction obtenus sont adaptées au modèle standard indiqué dans le COD 96591-0064 pour CoFe_2O_4 et le COD 96-591-0065 pour NiFe_2O_4 , ce qui confirme que les nanoparticules de $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.3}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$ sont synthétisées avec succès. D'autre part, le spectre de l'échantillon ne montre aucun autre pic d'impureté, ce qui confirme la formation d'une structure spinelle cubique avec un espace de groupe Fd-3m. Par conséquent, les éléments dopants occupent les sites cristallographiques de la matrice spinelle sans aucun changement de phase. Il est intéressant de noter que dans notre échantillon il existe une phase amorphe qui ne donne pas lieu à des pics de Bragg, cette phase correspond à la partie organique (acide oléique) ce qui montre que les nanoparticules sont recouvertes d'acide oléique (plus de détails sur ce phénomène sont discutés dans les analyses FTIR et Thermique).

Le paramètre de réseau a été déterminé en utilisant la formule de Bragg [55] :

$$d = a(\mathbf{h}^2 + \mathbf{k}^2 + \mathbf{l}^2)^{-\frac{1}{2}} \quad (11)$$

Où (h k l) sont les indices de miller, d est l'espacement entre les plans et a est le paramètre du réseau. La valeur de d en fonction de $(\mathbf{h}^2 + \mathbf{k}^2 + \mathbf{l}^2)^{-\frac{1}{2}}$ pour notre échantillon est présentée dans la figure 38 (b), qui indique la relation linéaire entre d et $(\mathbf{h}^2 + \mathbf{k}^2 + \mathbf{l}^2)^{-\frac{1}{2}}$. La pente mesurée dans la figure 38 (b) est égale à la valeur du paramètre de réseau expérimental a. Pour notre échantillon simple, le paramètre de maille est égal à 8.3453 Å. Cette valeur est en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature [56]–[58].

La taille moyenne des cristallites a été calculée par la méthode de Debye-Scherrer L'équation de Scherrer par rapport à l'équation de Debye-Scherrer [59]. La valeur calculée est de **18 nm**, cette valeur est inférieure aux valeurs trouvées dans la littérature pour $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ en raison de l'effet de dopage [57], [60], [61].

Cette diminution peut être expliquée par le fait que l'échantillon avec des ions de terres rares a une stabilité thermique élevée comparable à l'échantillon non dopé. Les liaisons $\text{TR}^{3+}-\text{O}^{2-}$ sont plus importantes par rapport à la liaison $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ du point de vue de l'énergie [62]. Par conséquent, plus d'énergie est nécessaire pour que les ions TR^{3+} entrent dans la matrice de spinelle et forment la liaison $\text{TR}^{3+}-\text{O}^{2-}$. Au cours du processus de formation de la liaison, l'énergie interne sera modifiée pendant la réaction chimique car l'énergie de la liaison fait partie

de l'énergie interne. Dans le cas de la masse, le travail est négligé, 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 nécessaire pour former la liaison $TR^{3+} - O^{2-}$. Cette variation d'enthalpie est responsable de la diminution de la cristallisation et par conséquent la taille de la cristallite diminue [63].

La distribution cationique est une méthode qui peut fournir des informations très utiles pour comprendre la variation des propriétés de la ferrite de spinelle et également pour développer des matériaux de spinelle avec des propriétés désirées [64], [65]. Dans ce contexte, les ferrites de nickel et de cobalt sont cristallisées dans la structure spinelle inverse mais, en raison de l'effet nanométrique, elles deviennent des spinelles mixtes (anti-spinelles) dans lesquelles 8 ions occupent la position octaédrique (B) tandis que les 16 ions sont répartis entre les deux sites octaédriques (A) et tétraédriques (B).

Dans la littérature, plusieurs techniques ont été utilisées pour estimer la distribution cationique dans les ferrites spinelles [66]–[68]. Dans notre travail nous avons obtenu la distribution cationique à partir de l'analyse des intensités des spectres de diffraction des rayons X en utilisant la méthode de Bertaut [69]. Pour vérifier l'exactitude de la distribution cationique, nous avons comparé la valeur expérimentale du paramètre de réseau avec la valeur théorique du paramètre de réseau et également le moment magnétique expérimental et théorique. La distribution cationique la mieux adaptée de notre nanoparticule est présentée dans le tableau 1.

$a_{exp}(\text{Å})$	$a_{th}(\text{Å})$	$r_A(\text{Å})$	$r_B(\text{Å})$	$\bar{u}(43m)$ (Å)	Distribution des cations	
					Site A	Site B
8.3453	8.4988	0.6832	0.7106	0.3885	Ni _{0.133} Co _{0.055} Fe _{0.812}	Ni _{0.367} Co _{0.445} Fe _{0.788} Gd _{0.3} Er _{0.1}

Tableau 3-1. Paramètres structurels et distribution des cations pour Co_{0.5} Ni_{0.5} Er_{0.1} Gd_{0.3} Fe_{1.6} O₄

La distribution cationique estimée dans notre travail montre que les ions Gd³⁺ et Er³⁺ occupent le site octaédrique en raison de leur grand rayon ionique. Alors que les autres ions sont distribués dans les sites tétraédriques et octaédriques avec une petite quantité de l'ion Co²⁺ dans le site tétraédrique. Le rayon des cations sur le site octaédrique et le site tétraédrique et la position de l'oxygène ont été déterminés [45] et se sont présentés dans le tableau 6.

3.3.2 Analyse FTIR

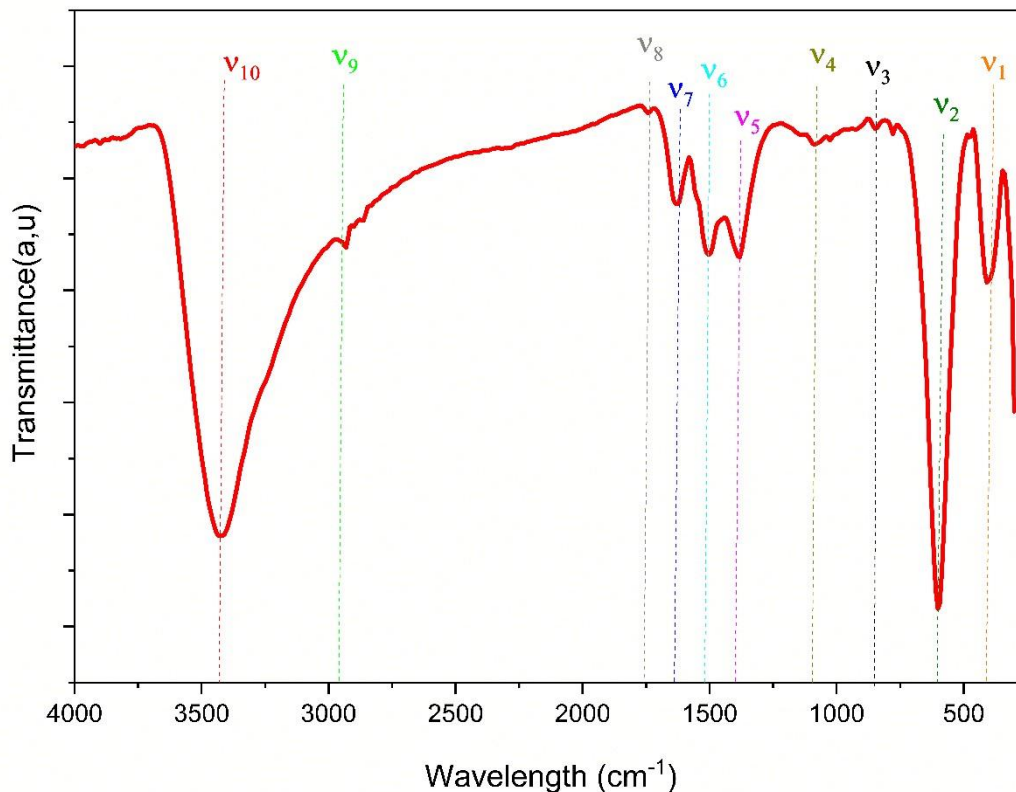


Figure 3-2. Spectres FTIR de $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.3}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$

L'analyse FTIR a été utilisée à température ambiante dans la gamme de 350-4000 cm^{-1} pour confirmer la formation de nanoparticules de $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.3}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$ recouvertes d'acide oléique. La **figure 3.2** montre le spectre FTIR de notre échantillon. Les deux bandes ν_1 (398 cm^{-1}) et ν_2 (597 cm^{-1}) sont significativement détectées et attribuées à la vibration d'étirement du métal-oxygène dans les deux sites octaédriques et tétraédriques respectivement [70]. Ceci indique la formation de la structure spinelle et que les éléments dopants sont bien insérés dans la matrice spinelle. La bande de vibration observée à ν_3 (837 cm^{-1}) est associée à la vibration du groupe ((CH_2) $n_{>3}$) et la bande ν_4 (1072 cm^{-1}) correspondant à la vibration (C-O) [71], [72]. La bande de vibration observée à ν_9 (2941 cm^{-1}) est attribuée à l'étirement asymétrique du groupe (CH_2). La bande de vibrations à ν_{10} (3343 cm^{-1}) est associée à la vibration du groupe (O-H) tandis que la bande à ν_7 (1635 cm^{-1}) est attribuée à l'étirement des liaisons (H-O-H) de l'eau en raison de l'humidité présente dans l'échantillon [73], [74]. Les bandes ν_5 (1377 cm^{-1}) et ν_6 (1505 cm^{-1}) sont détectées de manière significative et sont attribuées à la vibration d'étirement asymétrique et symétrique du groupe ($-\text{COO}^-$), ce qui indique que la couche d'acide oléique est déposée avec succès sur la surface des nanoparticules de $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.3}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$, en

outre, un petit pic de la bande $\nu_8(1740\text{ cm}^{-1})$ a été détecté dans notre échantillon, ce qui indique que les groupes carboxylates sont fixés sur la surface des nanoparticules [50], [75].

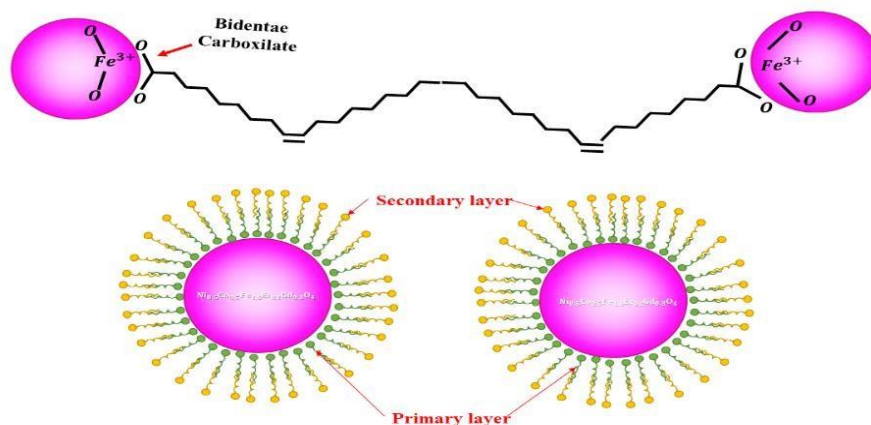


Figure 3-3. Représentation schématique de la formation de la structure bicouche revêtue d'acide oléique $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.3}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$

En raison de la forte interaction magnétique, les nanoparticules ont tendance à s'agréger ; afin de réduire leur énergie de surface, de l'acide oléique est ajouté à la surface des nanoparticules pour améliorer et stabiliser l'activité des nanoparticules résultantes [50], [54], [76]. Plusieurs chercheurs rapportent que l'acide a une grande affinité avec les oxydes de fer et de cobalt en raison de l'interaction chimique entre leurs groupes ($-\text{COO}^-$) et les atomes de fer et de cobalt [71], [76]–[79]. Les types d'interaction peuvent être identifiés en mesurant la différence de nombre d'onde (Δ) entre l'étirement asymétrique et symétrique des bandes ($-\text{COO}^-$). Si $\Delta=200\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ l'interaction correspond à l'interaction monodentate et lorsque $\Delta (<110\text{ cm}^{-1})$, elle correspond au bidentate chélateur. La valeur moyenne ($\Delta =140\text{--}190\text{ cm}^{-1}$) correspond à la chélation bidentate [77], [80], [81]. Dans notre cas, la valeur obtenue de Δ est de 128 cm^{-1} , ce qui suggère que les ligands bidentate et chélatant pontant sont probablement attribués au groupe ($-\text{COO}^-$) et aux atomes de fer et de cobalt [81]. D'autres chercheurs rapportent que l'acide oléique peut former plusieurs couches de revêtement à la surface des nanoparticules. Nous, nous assistons à la formation d'une structure à deux couches d'acide oléique, la première couche forme un revêtement sur la surface des nanoparticules par liaison chimique du groupe ($-\text{COO}^-$) avec le fer et le cobalt, tandis que la couche suivante est formée par l'interaction hydrophobe des chaînes aliphatiques de la première couche et de la deuxième couche, la présence de la bande ($\text{C}=\text{O}$) est une distinction clé de l'existence de la structure bicouche dans notre échantillon [54], [75], [80] comme le montre la **figure 3.3**.

Fréquences (cm^{-1})	Affectation	
------------------------------------	-------------	--



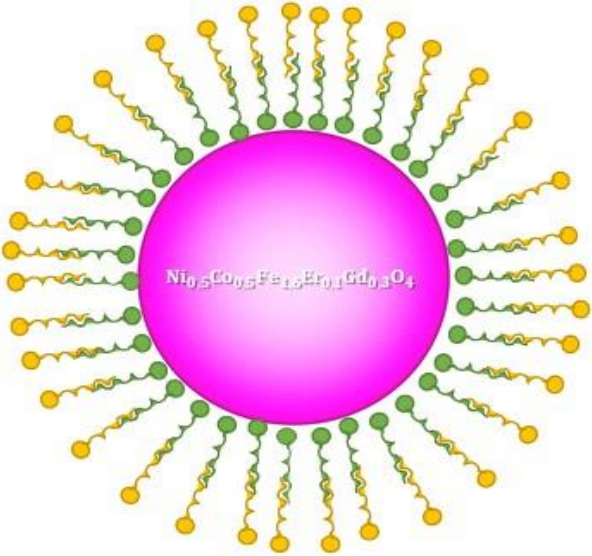
398	Vibration d'étirement de (M _{octa} -O)	
597	Vibration d'étirement de (M _{tetra} -O)	
837	Vibration d'étirement de	
1072	Vibration d'étirement de C-O	
1377	vibration asymétrique d'étirement de -COO ⁻	
1505	vibration d'étirement symétrique de -COO ⁻	
1635	Vibration d'étirement de H-O-H	
1740	Vibration d'étirement de	
2941	Étirement asymétrique du groupe CH ₂ et CH ₃	
3433	Vibration d'étirement de O-H	

Tableau 3-2. Bande de vibration de l'acide oléique et du $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.3}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$

3.3.3 Étude Morphologique

L'analyse TEM a été utilisée pour étudier plus précisément la morphologie de notre échantillon. L'image TEM typique de l'échantillon est présentée dans la **figure 3.4 (a)**. Les particules obtenues sont agglomérées en formes quasi-sphériques, de taille nanométrique. Un exemple d'étude statistique de la distribution de taille des particules a été réalisé à partir de l'image TEM de l'échantillon en utilisant le programme ImageJ. L'histogramme de la distribution de la taille des particules a été réalisé par l'évaluation de 100 particules, comme le montre la **Figure 3.4 (b)**. La distribution de la taille des particules s'avère être relativement uniforme et sa moyenne est d'environ 7 nm. Ce résultat est en bien accord avec la taille moyenne estimée par l'analyse XRD. Cela confirme que les particules sont bien nanométriques.

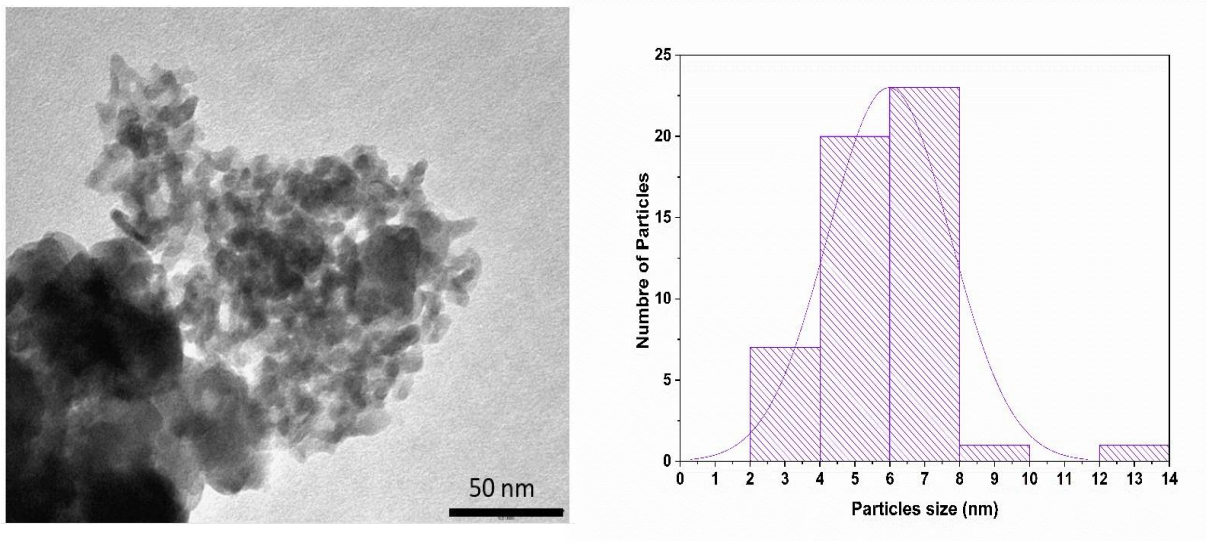


Figure 3-4. Image TEM et distribution de la taille des particules de $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.3}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$

3.3.4 Analyse Thermique

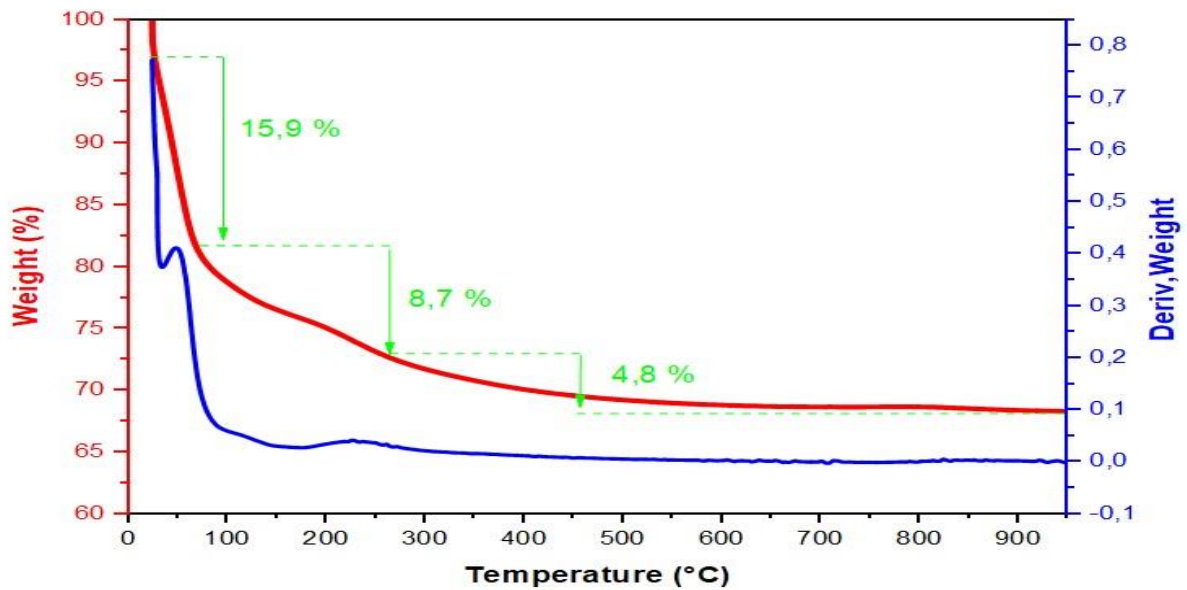


Figure 3-5. Analyse thermique du Co recouvert d'acide oléique $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.3}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée sur la poudre synthétisée dans la gamme de 25° à 950°C pour établir le comportement thermique du produit, la dérivée de la courbe ATG (DTG) permet d'identifier les principales étapes de perte de masse. D'après l'analyse thermogravimétrique de la **Figure 3.5**, on peut voir qu'il y a trois pertes de poids. Une première perte de poids est attribuée à l'évaporation de l'eau entre 50°C et 70°C avec une perte de masse

d'environ 15,9%. La deuxième perte de poids qui se situe dans la plage (70°-260°C) est attribuée à la décomposition d'une partie de l'acide oléique libre avec une perte de masse d'environ 8,7 %, tandis que la dernière perte de poids de 4,7 % qui se situe dans la plage de 260° à 450°C est attribuée à l'acide oléique restant adsorbé sur la surface des nanoparticules. Cela signifie que les nanoparticules sont recouvertes d'acide oléique. Dans ce cas, la perte de poids mesurée, la densité cristallographique calculée à partir du spectre XRD, et la valeur du diamètre moyen des nanoparticules estimée dans l'analyse TEM ont été utilisées pour calculer le nombre de molécules d'acide oléique adsorbées par les nanoparticules ainsi que la surface des nanoparticules enrobées d'acide oléique en utilisant la méthode suggérée par plusieurs chercheurs [82]–[85]. La valeur calculée du nombre de molécules adsorbées par les nanoparticules de $\text{Ni}_{0.5} \text{Co}_{0.5} \text{Er}_{0.1} \text{Gd}_{0.3} \text{Fe}_{1.6} \text{O}_4$ est 977. Cette valeur est en accord avec les résultats trouvés dans la littérature [84]. D'autre part, la valeur calculée de l'aire de surface des nanoparticules enrobées d'acide oléique est de $1,26 \text{ nm}^2$. En raison de la valeur élevée du diamètre moyen des nanoparticules, la surface estimée dans notre travail est plus grande que les résultats trouvés dans la littérature [83], [86].

3.3.5 Analyse Magnétique

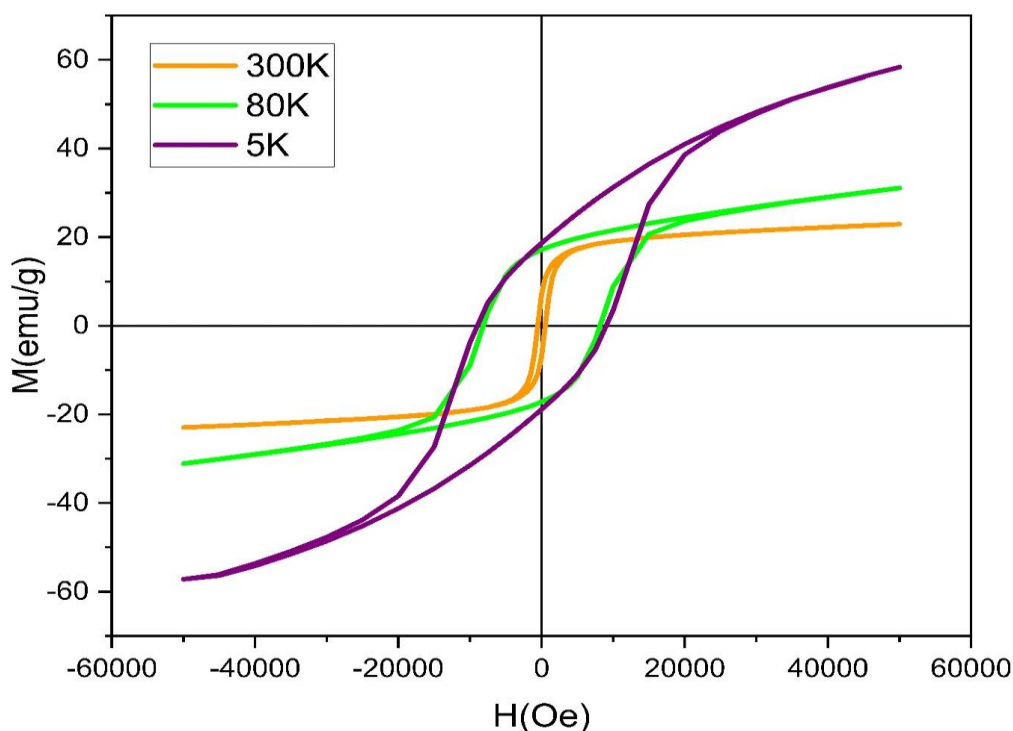


Figure 3-6. Boucles d'hystérésis de l'échantillon $\text{Ni}_{0.5} \text{Co}_{0.5} \text{Er}_{0.1} \text{Gd}_{0.3} \text{Fe}_{1.6} \text{O}_4$

L'étude magnétique a été réalisée pour l'échantillon, le cycle d'hystérésis à la température de 300 K, 80 K et 5 K qui représente le comportement de la magnétisation en fonction du champ

magnétique appliqué (6T) est montré dans la **Figure 3.6**. Les paramètres magnétiques extraits du cycle, tels que l'aimantation à saturation M_s (loi d'approche de la saturation), l'aimantation rémanente M_r , et la coercivité H_c sont présentés dans le **tableau 3.3**.

	$M_s(\text{emu g}^{-1})$	$M_r(\text{emu g}^{-1})$	$H_c(\text{Oe})$	M_r/M_s	$n_B(\text{Obs})$ (μ_B)
300K	24.04	7.02	519.89	0.30	1.18
80K	33.86	17.12	8207.94	0.50	1.67
5K	69.63	18.54	9028.72	0.27	3.4417

Tableau 3-3. Valeur des paramètres magnétiques

La valeur de l'aimantation à saturation de notre échantillon à 300 K (température ambiante) est de 24,04 emu/g. Cette valeur est inférieure à celle de $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Bulk) [87]. Ceci peut être expliqué par la distribution cationique car $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Bulk) est cristallisé dans la structure spinelle inverse mais dans le cas des nanoparticules (à l'échelle nanométrique) la structure spinelle inverse devient mixte (comme suggéré dans la section XRD). Par conséquent, une diminution de la magnétisation de saturation a été observée. D'autre part, la valeur de l'aimantation à saturation de notre échantillon est grande et comparable à celle obtenue par Lassoued et al[58], Ditta et al [47] and Pawar et al[88] produits respectivement par Coprécipitation, microémulsion et méthode sol-gel. Mais en général, il y a une diversité dans les résultats trouvés dans la littérature comme le montre le **tableau 3.4** et le **tableau 3.5**. La raison de la diversité de ces résultats est que les propriétés magnétiques des nanoparticules de ferrite dépendent de plusieurs facteurs [89]. Dans ce contexte, il est connu que le remplacement d'un ion ayant un moment magnétique plus faible (Fe^{3+} , 5) par des ions ayant un moment magnétique plus élevé (Gd^{3+} , 7), (Er^{3+} , 9) augmente la magnétisation de saturation en raison de la présence d'ions magnétiques (Gd^{3+} et Er^{3+}) dans le site octaédrique, ce qui entraîne une amélioration des interactions d'échange J_{AB} ($\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Gd}^{3+}$ et $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Er}^{3+}$). Cependant, un comportement inverse a été observé dans le cas présent, malgré le dopage avec Gd^{3+} et Er^{3+} . Pour étudier les interactions d'échange dans notre échantillon, il est nécessaire de calculer les distances et les angles interatomiques. Les distances interatomiques, c'est-à-dire les distances cation-anion

(Me-O) (p, q, r et s) et cation-cation (Me-Me) (b, c, d, e et f) ainsi que les angles

($\theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_4$ et θ_5) ont été calculés [70]. Les valeurs calculées sont présentées dans le **tableau 3.6** et le **tableau 3.7**. Ces valeurs sont comparées aux valeurs trouvées par Nandan et al des

nanoparticules $\text{Ni}_{0.5} \text{Co}_{0.5} \text{Fe}_2 \text{O}_4$ [90], On constate que les valeurs de θ_3 et θ_4 sont grandes et similaires aux valeurs trouvées par Nandan *et al* ce qui est un signe de la forte interaction J_{AA} et J_{AB} alors que les valeurs de θ_1 , θ_2 et θ_5 sont faibles, ce qui indique une interaction faible J_{BB} . Malgré l'amélioration de l'interaction d'échange dans notre échantillon en raison de la présence de Gd^{3+} et Er^{3+} , l'aimantation à saturation est faible, il y a donc un autre facteur qui influence M_s .

Méthode de préparation	Taille des particules (nm)	Propriétés magnétiques		Réf.
		Mme	Hc	
Coprécipitation	18	24.04	519.89	Notre travail
	8	44.9	400.28	[91]
	18	49.36	520	[92]
	27	60.94	542.36	[93]
	33	54	851	[57]
	28.28	43	950.47	[61]
	25	9.94	192	[58]
solvothermie	--	45.6	69.2	[94]
Hydrothermique	62.5	44.41	1145.80	[95]
Technique glycolthermique	--	29.5	51.3	[96]
Sol-gel	50	57.89	910.6	[97]
	42	30.86	98	[98]
	42.68	45.42	883.45	[99]

Tableau 3-4. Les valeurs des propriétés magnétiques de la ferrite Ni-Co préparé par différentes méthodes de synthèse à 300 K.

Méthode de préparation	Phase	Taille des particules (nm)	Propriétés magnétiques		Réf.
			Mme	Hc	
Coprécipitation	Ni _{0.5} Co _{0.5} Er _{0.1} Gd _{0.3} Fe _{1.6} O ₄	18	24.04	519.89	Notre travail
Micro-émulsion	Ni _{0.4} Co _{0.6} Gd _{0.1} Dy _{0.1} Fe _{1.8} O ₄	13.30	16	267.11	[47]
Hydrothermique	Ni _{0.4} Co _{0.6} Gd _{0.06} Fe _{1.94} O ₄	47	90	628	[46]
Sol-gel	Ni _{0.5} Co _{0.5} Pr _{0.1} Fe _{1.9} O ₄	--	49.86	700	[42]
	Ni _{0.5} Co _{0.5} Yb _{0.1} Fe _{1.9} O ₄		45.97	599	
	Ni _{0.5} Co _{0.5} Ce _{0.02} Fe _{1.98} O ₄	25	48	1039	[43]
	Ni _{0.4} Co _{0.6} Sm _{0.02} Ce _{0.02} Fe _{1.6} O ₄	24	46.549	1061.3	[100]
	Ni _{0.5} Co _{0.5} Gd _{0.125} Fe _{1.875} O ₄	27.5	20.78	982.8	[88]

Tableau 3-5. Les valeurs des propriétés magnétiques des terres rares dopées à la ferrite Ni-Co préparées par différentes méthodes de synthèse à 300 K.

La raison de la faible valeur de l'aimantation à saturation est due à l'effet de la taille des nanoparticules (7nm) ; plusieurs auteurs rapportent que les tailles affectent significativement la valeur de l'aimantation à saturation en raison de la distribution aléatoire de petites particules avec des valeurs élevées d'anisotropie magnéto-cristalline. En outre, en raison de la présence de la bicouche d'acide oléique à la surface des nanoparticules, il est possible qu'il y ait une inclinaison aléatoire du spin de surface des nanoparticules qui résulte de la compétition de l'interaction antiferromagnétique et de la formation de liaisons entre COO⁻ et Co²⁺ et Fe³⁺ [78], [101].

Paramètres	b (Å)	c (Å)	d (Å)	e(Å)	f(Å)	p(Å)	q(Å)	r(Å)	s(Å)	Réf.
Ni _{0.5} Co _{0.5} Er _{0.1} Gd _{0.3} Fe _{1.6} O ₄	2.950 5	3.459 7	3.613 6	5.420 4	5.1104	1.973 6	2.001 9	3.833 4	3.678 6	Notre travail
Ni _{0.5} Co _{0.5} Fe ₂ O ₄	2.958 5	3.469 1	6.623 4	5.435 1	5.1243	2.033 4	1.913 1	3.663 4	3.657 2	[90]

Tableau 3-6. Les distances inter-ioniques calculées entre l'anion cation (Me-O) et le cation-cation (Me-Me) de l'échantillon Ni_{0.5} Co_{0.5} Er_{0.1} Gd_{0.3} Fe_{1.6} O₄

Paramètres						Réf.
Ni _{0.5} Co _{0.5} Er _{0.1} Gd _{0.3} Fe _{1.6} O ₄	120.974	135.4877	96.7434	126.7518	68.4219	Notre travail
Ni _{0.5} Co _{0.5} Fe ₂ O ₄	123.0226	143.5575	93.3504	126.0281	73.6253	[90]

Tableau 3-7. L'angle de liaison calculé de l'échantillon Ni_{0.5} Co_{0.5} Er_{0.1} Gd_{0.3} Fe_{1.6} O₄

Pour étudier l'existence du spin incliné, nous avons comparé le moment magnétique observé expérimentalement (μ_B^{obs}) avec le moment théorique (μ_B^{cal}) calculé à partir de la distribution cationique, car dans les ferrites spinelles, le moment magnétique dépend de la distribution cationique. Dans ce cas, le moment magnétique expérimental est calculé par l'équation suivante

$$\mu_B^{obs} = \frac{M \times M_s}{5585} \quad (12)$$

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

Les moments magnétiques des ions sur les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B) sont alignés de manière antiparallèle et leurs spins ont une structure colinéaire. Selon le modèle de ferrimagnétisme à deux sous-réseaux de Neel, le moment magnétique théorique de l'unité de formule en $n_B(cal)$, est donné par :

$$\mu_B^{cal} = M_B - M_A \quad (13)$$

En comparant les deux valeurs de μ_B^{obs} et μ_B^{cal} une différence a été observée. Cela indique qu'il existe certains moments magnétiques inclinés coexistant avec ceux qui sont colinéaires. Afin de déterminer la valeur de l'angle d'inclinaison du spin, le modèle de Yofet-Kittel a été utilisé. Selon ce modèle, dans les ferrites spinelles, la présence d'éléments dopants dans le sous-réseau peut conduire à une disposition inclinée du spin. Le sous-réseau B est divisé en B₁ et B₂ avec des moments magnétiques identiques avec un angle avec la direction de la magnétisation nette des sous-réseaux B à 0 K. Dans ce cas, le moment magnétique est calculé par l'équation suivante

$$n_B = M_B \cos(\theta_{Y-K}) - M_A \quad (14)$$

Où M_B et M_A sont le moment magnétique sur le site B et A.

L'angle calculé de θ_{Y-K} est de 71.51° ce qui est en accord avec les résultats obtenus dans la littérature [102]. Cela indique que l'inclinaison de spin est présente dans notre échantillon, ce

qui est également un signe de la présence d'acide oléique à la surface des nanoparticules. De plus, la plus petite taille des cristallites conduit à un désordre structurel à la surface puisque le désordre de spin est significatif lorsque le rapport volume/surface est important. Il est également possible que les liaisons de la partie organique avec la matrice de spinelle conduisent à une couche magnétique inactive. Tout ceci peut expliquer la faible magnétisation à saturation de notre échantillon [103]. L'augmentation de la magnétisation de saturation à 80 K et 5 K est due à la diminution de l'énergie thermique à basse température, ce qui provoque l'alignement des moments magnétiques parallèlement à la direction du champ magnétique appliqué.

La valeur H_c de notre échantillon est de 519,89 Oe. Cette valeur est considérablement meilleure que les valeurs trouvées dans la littérature comme le montrent les deux **Tableaux 3.4** et **3.5**. Cette valeur de H_c peut être expliquée par l'effet de l'anisotropie magnéto-cristalline [78]. Il est connu que le Co^{2+} contribue à l'anisotropie magnéto-cristalline au niveau du site octaédrique. Dans notre travail, il y a une petite quantité de Co^{2+} dans le site tétraédrique, ce qui confirme que le Co^{2+} contribue à l'amélioration de H_c [104]. En outre, le dopage de Gd^{3+} et Er^{3+} dans le site octaédrique et contribue également à l'anisotropie cristalline de l'aimant. D'autre part, la formation de liaisons entre le groupe COO^- et les atomes de surface conduit à une déformation et à un désordre de spin de surface. Par conséquent, l'acide oléique joue un rôle dans la création d'une anisotropie à la surface, ce qui permet d'améliorer l'efficacité de l'aimant [78].

Aux températures de 80 K et 5K une augmentation significative de H_c peut être observée. Ceci est confirmé par le fait que notre échantillon devient magnétiquement dur à 5 K. Il est rapporté dans la littérature que H_c a une caractéristique sensible à la température [87]. En fait, l'augmentation de H_c devient plus rapide à basse température. Ceci peut être expliqué par l'effet des fluctuations thermiques du spin bloqué par les barrières d'anisotropie. De plus, en dessous de la température de blocage T_B un couplage d'échange entre le spin du noyau et celui de la surface est prédominant. Dans ce cas peut être décrit comme un modèle d'activation thermique des moments de la barrière d'anisotropie connu sous le nom de loi de Keller [105].

$$H_c = H_0 \left(1 - \frac{T}{T_B}\right)^{1/2} \quad (15)$$

Où H_0 est le champ coercitif à $T=0$ K. Il est clair d'après l'équation que H_c augmente avec la diminution de la température.

La valeur de H_c et le rapport ($\text{SQR} = M_r/M_s$) sont représentés dans le **tableau 3.4**. Il est clair que la valeur de M_r augmente avec la diminution de la température de 300K à 5K confirmant la force de l'anisotropie magnétique qui devient importante à basse température. Il est connu que

la valeur de SQR inférieure à 0,5 indique que les nanoparticules sont multi-domaines et lorsque le SQR est supérieur à 0,5, cela indique que les nanoparticules sont mono-domaines. Lorsque $SQR \sim 0.8$ l'anisotropie est cubique et lorsque $SQR \sim 0.5$ l'anisotropie est uniaxiale. Dans notre travail, la valeur de SQR est inférieure à 0.5 ce qui confirme que les nanoparticules sont multidomaines avec l'existence d'une anisotropie uniaxiale.

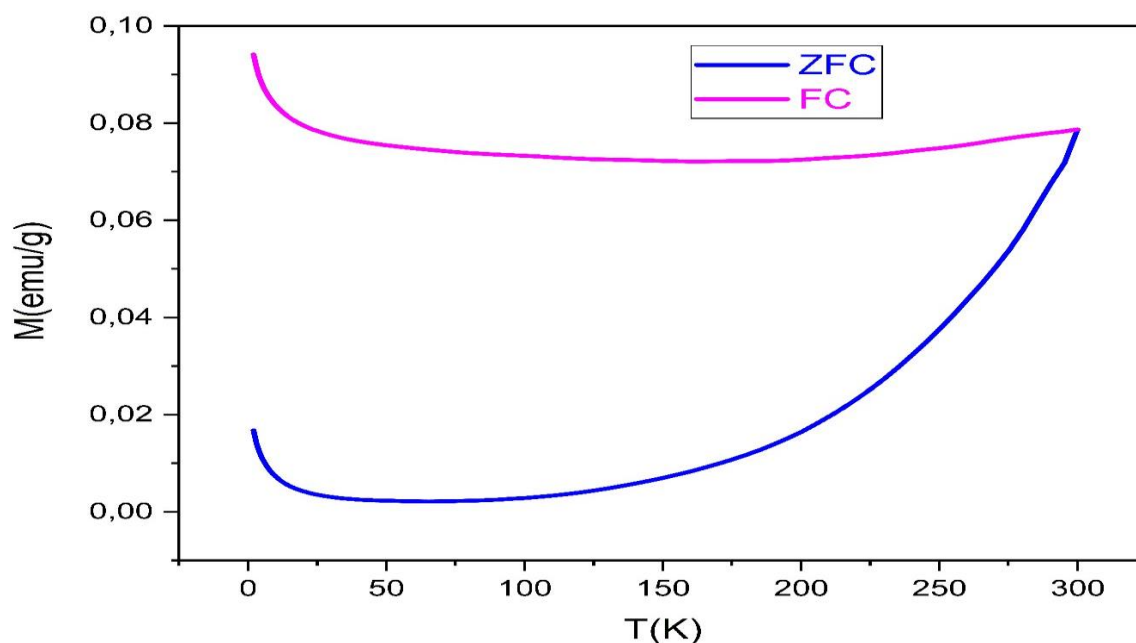


Figure 3-7. Magnétisation refroidie par champ nul et refroidie par champ en fonction de la température, enregistrée dans un champ externe de 10 Oe.

Des mesures magnétiques $M(T)$ suivant les procédures dites de refroidissement par champ (FC) et de refroidissement par champ nul (ZFC) ont été effectuées sur l'échantillon comme indiqué sur la **figure 3.7**. Les particules ont été refroidies dans un champ nul et appliquées après un champ magnétique de 10 Oe. L'aimantation est mesurée en fonction de l'augmentation de la température (ZFC) puis de la diminution de la température (FC) dans la gamme de 4 à 300 K.

Les courbes ZFC montrent une augmentation graduelle sans atteindre la saturation dans la gamme mesurée. On remarque également que la courbe ZFC ne présente pas le pic qu'indique la transition de l'état verrouillé à l'état déverrouillé. De plus, les courbes ne se chevauchent pas à 300 K, ce qui indique que la température de blocage T_B tend vers la région des hautes températures. Les cycles d'hystérésis de la **Figure 3.6** ne montrent aucune courbe superparamagnétique aux températures inférieures à la température ambiante, ce qui est également confirmé par T_B aux températures supérieures à 300 K. Cette observation est en accord avec les résultats obtenus par *Thanigai Arul et al*[106] et *Williams et al*[107]. Cette observation peut être attribuée soit à une large distribution de taille des nanoparticules, soit à l'interaction

dipôle-dipôle dans l'échantillon qui conduit à un élargissement de la transition vers l'état super paramagnétique vers les plus hautes températures. La première possibilité est exclue car l'analyse TEM montre le contraire. Ainsi, l'interaction dipôle-dipôle est responsable de l'absence d'un pic [108], [109]. Il faut noter que l'interaction dipôle-dipôle augmente l'anisotropie globale des échantillons super paramagnétiques de blocage, ce qui conduit à l'augmentation de T_B . De plus, l'augmentation de T_B est également liée à l'augmentation des ions Co^{2+} dans les sites octaédriques. Cependant, la distribution des cations obtenue dans notre travail indique une forte teneur en Co^{2+} au niveau du site octaédrique [108], [109]. Cette augmentation de T_B peut également être expliquée par le renforcement des interactions de super-échange attribuées à la diminution de la distance entre les moments des sites tétraédriques et octaédriques due à la présence de Gd^{3+} et Er^{3+} [110], [111]. D'autre part, il est rapporté dans la littérature que l'augmentation de T_B pour les nanoparticules enrobées est due aux interactions magnétiques dipolaires entre les nanoparticules. Ces interactions vont rendre plus difficile le renversement de l'aimantation spontanée et donc augmenter significativement la température de blocage des nanoparticules [112]–[114].

3.3.6 Conclusion

En résumé, les nanoparticules revêtues **Ni_{0.5} Co_{0.5} Er_{0.1} Gd_{0.3} Fe_{1.6} O₄** ont été synthétisées avec succès par la méthode de précipitation. La formation d'un spinelle monophasé avec le groupe spatial Fdm, des tailles de cristallites de l'ordre de 18 nm ont été confirmées par XRD. La distribution cationique estimée montre que Gd^{3+} et Er^{3+} occupent le site octaédrique tandis que Ni^{2+} , Fe^{3+} , et Co^{2+} sont distribués dans les deux sites avec une petite quantité de Co^{2+} dans le site tétraédrique. La formation des sites octaédriques et tétraédriques ainsi que le revêtement de la bicouche d'acide oléique des nanoparticules sont confirmées par FTIR. La morphologie des nanoparticules est confirmée par TEM et il est observé que les nanoparticules sont quasisphériques. La TGA confirme l'adsorption de l'acide oléique par la surface des nanoparticules avec un nombre de molécules adsorbées d'environ 977 et une valeur de surface revêtue de $1,26 \text{ nm}^2$. L'analyse des propriétés magnétiques montre que l'aimantation à saturation à $T=300\text{K}$ est de 24.04 emu/g et à $T=5\text{K}$ de 69.36 emu/g , tandis que la coercivité est de 519.89 Oe à $T=300\text{k}$ et 9028.72Oe à $T=5\text{K}$. La valeur de la température de blocage est supérieure à la température ambiante en raison de l'effet de dopage des ions Gd^{3+} et Er^{3+} qui améliore les interactions d'échange dans le système. Les résultats de notre étude montrent que les nanoparticules de **Ni_{0.5} Co_{0.5} Er_{0.1} Gd_{0.3} Fe_{1.6} O₄** revêtues d'acide oléique peuvent être utilisées dans plusieurs applications. Par exemple, en combinaison avec des matériaux piézoélectriques,

les nanoparticules de **Ni_{0.5} Co_{0.5} Er_{0.1} Gd_{0.3} Fe_{1.6} O₄** revêtues d'acide oléique peuvent être utilisées dans la conception de dispositifs magnétoélectriques avec une structuration à l'échelle nanométrique et une application biomédicale.

**Chapitre 4 : Propriétés Magnétiques Et Structurelles
D'un Nouveau Nanomatériau $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Gd}_{0.2}$
 $\text{Mo}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$ De Ferrite Spinnelle Revêtu**

4.1 Introduction

Les propriétés des matériaux à l'échelle nanométrique diffèrent sensiblement de celles à l'échelle du monocristal et sont à l'origine du développement de ce que l'on appelle les "nanosciences", de la physique, de la chimie et même de la biologie. La branche la plus appliquée est la "nanotechnologie", qui s'intéresse à la conception, à la caractérisation, à la production et à l'application de structures et de dispositifs obtenus en contrôlant la forme et la taille à l'échelle nanométrique. [115]. Par exemple, dans le cas des nanoparticules ferrimagnétiques ou ferromagnétiques, la réduction de la taille des matériaux conduit à l'existence de propriétés magnétiques originales liées à l'apparition de nouveaux phénomènes physiques [116]. Il est important de souligner que ces nouvelles propriétés magnétiques dépendent fortement des méthodes expérimentales de synthèse et de leurs conditions d'élaboration [117].

Parmi les nanomatériaux les plus étudiés ces dernières années, on peut citer les ferrites spinelles nanométriques de type MFe_2O_4 , en particulier, $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ [118]. L'étude de leurs propriétés physico-chimiques intègre plusieurs domaines de la physique, allant du magnétisme à l'électronique et à l'optique en passant par la chimie [119]. Ils ont l'avantage d'exister sous forme de nanoparticules ou d'agrégats ou de nanoparticules enrobées dans une matrice donnée et également sous forme de poudres nanostructurées. Ces différentes configurations sont largement utilisées dans divers domaines : antenne, électricité, biologie, enregistrement magnétique, transport de médicaments etc. [57], [120]–[124]. L'étude détaillée du magnétisme des ferrites spinelles a montré que les différentes structures magnétiques résultent de la nature antiferromagnétique des interactions de super-échange entre les porteurs de moment occupant les sites tétraédriques et octaédriques, de la topologie et de la nature cationique, et même des phénomènes d'inversion cationiques [117]. Ces mécanismes permettent de comprendre l'origine des propriétés magnétiques des nanoparticules de ferrite [125].

Les chercheurs ont développé de nouvelles méthodes pour modifier les propriétés magnétiques de la ferrite spinelle (MFe_2O_4) comme l'enrobage des nanoparticules avec des matrices organiques car cette méthode représente un outil unique pour modifier significativement la structure de surface par les liaisons entre les ligands de la molécule organique et les atomes de métal de surface [126], [127]. Par conséquent, elle modifie l'aimantation à saturation et l'anisotropie [128]–[131]. Cette modification est due à des facteurs qui se sont avérés affecter de manière significative l'aimantation à saturation et l'anisotropie, tels que le type de groupe fonctionnel des ligands, leur longueur de chaîne, la nature et la force de la liaison, le nombre de couches des molécules de revêtement et le désordre de surface des particules d'origine. Il

convient de noter qu'en raison de la complexité et du nombre de facteurs impliqués, des résultats contradictoires sont observés dans certains cas avec des propriétés magnétiques croissantes ou décroissantes [132] dans les particules d'oxyde à structure spinelle. Outre l'aimantation à saturation, le revêtement organique peut également produire d'autres changements qui ont un impact direct sur les propriétés magnétiques. Les chercheurs montrent que l'enrobage des nanoparticules avec des molécules présentant des caractéristiques stériques appropriées permet de contrôler la distance interarticulaire, modifiant ainsi la force des interactions dipolaires interarticulaires, ce qui contribue à l'anisotropie effective et affecte également fortement l'état magnétique résultant et sa stabilité thermique [133]–[137].

Dans ce contexte, le recouvrement de nanoparticules de Fe_3O_4 de 5 nm de taille par de l'acide oléique et de l'alcool polyvinylique a été étudié par Pérez et al. [128]. Ces chercheurs ont observé une valeur d'aimantation à saturation proche de celle du Fe_3O_4 dans les nanoparticules enrobées d'acide oléique de haute qualité cristalline. En revanche, les nanoparticules enrobées d'alcool polyvinylique ont montré une valeur d'aimantation réduite. De plus, Vasilakaki et al. [138] ont étudié l'effet de l'acide oléique sur les propriétés magnétiques des nanoparticules de spinelle de Co-ferrite et l'ont comparé à celui du diéthylène glycol en combinant des méthodes expérimentales, théoriques et de distribution des cations. Dans cette étude, les nanoparticules enrobées de diéthylène glycol ont un moment magnétique important et une énergie d'anisotropie plus faible que ceux de l'échantillon enrobé d'acide oléique. Vestal et al. [126] ont rapporté l'effet du ligand sur l'anisotropie magnétique de MnFe_2O_4 recouvert d'acide benzoïque et de benzène. Les chercheurs de cette étude ont rapporté une diminution de la coercivité (près de 50%) observée en passant des particules brutes aux particules enrobées. Un effet opposé sur l'aimantation à saturation a été rapporté dans la littérature. Le chercheur a étudié l'effet de l'enrobage de particules de Co-ferrite de taille 3 nm avec de l'acide citrique, une réduction de la magnétisation de saturation a été observée [132], [139].

L'une des techniques utilisées pour améliorer les propriétés magnétiques des nanoparticules de ferrite spinelle enrobées est le dopage avec des éléments de terres rares, qui peut modifier de manière prometteuse les propriétés magnétiques des ferrites spinelles [140]. Le remplacement des ions Fe^{3+} par des éléments de terres rares 4f dans $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ entraîne une modification du couplage d'échange. On s'attend à ce que les ions de terres rares modifient remarquablement les propriétés magnétiques en raison de leur moment magnétique variable.

En outre, ils peuvent être isotropes ou anisotropes en fonction de la variation de la contribution de l'orbitale électronique f aux interactions magnétiques [141], [142]. De nombreux ions de terres rares (tels que Gd^{3+} , Ce^{3+} , Dy^{3+} , La^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} , et Nd^{3+}) ont été utilisés comme dopants

dans les ferrites Ni-Co et plusieurs études ont été réalisées dans ce contexte[42], [43], [46], [47], [143]–[149].

L'évolution rapide des systèmes de communication sans fil a conduit à la demande de systèmes d'antennes avancés avec des performances améliorées. À cette fin, les matériaux magnéto diélectriques, qui présentent à la fois des propriétés diélectriques et magnétiques, ont été largement utilisés pour miniaturiser les antennes. En particulier, les matériaux ferrimagnétiques (ferrites[150]. Dans la Réf. [151], [152] il est montré que la taille de l'antenne peut être considérablement réduite en utilisant la ferrite comme substrat de l'antenne. Selon [44–47] les substrats de ferrite Mg-Cd et de ferrite Ni-Co sont des candidats potentiels pour les antennes miniaturisées. En outre, les ferrites ont suscité beaucoup d'intérêt en raison du comportement anisotrope qu'elles présentent sous l'application d'un champ magnétique. Plusieurs travaux ont utilisé les ferrites dans la conception d'antennes et ont étudié l'effet du champ de polarisation magnétique externe sur les caractéristiques de fonctionnement et d'antenne[153]–[156].

Afin de surmonter le processus de fabrication compliqué requis pour les substrats magnétodiélectriques avec ferrites, des études récentes sur la conception d'antennes ont proposé l'utilisation de substrats composites contenant des particules de ferrite dans une matrice polymère [157]–[160] . Les matériaux composites magnéto-diélectriques à revêtement d'or présentent des propriétés améliorées par rapport à leurs matériaux de base. Ils se composent généralement de deux éléments, la charge sous forme de particules ou de fibres et la matrice dans laquelle la charge est incorporée. En choisissant la matrice, la charge et le procédé de fabrication appropriés, leurs propriétés diélectriques et magnétiques peuvent être adaptées pour répondre à des exigences spécifiques en fonction de l'application [161]. Par conséquent, ces types de composites peuvent être des concurrents prometteurs comme matériau de substrat pour la fabrication d'antennes pour différentes applications telles que les téléphones cellulaires, sans fil, radar, LAN, GPS, Wi-Fi, Bluetooth, téléphones sans fil, télévision, communication par satellite.

Dans ce contexte, l'objectif de ce chapitre est de synthétiser des nanoparticules de ferrite Ni-Co dopées aux terres rares de formule $\text{Ni}_{0.5} \text{Co}_{0.5} \text{Fe}_{1.6} \text{Gd}_{0.2} \text{Mo}_{0.1} \text{Sm}_{0.1} \text{O}_4$ enrobées d'acide oléique en une seule étape par la méthode de co-précipitation, et de comprendre l'effet des interactions entre le tensioactif et les nanoparticules et celui du dopage avec des éléments de terres rares sur les propriétés magnétiques. Ces nanoparticules peuvent être utilisées dans plusieurs applications nanotechnologiques, notamment la technologie de communication sans fil. Le présent travail est accompagné de calculs de premiers principes afin d'approfondir les propriétés structurales, la stabilité et la structure électronique des systèmes étudiés. En effet, des informations détaillées

sur les propriétés structurales, la stabilité et les propriétés électroniques au niveau atomique, qui sont extrêmement difficiles à obtenir expérimentalement, contribuent grandement à la compréhension des mécanismes sous-jacents. Des travaux antérieurs de calculs théoriques de la théorie de la fonction de la densité (DFT) sur des systèmes similaires tels que NiFe_2O_4 et CoFe_2O_4 ont été rapportés [162]–[165]. Cependant, à notre connaissance, aucun travail similaire n'a été rapporté sur les systèmes $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ non dopés ou dopés au Gd, Sm et Mo. En raison du manque de données sur ces systèmes dans la littérature, nous effectuons des calculs DFT sur les systèmes de ferrite Ni-Co non dopés et dopés par Mo, Sm et Gd afin d'obtenir un aperçu de leurs propriétés structurales, de leur stabilité et de leur structure électronique.

4.2 Détails Expérimentaux

4.2.1 Caractérisation Des Échantillons

L'analyse thermique a été réalisée dans un équipement d'analyse thermogravimétrique (TGA) (Q500-TA Instruments), en utilisant une vitesse de chauffage de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ et un poids d'échantillon de 15 mg^{-1} . Des analyses de diffraction des rayons X (XRD) ont été effectuées pour déterminer la phase cristalline de la poudre synthétisée. Les mesures ont été effectuées par un diffractomètre à rayons X (PANalytical, PW3050/60, XRD). Le paramètre du réseau et la taille des cristallites ont été calculés respectivement par la méthode d'affinement de Rietveld et la formule de Debye-Scherrer. Les spectres de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont été enregistrés sur un spectromètre FTIR VERTEX 70 dans la gamme de $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. La microscopie électronique à transmission (TEM) a été utilisée pour déterminer la morphologie des particules. Les mesures magnétiques ont été effectuées par un système de mesure des propriétés magnétiques (Quantum Design MPMS-XL-7AC SQUID) pour étudier le comportement magnétique.

4.2.2 Détails Expérimentaux

Des nanoparticules de $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Gd}_{0.2}\text{Mo}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$ ont été synthétisées par la méthode de Co précipitation de métaux trivalents et divalents (Co^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Gd^{3+} , ...) avec NaOH. En bref, deux solutions aqueuses ont été préparées. La première solution a été préparée par $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec un rapport équimolaire. La deuxième solution a été préparée avec FeCl_3 , $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MoCl_5 et $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec un rapport molaire Fe : Gd : Mo : Sm = 1,6 : 0,2 : 0,1 : 0,1. Les deux solutions sont mélangées et chauffées à 60°C à l'aide d'une plaque

chauffante avec agitateur magnétique pendant 15 minutes, puis l'acide oléique ($C_{18}H_{34}O_2$) est ajouté à la solution. Ensuite, pour augmenter l'homogénéité, la température est augmentée à 80°C . Lorsque la température est stable à 80°C , une solution de NaOH (1.5M) a été injectée goutte à goutte avec une burette jusqu'à ce que le $\text{pH}=12$ de la solution. La solution a été maintenue sous agitation pendant 75 min pour une précipitation totale. Le précipité a été récupéré par filtration sous vide, et pour éliminer le NaCl, le précipité a été lavé avec de l'eau distillée chaude, puis séché à 80°C pendant une nuit. Après séchage, le précipité est broyé avec un mortier en agate et recuit pendant 2 heures à 500°C .

4.2.3 Résultats Et Discussion

4.2.3.1 Analyse ATG ET DSC

Le comportement thermique du précipité obtenu (poudre non calcinée) a été étudié par analyse ATG et DSC (**Fig. 4.1 (a), (b)**) pour optimiser la température de chauffage. Cette analyse thermique a été réalisée sous atmosphère d'air en augmentant la température de 25 à 700°C avec un taux de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Trois pertes de poids ont été observées dans la courbe ATG (**Fig. 4.1 (a)**) et trois pics endothermiques dans le tracé DSC (**Fig. 4.2(b)**).

La première perte de poids (5%) s'étend de 25 à 120°C et est attribuée à l'évaporation de l'eau adsorbée sur la surface de la poudre, et la perte de poids s'étend (2.6%) à 200°C qui est causée par l'élimination des molécules d'eau physiquement adsorbées sur les nanoparticules, illustrée par un pic endothermique à 165°C sur les résultats de DSC [172], [173]. La troisième perte (8.2%) a lieu de 200 à 500°C observée par deux pics endothermiques à 227 et 340°C (**Fig. 4.1 (b)**). D'après les paramètres expérimentaux de la synthèse par Co précipitation, le précipité obtenu à $\text{pH}=12$ avec NaOH est un mélange d'hydroxydes tels que $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Gd}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Sm}(\text{OH})_3$, ..., et d'acide oléique (OA). Les deux pics endothermiques (à 227 et 340°C) sont attribués à l'élimination d'une partie de l'acide oléique libre, à la déshydratation des réactifs hydratés et à la déshydroxylassions des hydroxydes [172]–[180].

La désorption de l'acide oléique a lieu entre 200 et 400°C , conduisant à un mélange de plusieurs composés et donnant lieu à une perte de poids importante autour de 250°C [181], [182]. Lorsque l'acide oléique est lié à la surface des nanoparticules, sa température de décomposition dépend de la taille des particules, et a généralement lieu à une température plus élevée ($>300^\circ\text{C}$) [182]–[184]. C'est ce qui a été observé dans nos résultats par l'analyse DSC, ce qui signifie que les nanoparticules sont recouvertes d'acide oléique [140].

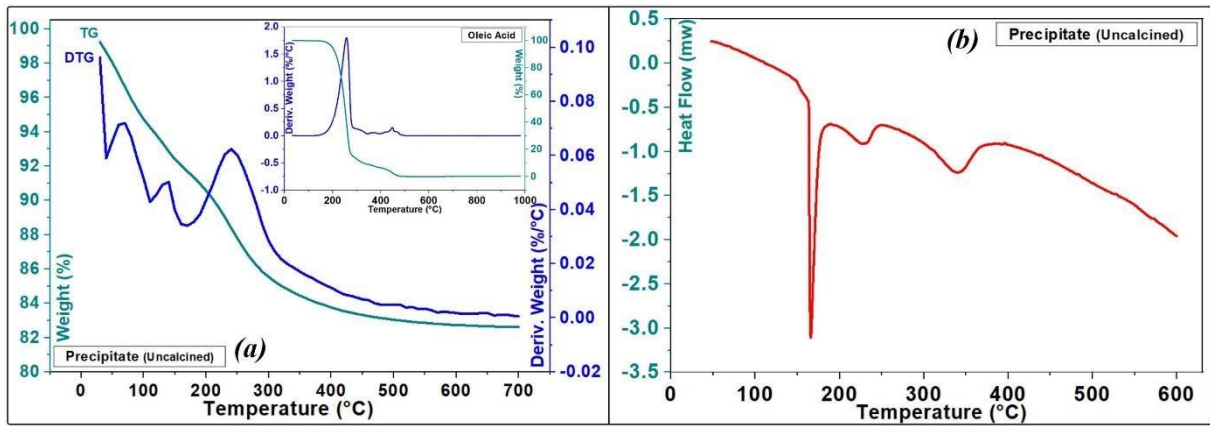
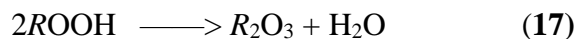


Figure 4-1. Analyses ATG (a) et DSC (b) de la poudre non calcinée (Précipité).

D'autre part, les pertes de poids ont également été attribuées à la déshydratation des hydroxydes ($\text{Gd}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Sm}(\text{OH})_3$, ...) très probablement due à la formation de GdOOH , FeOOH , SmOOH , ... par l'élimination d'une molécule d'eau de l'hydroxyde métallique [176], [179], [180], [185]–[189]. Cette déshydratation est expliquée par les équations suivantes (Eq.16 et 17)

Avec $R = (\text{Fe}, \text{Gd}, \text{Sm}, \dots)$:



La déshydratation des hydroxydes se produit en deux étapes avec une phase intermédiaire (ROOH) pendant le processus de conversion thermique, en plus de la dhydroxylation des hydroxydes ($\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$), ce qui explique les deux pics endothermiques dans les résultats de DSC entre 200 et 400°C [173], [176], [178], [180], [186], [188], [190], [191].

4.2.3.2 Analyse XRD

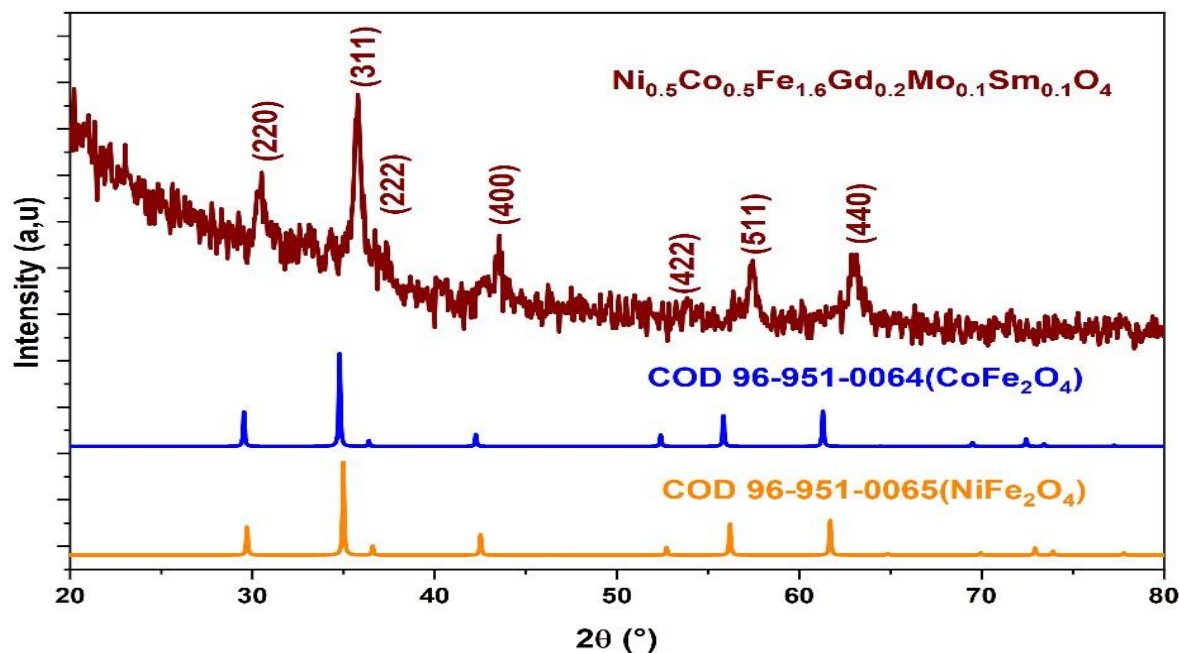


Figure 4-2. Schéma XRD de $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Gd}_{0.2}\text{Mo}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$ avec la carte standard COD 96-951-0064 et COD 96-951-0065 correspondant à la structure spinelle de CoFe_2O_4 et NiFe_2O_4 respectivement.

L'analyse structurale de l'échantillon $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Gd}_{0.2}\text{Mo}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$ a été réalisée à l'aide de l'analyse de la poudre par diffraction des rayons X (DRX). La DRX de la poudre est présentée dans la **Fig. 4.2**. Les pics XRD (022), (113), (222), (400), (422), (511), et (440) indiquent que l'échantillon préparé est une structure cubique spinelle monophasée. Les pics de diffraction sont en bon accord avec la carte standard COD 96-951-0064 et COD 96-951-0065 correspondant à la structure spinelle de CoFe_2O_4 et NiFe_2O_4 respectivement. Ceci confirme la réussite de la synthèse des nanoparticules de $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Gd}_{0.2}\text{Mo}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$. D'autre part, aucun pic d'impureté n'a été observé. En général, il est connu que la solubilité des éléments de terres rares est faible dans la matrice spinelle ce qui conduit à la formation d'une phase ortho-ferrite (AFeO_3). Mais, dans ce travail, aucune phase secondaire n'a été observée, par conséquent, les éléments dopants ont été insérés avec succès et occupent les sites cristallographiques de la structure spinelle. Une partie amorphe est présente dans notre échantillon qui ne donne pas de pic de Bragg. Cette partie correspond à une phase organique d'acide oléique.

Pour déterminer la structure cristallographique des nanoparticules et les paramètres de maille, une analyse d'affinement de Rietveld a été réalisée à l'aide du logiciel Fullprof. La qualité du raffinement a été jugée par le facteur χ^2 . La **figure 4.3** montre le modèle XRD typique affiné

par Rietveld pour notre échantillon. Un très bon ajustement a été obtenu. Tous les pics ont été indexés avec la structure spinelle ayant un groupe spatial Fd-3m. Le paramètre de réseau obtenu est $a = 8.3395 \text{ \AA}$ qui est en accord avec les résultats trouvés dans la littérature [56]–[58].

La taille des cristallites des nanoparticules de $\text{Ni}_{0.5} \text{Co}_{0.5} \text{Fe}_{1.6} \text{Gd}_{0.2} \text{Mo}_{0.1} \text{Sm}_{0.1} \text{O}_4$ a été déterminée en utilisant la formule de Scherrer qui relie la largeur intégrale 2θ à la taille des cristallites D [192]. La valeur résultante de la taille des cristallites est de 23 nm ce qui confirme la nature nanométrique de l'échantillon.

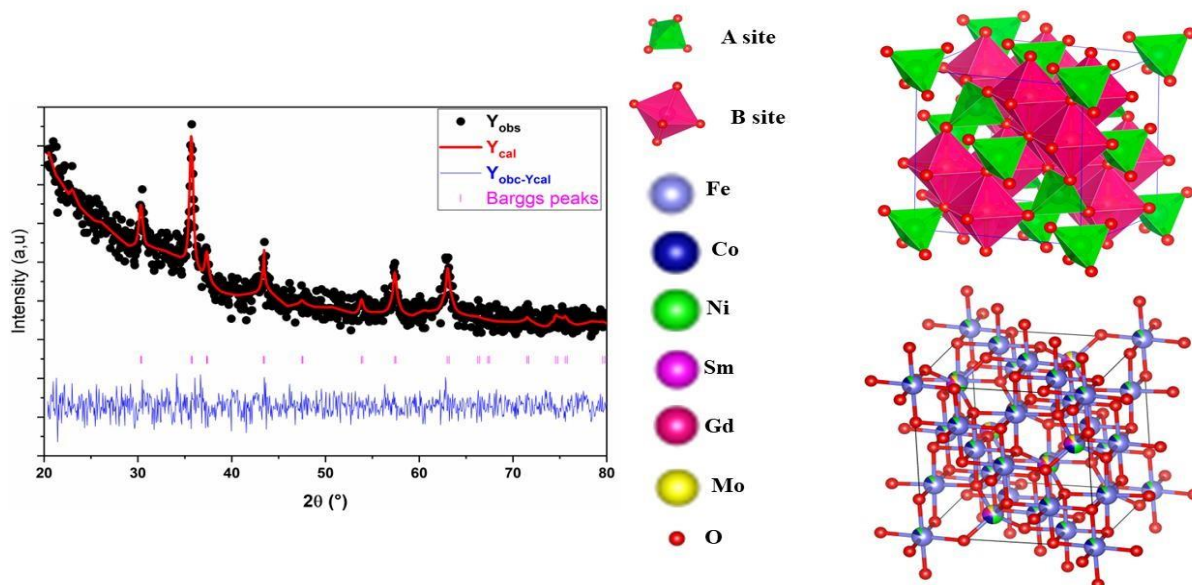
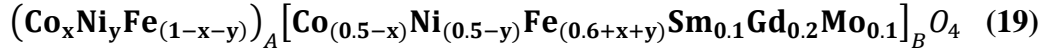


Figure 4-3. Le modèle typique Rietveld-refined DRX de $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Gd}_{0.2}\text{Mo}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$ avec la structure du réseau, les positions des sites A et B, ainsi que les éléments dopants atomiques et leurs positions.

La détermination de la distribution cationique est une clé majeure pour comprendre et expliquer les propriétés physiques des ferrites spinelles[117]. L'étude de la distribution cationique fait l'objet de nombreuses recherches tant d'un point de vue expérimental que théorique[20], [193]–[195]. La ferrite MFe_2O_4 ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}$) dans le cas général cristallise dans la structure spinelle inverse[196]. Dans cette structure, les cations Fe sont répartis entre les deux sites octaédriques et tétraédriques dans des proportions égales, tandis que les cations M occupent uniquement les sites octaédriques. Mais à l'échelle nanométrique et en raison de l'effet nanométrique, la structure inverse devient mixte. [197]–[199]. Dans la littérature, plusieurs méthodes ont été utilisées pour estimer la distribution [200][201][202][203]. Dans notre cas, nous avons choisi d'estimer la distribution cationique par la méthode de diffraction des rayons X couplée au moment magnétique et au paramètre de maille théorique par la méthode de Bertaut[204]. La distribution cationique estimée est déterminée sur la base des conditions suivantes, (a) les ions

Sm^{3+} , Gd^{3+} , et Mo^{3+} ont tendance à occuper les sites B en raison de leurs grands rayons ioniques. (b) Les ions Ni^{2+} et Co^{2+} occupent les sites tétraédriques et octaédriques. (iii) Le nombre de cations sur le site A est de 1 et sur le site B est de 2. La formule pour la distribution des cations de notre échantillon est donnée par :



Le paramètre théorique du réseau est donné par Ref. [106] :

$$\mathbf{a}_{\text{th}} = \frac{8}{3\sqrt{3}} ((r_A + R_o) + \sqrt{3}(r_B + R_o)) \quad (20)$$

Où est le rayon de l'ion oxygène ($R_o = 1.32$), r_A et r_B sont les rayons des sites tétraédriques et octaédriques, respectivement, qui peuvent être calculés à l'aide des équations suivantes :

$$r_A = x r_{\text{Co}^{2+}} + y r_{\text{Ni}^{2+}} + (1 - x - y) r_{\text{Fe}^{3+}} \quad (21)$$

$$r_B = \frac{1}{2} ((0.5 - x) r_{\text{Co}^{2+}} + (0.5 - y) r_{\text{Ni}^{2+}} + (0.6 + x + y) r_{\text{Fe}^{3+}} + 0.1 r_{\text{Sm}^{3+}} + 0.1 r_{\text{Mo}^{3+}} + 0.2 r_{\text{Gd}^{3+}}) \quad (22)$$

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

Le moment magnétique est donné par :

$$M_{\text{cal}} = ((0.5 - x) \mu_{\text{Co}^{2+}} + (0.5 - y) \mu_{\text{Ni}^{2+}} + (0.6 + x + y) \mu_{\text{Fe}^{3+}} + 0.1 \mu_{\text{Sm}^{3+}} + 0.1 \mu_{\text{Mo}^{3+}} + 0.2 \mu_{\text{Gd}^{3+}}) - (x \mu_{\text{Co}^{2+}} + y \mu_{\text{Ni}^{2+}} + (1 - x - y) \mu_{\text{Fe}^{3+}}) \quad (23)$$

Où $\mu_{\text{Fe}^{3+}}$, $\mu_{\text{Ni}^{2+}}$, $\mu_{\text{Co}^{2+}}$, $\mu_{\text{Mo}^{3+}}$, $\mu_{\text{Sm}^{3+}}$, et $\mu_{\text{Gd}^{3+}}$, sont les moments magnétiques des ions Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mo^{3+} , Sm^{3+} et Gd^{3+} , respectivement.

L'estimation de la distribution des cations par la méthode de diffraction des rayons X est basée sur l'observation des rapports d'intensité observés des paires sélectionnées et comparée aux rapports d'intensité calculés selon la formule suivante [205].

$$\frac{I_{hkl}^{\text{Obs}}}{I_{h'k'l'}^{\text{Obs}}} \propto \frac{I_{hkl}^{\text{Cal}}}{I_{h'k'l'}^{\text{Cal}}} \quad (24)$$

Où I_{hkl}^{Obs} et I_{hkl}^{Cal} sont les intensités observées et calculées pour la réflexion (hkl) , respectivement.

Dans cette méthode, nous avons choisi uniquement les plans de réflexion (220), (400), et (440) pour calculer le rapport d'intensité I_{220} / I_{400} et I_{220} / I_{440} car ils sont sensibles à la distribution cationique [205]. Les intensités des plans de réflexion sont calculées par la formule suivante [205]:

$$I_{hkl} = |F|_{hkl}^2 PL_p \quad (25)$$

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 [205] :

$$L_p = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin^2(\theta) \cos(\theta)} \quad (26)$$

Un programme informatique a été utilisé pour déterminer les degrés d'inversion (x) et (y). Ce programme est basé sur le calcul des intensités des plans de réflexion sélectionnés, du moment magnétique et du paramètre théorique du réseau à l'aide des équations (Eq.5, 8 et 10) et les compare aux valeurs expérimentales. La validité de la distribution cationique est jugée par la différence observée entre les valeurs théoriques et expérimentales. La distribution cationique estimée dans ce travail est représentée dans le **tableau 4.1**

$a_{exp}(\text{Å})$	$a_{th}(\text{Å})$	$r_A(\text{Å})$	$r_B(\text{Å})$	$\bar{u}(\text{43m})$ (Å)	Distribution cationique		Réf.
					Site A	Site B	
8.3395	8.4772	0.6710	0.7095	0.3878	Ni _{0.0165} Co _{0.0425} Fe _{0.941}	Ni _{0.4835} Co _{0.4575} Fe _{0.659} Gd _{0.2} Sm _{0.1} Mo _{0.1}	Notre travail
8.3453	8.4988	0.6832	0.7106	0.3885	Ni _{0.133} Co _{0.055} Fe _{0.812}	Ni _{0.367} Co _{0.445} Fe _{0.788} Gd _{0.3} Er _{0.1}	[206]
8.3360	8.3422	0.6555	0.6678	0.3868	Ni _{0.15} Co _{0.05} Fe _{0.8}	Ni _{0.35} Co _{0.45} Fe _{1.18} Tb _{0.01} Tm _{0.01}	[207]
8.368	8.3180	0.6684	0.6534	0.3869	Ni _{0.02} Co _{0.05} Fe _{0.93}	Ni _{0.48} Co _{0.41} Fe _{1.11}	[208]
8.3500	8.3169	0.6591	0.6563	0.3868	Ni _{0.12} Co _{0.05} Fe _{0.83}	Ni _{0.15} Co _{0.68} Fe _{1.17}	[209]
8.3716	8.5384	0.5910	0.7025	0.3824	Ni _{0.04} Co _{0.02} Fe _{0.94}	Ni _{0.96} Co _{0.18} Fe _{0.86}	[210]
8.3680	8.362	0.6738	0.6489	0.3876	Ni _{0.002} Co _{0.058} Fe _{0.94}	Ni _{0.498} Co _{0.442} Fe _{1.06}	[211]
8.349	8.3199	0.6738	0.6489	0.3879	Ni _{0.037} Co _{0.025} Fe _{0.938}	Ni _{0.763} Co _{0.172} Dy _{0.025} Fe _{1.037}	[212]

Tableau 4-1. La distribution cationique de la ferrite Ni-Co trouvée dans la littérature

La distribution cationique estimée dans ce travail montre que la structure des nanoparticules de Ni_{0.5} Co_{0.5} Fe_{1.6} Gd_{0.2} Mo_{0.1} Sm_{0.1} O₄ a une structure spinelle mixte dans laquelle les cations Fe³⁺, Ni²⁺, et Co²⁺ sont distribués dans les sites octaédriques et tétraédriques. Les valeurs des rayons des sites octaédriques (r_B) et tétraédriques (r_A) de la structure spinelle de nos échantillons sont en bon accord avec les valeurs trouvées dans la littérature comme le montre le **tableau 4.2**. En revanche, une différence entre les paramètres de réseau expérimentaux et théoriques a été observée. Ceci est vrai puisque l'expression utilisée pour calculer le paramètre théorique du réseau est exprimée sous l'hypothèse d'une cellule unitaire idéale de la structure spinelle dans laquelle les anions et les cations sont disposés sous forme de sphères parfaitement rigides.

La valeur du paramètre oxygène (u) a été calculée théoriquement à l'aide de la formule suivante [193]:

$$u(\text{43m}) = \frac{(r_A + R_O)}{a_{exp}\sqrt{3}} + \frac{1}{4} \quad (27)$$

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

La valeur de u calculée est légèrement supérieure à celle du paramètre idéal de l'oxygène ($u_{ideal}=0.375\text{Å}$) en raison de la déformation de la cellule unitaire à l'échelle nanométrique. Dans la ferrite spinelle idéale, tous les ions d'oxygène sont disposés dans un empilement cubique

fermé exact avec la valeur de $u_{\text{ideal}} = 0,375 \text{ \AA}$. L'augmentation de la valeur de "u" par rapport à la valeur théorique et aux valeurs de la ferrite Ni-Co non dopée (**Tableau 4.1**) est due à l'expansion des sites B car ils sont occupés par des éléments de plus grand rayon ionique (Sm^{3+} , Gd^{3+} , et Mo^{3+}).

4.2.3.3 Analyse FTIR

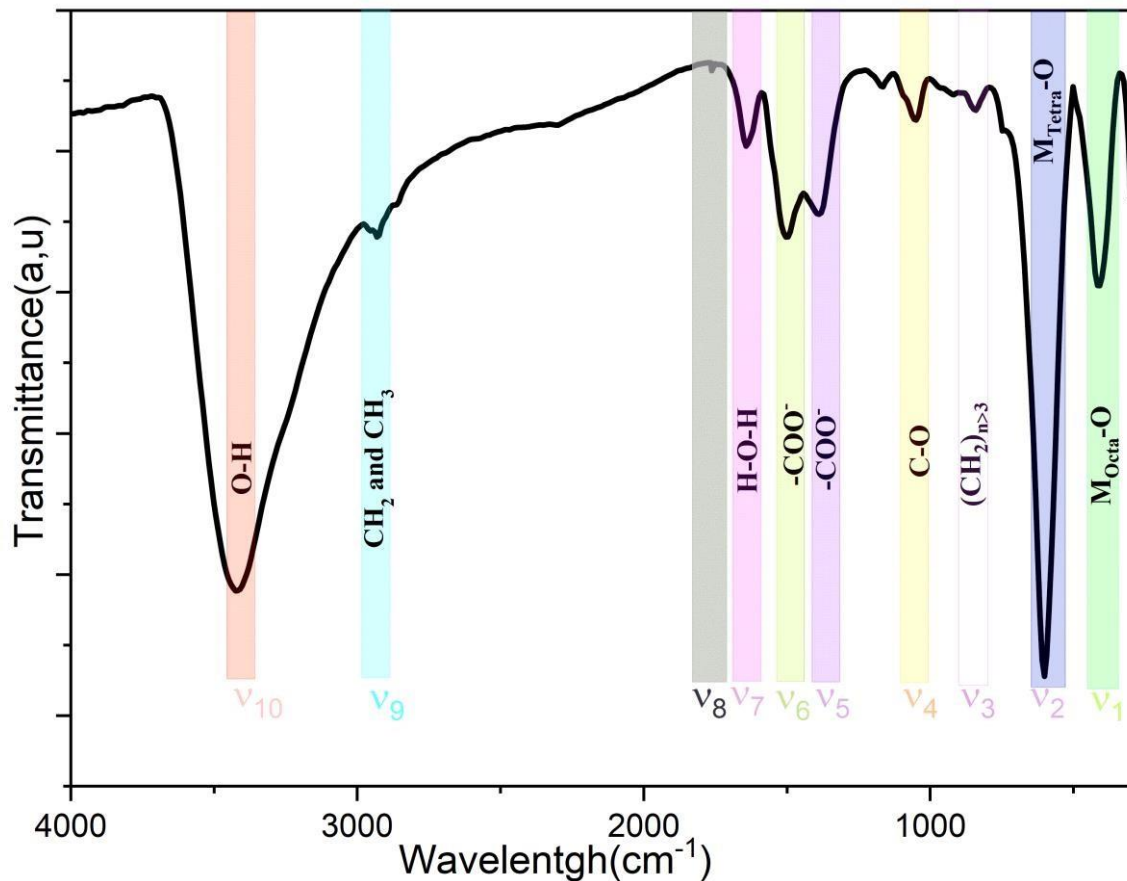


Figure 4-4. Spectres FTIR de Ni_{0,5} Co_{0,5} Fe_{1,6} Gd_{0,2} Mo_{0,1} Sm_{0,1} O₄ avec les différentes liaisons chimiques détectées

L'analyse par spectroscopie infrarouge a été réalisée à température ambiante dans la gamme de 250-4000 cm⁻¹ afin de détecter les liaisons chimiques présentes dans les échantillons, de s'assurer de la formation de la phase ferrite spinelle, d'évaluer l'enrobage des nanoparticules par l'acide oléique et d'étudier les interactions existantes entre la surface des nanoparticules et l'acide oléique.

En général, il y a deux pics d'absorption caractéristiques dans les spectres FTIR des ferrites spinelles qui sont liés aux vibrations d'étirement intrinsèques des liaisons oxygène avec les cations métalliques sur les sites octaédriques et tétraédriques. La première bande autour de 250-450 cm⁻¹ est attribuée à la vibration du métal sur le site octaédrique[213], tandis que la

deuxième bande dans la gamme de $500\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations d'étirement du métal sur le site tétraédrique [196].

Les spectres infrarouges des nanoparticules de $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Gd}_{0.2}\text{Mo}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$ sont présentés dans la **Figure 4.4**. On peut voir sur la **Figure 4.4** que le spectre des nanoparticules préparées présente les deux bandes attendues dans une structure spinelle : ν_1 (413 cm^{-1}) et ν_2 (598 cm^{-1}). La bande vibratoire observée à ν_3 (841 cm^{-1}) correspond à la vibration du groupe $(\text{CH}_2)_{n>3}$ et la bande ν_4 est (1053 cm^{-1}) associée à la vibration (C-O) [71], [72]. Les bandes ν_5 (1388 cm^{-1}) et ν_6 (1495 cm^{-1}) sont attribuées aux vibrations d'étirement asymétriques et symétriques du groupe $(-\text{COO}^-)$. La bande vibratoire observée à ν_9 (2933 cm^{-1}) est associée à l'étirement asymétrique du groupe (CH_2) [214]. La bande vibratoire à ν_{10} (3423 cm^{-1}) est attribuée à la vibration du groupe (O-H) tandis que la bande à ν_7 (1646 cm^{-1}) correspond à l'étirement des liaisons (H-O-H) de l'eau en raison de l'humidité présente dans l'échantillon [215]. Il est à noter que l'existence de vibrations d'étirement asymétriques et symétriques du groupe $(-\text{COO}^-)$ indique que la couche d'acide oléique est déposée avec succès sur la surface des nanoparticules [50]. De plus, l'existence de la bande située à ν_8 (1704 cm^{-1}) indique que les groupes carboxylates sont fixés à la surface des nanoparticules [50], [75].

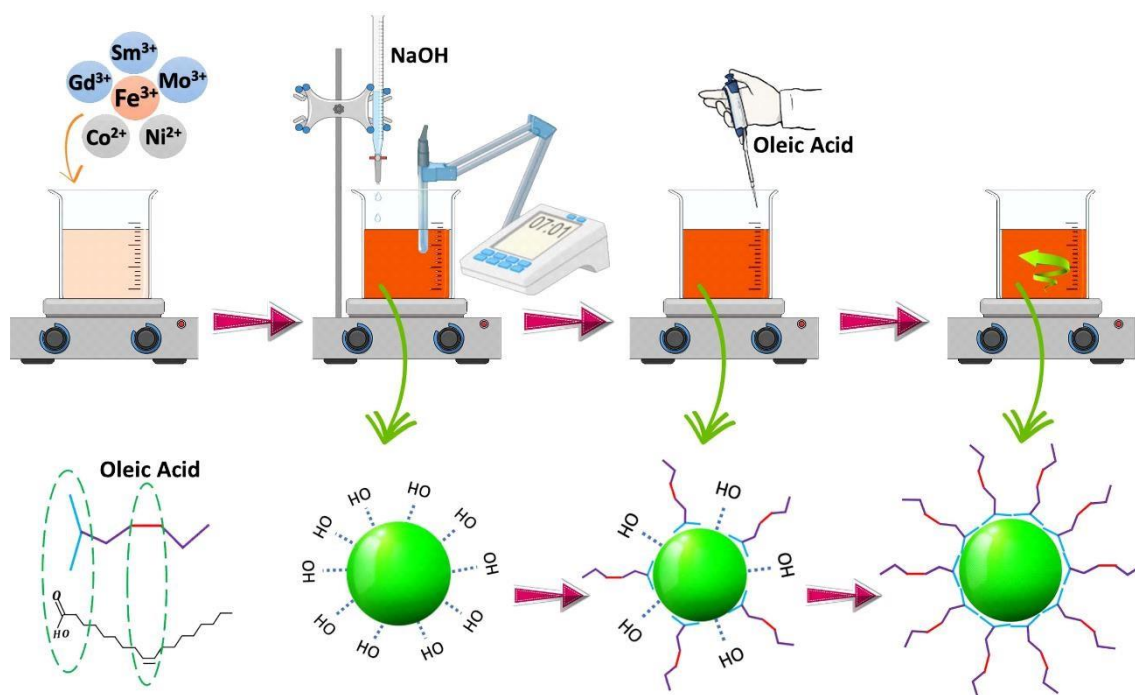


Figure 4-5. La méthode de préparation et le processus de revêtement de surface des nanoparticules.

Plusieurs études dans la littérature rapportent que l'acide oléique a une affinité avec les oxydes en raison de l'interaction chimique entre leurs groupes carboxyle ($-\text{COO}^-$) et les atomes de Fe et de Co. [71], [76]–[79]. Ces interactions peuvent exister sous forme monodentate, bidentate ionique, bidentate de chélation et bidentate de pontage. Ces interactions peuvent être distinguées en calculant la séparation du nombre d'onde (Δ) des bandes $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ et $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$. Les valeurs de Δ dans la gamme ($140\text{-}190\text{cm}^{-1}$) sont associées à une interaction bidentate pontante et celles dans la gamme ($200\text{-}320\text{ cm}^{-1}$) sont attribuées à une interaction monodentate, tandis qu'une valeur de Δ inférieure à 110 est attribuée à une interaction bidentate chélatante [77], [80], [81]. Dans notre cas, l'existence d'une valeur de ($\Delta=107$) montre que la nature de l'interaction est un bidentate chélateur, où l'interaction entre le groupe COO^- et les atomes de surface est covalente. Le processus de revêtement de surface des nanoparticules a été brièvement décrit sur la **figure 4.5**. Il est connu que l'acide oléique forme une couche simple, double ou multiple à la surface des nanoparticules de $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Gd}_{0.2}\text{Mo}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$. La première couche d'acide oléique est déposée sur les nanoparticules par la liaison chimique du groupe carboxyle COO^- avec les atomes de surface. La deuxième couche est formée par l'interaction hydrophobe des chaînes aliphatiques de la couche interne de la première couche avec la couche externe d'acide oléique [54], [75], [80]. Pour les nanoparticules recouvertes d'une seule couche d'acide oléique, elles ne sont dispersées que dans des solvants non polaires comme l'éthanol. Dans notre travail, nous avons utilisé un solvant polaire (eau distillée) pour l'analyse TEM. Les images TEM montrent que les nanoparticules sont agglomérées ce qui confirme que les nanoparticules sont recouvertes uniquement par une couche d'acide oléique ; c'est-à-dire que les queues hydrophobes des molécules d'acide oléique sont orientées vers l'extérieur et forment une couche non polaire qui n'est dispersée que dans des solvants non polaires [75].

4.2.3.4 Étude Morphologique

La morphologie et les caractéristiques microstructurales de $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Gd}_{0.2}\text{Mo}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$ ont été analysées à l'aide de la technique TEM. La **figure 4.6** montre des images sélectionnées de notre échantillon. Toutes les images TEM montrent des agglomérats formés par des particules de formes sphériques et de tailles différentes. La distribution de la taille des particules a été déterminée par un histogramme (**Figure 4.6**) réalisé par les données statistiques générées à l'aide du programme ImageJ. D'après ces résultats statistiques (histogramme), la taille minimale des particules observées est de $\sim 3\text{nm}$, tandis que la taille maximale est de $\sim 16\text{nm}$ et la taille moyenne des particules est de $\sim 8\text{nm}$ (**Figure 4.6**). Ceci confirme que les particules sont bien nanométriques.

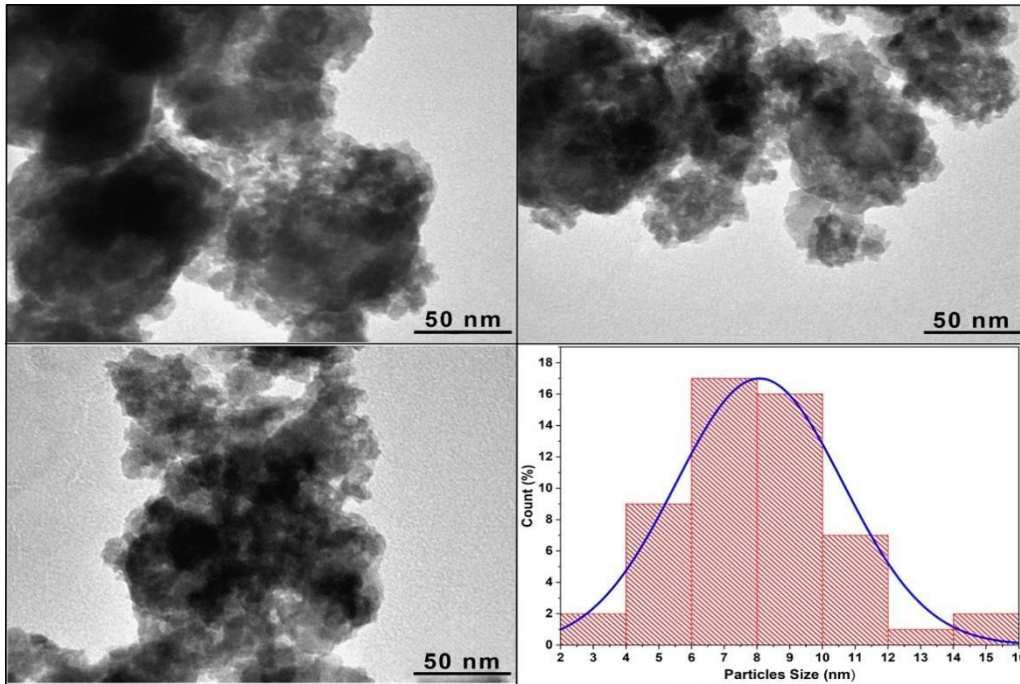


Figure 4-6. Images TEM de $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Gd}_{0.2}\text{Mo}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$ et distribution de la taille des particules

4.2.3.5 Analyse Magnétique

La **figure 4.5** montre le cycle d'hystérésis des nanoparticules à trois températures : 300K, 80K et 5K. Le cycle d'hystérésis a été utilisé pour déterminer les propriétés magnétiques, à savoir l'aimantation à saturation (M_s), l'aimantation rémanente (M_r), la coercivité (H_c) et le rapport de rectangularité (M_r/M_s). Les propriétés obtenues sont présentées dans le **tableau 4.2**.

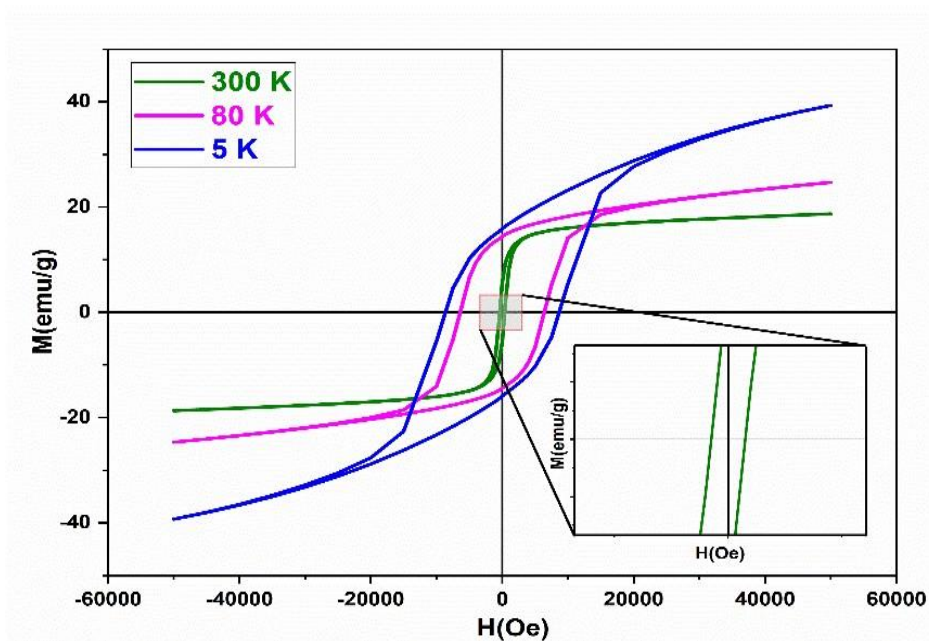


Figure 4-7. Boucles d'hystérésis magnétiques de $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Gd}_{0.2}\text{Mo}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$ mesurées à différentes températures.

	$M_s(\text{emu g}^{-1})$	$M_r(\text{emu g}^{-1})$	$H_c(\text{Oe})$	M_r/M_s	$n_B(\text{cal})$ (μ_B)	$n_B(\text{Obs})$ (μ_B)
300K	21	5.6442	369	0.2795	--	0.9697
80K	29	14.331	6411	0.5117	--	1.3450
5K	48	15.855	8669	0.3330	2.5400	2.2866

Tableau 4-2. Propriétés magnétiques de $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Gd}_{0.2}\text{Mo}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$

La valeur de l'aimantation à saturation (M_s) a été déterminée en utilisant la loi d'approche de la saturation [216]. La valeur trouvée à température ambiante est de 21 emu/g. Cette valeur est comparable aux valeurs des ferrites Ni-Co non dopées trouvées dans la littérature synthétisée par la méthode de Co précipitation et par d'autres méthodes comme le montre le **tableau 4.3**.

D'autre part, cette valeur est comparable aux valeurs des nanoparticules de Ni-Co ferrite dopées par des éléments de terres rares avec des tailles de nanoparticules comprises entre 20 et 30nm comme indiqué dans le **tableau 16**. En général, dans la littérature, les résultats sont divers car les propriétés de la ferrite spinelle dépendent de plusieurs facteurs tels que la méthode de synthèse, la taille des particules, la distribution cationique, le type de spinelle et la température de calcination [117]. Il est à noter que la valeur de l'aimantation à saturation (M_s) des nanoparticules obtenues dans ce travail est inférieure à la valeur M_s de la ferrite Ni-Co monocristal [206], [207]. Ce comportement peut être expliqué en termes de distribution cationique et de taille des nanoparticules. En effet. La ferrite Ni-Co brute cristallise dans la structure spinelle inverse, cependant, à l'échelle nanométrique, la structure inverse devient mixte comme le montre la distribution cationique estimée dans la section analyse XRD. La présence de Co^{2+} dans le site octaédrique donne un ordre magnétique important qui contribue à l'augmentation des interactions d'échange car Co^{2+} est caractérisé par un fort couplage spinorbite. D'autre part, la valeur de M_s trouvée dans ce travail est supérieure à plusieurs travaux trouvés dans la littérature enrobés par des molécules organiques. Plusieurs chercheurs ont démontré que l'encapsulation ou l'enrobage de nanoparticules par une matrice organique diminue significativement l'aimantation à saturation. Sandeep et al. ont rapporté que l'enrobage de nanoparticules de MgFe_2O_4 avec de l'acide oléique provoque une diminution de la valeur de M_s de 41 à 38 emu/g [217]. Olmo et al. ont rapporté que l'enrobage de MFe_2O_4 (M=Fe, Co, et Zn) augmente le champ d'anisotropie et diminue la magnétisation. [218]. Al-Sayed et al.

[219] ont rapporté que l'encapsulation de NiFe_2O_4 avec de l'alginate diminue la valeur de M_s de 21 à 15 emu/g. Mahsa Bayat et al. [220] ont rapporté que l'encapsulation de NiFe_2O_4 dans une matrice de zéolite et d'alginate diminue l'aimantation à saturation de 50%. Hamedreza et al. [221] ont rapporté que la synthèse du nano composite Ca-alginate/carboxyméthyl chitosan/ $\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4$ dans un système unique diminue la valeur de M_s de $\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4$ de 45 à 14 emu/g. Mahnaz et al. [222] ont rapporté que l'encapsulation des nanoparticules de CoFe_2O_4 par de l'alginate diminue la valeur de M_s de 83 à 13 emu/g. Xian-Ming et al. [223] ont trouvé que l'encapsulation de montmorillonite- CoFe_2O_4 dans la matrice d'alginate a montré une réduction de M_s de 59 à 6 emu/g. Jayalakshmi et al. [224] ont démontré que la synthèse du nano composite CoFe_2O_4 -alginate révèle une valeur de M_s de 31 emu/g.

Méthode de préparation	Taille des particules (nm)	Propriétés magnétiques		Réf.
		Ms (emu/g)	Hc(Oe)	
Co-précipitation	23	21	369	Travail actuel
	8	44.9	400.28	[138]
	18	49.36	520	[91]
	27	60.94	542.36	[92]
	33	54	851	[93]
	28	43	950.47	[57]
	25	9.94	192	[61]
Solvothermie	--	45.6	69.2	[58]
Hydrothermique	62	44.41	1145.80	[94]
Technique glycolthermique	--	29.5	51.3	[95]
Sol-gel	50	57.89	910.6	[96]
	14	38	572	[97]
	42	30.86	98	[225]
	33	51	1396	[98]
	46	41	1014	[226]
	42.68	45.42	883.45	[227]

Tableau 4-3. Différents paramètres magnétiques de la ferrite Ni-Co trouvés dans la littérature

Méthode de préparation	Phase	Taille des particules (nm)	Propriétés magnétiques		Réf.
			Ms (emu/g)	Hc (Oe)	
Co précipitation	$Ni_{0.5} Co_{0.5} Fe_{1.6} Gd_{0.2} Mo_{0.1} Sm_{0.1} O_4$	23	21	369	Travail actuel
	$Ni_{0.5} Co_{0.5} Er_{0.1} Gd_{0.3} Fe_{1.6} O_4$	18	24	519	[206]
	$Ni_{0.8} Co_{0.2} Gd_{0.05} Fe_{1.95} O_4$	12	26	217	[143]
	$Ni_{0.8} Co_{0.2} Sm_{0.05} Fe_{1.95} O_4$	13	22	203	
	$Ni_{0.8} Co_{0.2} Eu_{0.05} Fe_{1.95} O_4$	14	24	228	
Micro-émulsion	$Ni_{0.4} Co_{0.6} Gd_{0.1} Dy_{0.1} Fe_{1.8} O_4$	13	16	267	[47]
Route de la céramique	$Ni_{0.7} Co_{0.3} Sm_{0.06} Fe_{1.94} O_4$	--	56	528	[144]
	$Ni_{0.8} Co_{0.2} Dy_{0.025} Fe_{1.975} O_4$	27	53	241	[145]
Hydrothermique	$Ni_{0.4} Co_{0.6} Gd_{0.06} Fe_{1.94} O_4$	47	90	628	[46]
	$Ni_{0.5} Co_{0.5} Dy_{0.04} Ce_{0.04} Fe_{1.94} O_4$	9	31	512	[146]
Sol-gel	$Ni_{0.5} Co_{0.5} Pr_{0.1} Fe_{1.9} O_4$	--	49	700	[42]
	$Ni_{0.5} Co_{0.5} Yb_{0.1} Fe_{1.9} O_4$		45	599	
	$Ni_{0.5} Co_{0.5} Ce_{0.02} Fe_{1.98} O_4$	25	48	1039	[43]
	$Ni_{0.5} Co_{0.5} Nd_{0.025} Fe_{1.975} O_4$	26	31	889	[147]
	$Ni_{0.5} Co_{0.5} Sm_{0.025} Fe_{1.975} O_4$	27	28	977	[226]
	$Ni_{0.5} Co_{0.5} La_{0.02} Fe_{1.98} O_4$	79	58	124	[148]
	$Ni_{0.5} Co_{0.5} Nd_{0.02} Fe_{1.98} O_4$	76	61	185	
	$Ni_{0.5} Co_{0.5} Sm_{0.02} Fe_{1.98} O_4$	79	60	283	
	$Ni_{0.5} Co_{0.5} Gd_{0.02} Fe_{1.98} O_4$	72	64	339	
	$Ni_{0.5} Co_{0.5} Dy_{0.02} Fe_{1.98} O_4$	78	64	267	
	$Ni_{0.5} Co_{0.5} Ce_{0.2} Fe_{1.8} O_4$	55	17	237	[149]
	$Ni_{0.5} Co_{0.5} Ce_{0.2} Fe_{1.8} O_4$ / Graphène	70	15	247	
	$Ni_{0.4} Co_{0.6} Sm_{0.02} Ce_{0.02} Fe_{1.6} O_4$	24	46	1061	[100]
	$Ni_{0.8} Co_{0.2} Dy_{0.05} Fe_{1.95} O_4$	29	64	248	[212]
		$Ni_{0.5} Co_{0.5} Gd_{0.125} Fe_{1.875} O_4$	27.5	20.78	982.8

Tableau 4-4. Différents paramètres magnétiques de la ferrite Ni-Co dopée trouvés dans la littérature

Dans ce contexte. La présence d'éléments de terres rares (Gd^{3+} , 7) et (Sm^{3+} , 0.71) dans notre structure occupant des sites octaédriques peut améliorer l'interaction de super-échange de type ($Fe^{3+}-O-Gd^{3+}$) et ($Fe^{3+}-O-Sm^{3+}$) car Gd^{3+} est caractérisé par un moment magnétique élevé et Sm^{3+} est caractérisé par un fort couplage spin-orbite. Mais malgré la présence de ces éléments de terres rares, l'aimantation à saturation M_s n'est pas améliorée. Pour avoir une idée des interactions de super-échange dans notre structure, il est important de calculer les distances et les angles interatomiques. Pour faire cela, nous avons utilisé les équations proposées par [193]. Les distances interatomiques, c'est-à-dire les distances cation-anion (Me-O) (p, q, r et s) et cation-cation (Me-Me) (b, c, d, e et f) ainsi que les angles (θ_1 ; θ_2 ; θ_3 ; θ_4 et θ_5) ont été calculés et peuvent être vus dans le **tableau 4.3** et le **tableau 4.4**. Le comportement magnétique de la structure spinelle AB_2O_4 est largement régi par trois types d'interactions de super-échange, à savoir A-A, A-B et B-B, entre les ions dans les sites A et B. Il convient de noter que les angles de distance (θ_1 et θ_2) sont liés aux interactions A-B et l'angle θ_5 est lié à l'interaction A-A tandis que l'angle (θ_3 et θ_4) est lié aux interactions B-B [228]. Parmi elles, A-B est plus forte que BB, tandis que A-A est faible en raison de la grande séparation entre les deux ions dans le site A [193]. Dans notre travail, nous remarquons que les angles

θ_1 , (θ_2 , θ_4 et θ_5 diminuent tandis que l'angle θ_3 augmente. D'autre part, nous remarquons que les distances (p, r et s) augmentent alors que les autres distances diminuent. De ces résultats, nous concluons que les interactions de super-échange de type A-B et A-A diminuent alors que les interactions B-B augmentent en raison de la présence d'éléments de terres rares dans le site B. La diminution des interactions A-B et A-A, qui sont les plus dominantes dans la structure spinelle, est probablement une des raisons de la faible aimantation à saturation observée dans notre travail.

Paramètres	b(Å)	c(Å)	d(Å)	e(Å)	f(Å)	p(Å)	q(Å)	r(Å)	s(Å)	Ref
Ni _{0.5} Co _{0.5} Fe _{1.6} Gd _{0.2} Mo _{0.1} Sm _{0.1} O ₄	2.9484	3.4573	3.6111	5.4166	5.1068	1.9781	1.9904	3.8114	3.6727	Travail actuel
Ni _{0.5} Co _{0.5} Er _{0.1} Gd _{0.3} Fe _{1.6} O ₄	2.9505	3.4597	3.6136	5.4204	5.1104	1.9736	2.0019	3.8334	3.6786	[206]
Ni _{0.5} Co _{0.5} Fe ₂ O ₄	2.9585	3.4691	6.6234	5.4351	5.1243	2.0334	1.9131	3.6634	3.6572	[90]

Tableau 4-5. Distances inter-ioniques calculées entre les cations-anions (Me-O) et les cations-cations (Me-Me) de l'échantillon.

Parameters	$\theta_1(^{\circ})$	$\theta_2(^{\circ})$	$\theta_3(^{\circ})$	$\theta_4(^{\circ})$	$\theta_5(^{\circ})$	Ref
Ni _{0.5} Co _{0.5} Fe _{1.6} Gd _{0.2} Mo _{0.1} Sm _{0.1} O ₄	121.193	136.293	96.36361	123.67	68.9548	Travail actuel
Ni _{0.5} Co _{0.5} Er _{0.1} Gd _{0.3} Fe _{1.6} O ₄	120.974	135.4877	96.7434	126.7518	68.4219	[206]
Ni _{0.5} Co _{0.5} Fe ₂ O ₄	123.0226	143.5575	93.3504	126.0281	73.6253	[90]

Tableau 4-6. Les angles de liaison calculés de l'échantillon

La deuxième raison de la diminution de l'aimantation à saturation est l'effet de la taille des particules. Le passage du matériau en monocristal aux nanoparticules de ferrite modifie plusieurs propriétés magnétiques [229]. L'amélioration de l'anisotropie de surface entraîne une augmentation de la coercivité des particules. Cependant, il peut y avoir une diminution de l'aimantation par rapport au matériau brut qui peut être causée par un défaut d'alignement des spins par rapport à la direction de l'aimantation globale de la particule. Ce défaut d'alignement est appelé "spin canting"[230]. Le rôle de l'anisotropie de surface dans le désordre de spin de surface est très important car il est généré par la diminution de la coordination des atomes de surface. Dans les particules de ferrite. La présence de surfactants (acide oléique) adsorbés à la surface des particules renforce cette anisotropie et l'orientation des spins de surface est fixée dans des directions désordonnées en raison de la formation de liaisons entre COO⁻ et les particules de surface [78].

Pour étudier l'existence de l'inclinaison du spin, nous avons calculé le moment magnétique expérimental $n_B(\mathit{obs})$ et comparé la valeur obtenue avec le moment magnétique théorique calculé à partir de la distribution cationique. Le moment magnétique expérimental a été calculé par la formule suivante [157] :

$$n_B(\mathit{obs}) = \frac{M \times M_s}{5585} \quad (28)$$

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

Le moment magnétique théorique a été calculé en utilisant le modèle de ferrimagnétisme à deux sous-réseaux de Néel. Selon ce modèle, les moments magnétiques des ions sur les sites tétraédrique (A) et octaédrique (B) ont des alignements antiparallèles et leurs spins ont une structure colinéaire [231]. Le moment magnétique théorique $n_B(\mathit{cal})$ par unité de formule en est donné comme suit [232]:

$$n_B(\mathit{cal}) = M_B - M_A \quad (29)$$

Les valeurs théoriques et expérimentales du moment magnétique sont de 2,54 et 2,28 μ_B respectivement. Il est clair que la valeur du moment magnétique théorique est supérieure à la valeur du moment magnétique expérimental, ce qui confirme qu'une partie des spins est inclinée. Pour calculer l'angle d'inclinaison, nous avons utilisé le modèle de Yafet et Kittle (YK) [233]. Dans ce modèle, l'angle d'inclinaison des spins est donné par l'équation suivante :

$$n_B = M_B \cos(\theta_{Y-K}) - M_A \quad (30)$$

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

La valeur obtenue de l'angle θ_{Y-K} est de 15°, ce qui confirme que dans notre échantillon, des spins inclinés coexistent avec des spins colinéaires. L'observation de spins inclinés dans notre échantillon est due à l'effet de l'acide oléique qui établit des liaisons avec les atomes de surface de la nanoparticule comme déjà expliqué dans la sous-section "4.2.4.3 Analyse FTIR".

La réduction de la valeur de Ms peut également être attribuée à la présence d'une couche d'acide oléique non magnétique à la surface de l'échantillon, qui diminue l'interaction entre les particules et réduit l'échange d'énergie [234]. L'aimantation de premier ordre des particules est utilisée pour estimer l'épaisseur de la couche non-magnétique en utilisant l'équation suivante [161] :

$$M_s = M_s(\mathit{Bulk}) \left(1 - \frac{6t}{D}\right) \quad (31)$$

Où $M_s(Bulk)=65$ emu/g est l'aimantation de la ferrite Ni-Co à température ambiante, t est l'épaisseur de la couche non-magnétique, et D est la taille des cristallites d'après les diagrammes XRD de l'échantillon. La valeur de l'épaisseur de la couche non-magnétique est de 2,6 nm.

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

La valeur de la coercivité de notre échantillon est de 369 Oe. Cette valeur est supérieure aux valeurs des ferrites Ni-Co synthétisées par la méthode de co-précipitation avec des tailles de nanoparticules comprises entre 10 et 25 nm comme le montre le **tableau 4.3**. La raison de l'amélioration de la coercivité observée est due au fait que les molécules d'acide oléique se lient fortement aux atomes de surface de notre échantillon. La forte liaison de l'acide oléique est confirmée par l'analyse FTIR. La présence de molécules d'acide oléique sur la surface crée une anisotropie sur la surface. Par conséquent, l'application d'un champ magnétique externe ne peut pas facilement réorienter certains spins. L'acide oléique joue donc un rôle dans la création d'une anisotropie à la surface, ce qui conduit à une augmentation de H_c [206], [235], [236].

Une augmentation significative de la coercivité a été observée aux deux températures 80 K et 5 K. En fait, l'augmentation de H_c devient plus rapide à basse température. Ceci peut être expliqué par le fait que les fluctuations thermiques des spins sont bloquées par les barrières d'anisotropie [87]. De plus, en dessous de la température de blocage T_B , un couplage d'échange entre le spin du noyau et le spin de surface est prédominant [105].

4.3 Conclusion

En résumé, des nanoparticules de $Ni_{0.5} Co_{0.5} Fe_{1.6} Gd_{0.2} Mo_{0.1} Sm_{0.1} O_4$ recouvertes d'acide oléique ont été préparées dans ce travail. Le comportement thermique, étudié par analyse TGA et DSC, a permis d'identifier les différentes transformations chimiques par le traitement thermique, permettant d'optimiser la température de chauffage du processus de synthèse. La formation de la structure spinelle de groupe spatial Fd-3m et d'une taille de cristallite de 23 nm a été confirmée par XRD. L'estimation de la distribution des cations révèle que notre structure devient mixte à l'échelle nanométrique dans laquelle les cations Ni^{2+} , Co^{2+} et Fe^{3+} sont distribués dans les deux sites cristallographiques. Le FTIR a montré la présence des deux sites cristallographiques caractéristiques de la structure spinelle, il a également confirmé l'enrobage des nanoparticules par une seule couche d'acide oléique. Les images TEM ont montré des agglomérats formés par des particules de différentes tailles avec des formes sphériques.

L'analyse des propriétés magnétiques a montré une magnétisation de saturation de 21 emu/g et une coercivité de 369 Oe à température ambiante. La valeur d'aimantation à saturation obtenue a été interprétée en termes d'interactions d'échange dues à la présence d'éléments de terres rares dans notre structure. La présence de spin canting dans notre échantillon est due à une forte liaison de l'acide oléique avec les nanoparticules de surface. La valeur de coercivité a été expliquée en termes d'anisotropie créée par l'acide oléique. Les calculs DFT ont montré que la structure électronique du système ferrite Ni-Co non dopé est isolante, tandis que le dopage avec Mo, Sm et Gd introduit des états d'impureté au milieu de la bande interdite et déplace le niveau d'énergie de Fermi vers la bande de conduction dans le cas du dopage Mo, favorisant la conductivité électronique du système ferrite Ni-Co. Les résultats obtenus dans ce travail montrent que les nanoparticules de $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Gd}_{0.2}\text{Mo}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$ revêtues d'acide oléique peuvent être utilisées dans plusieurs applications nanotechnologiques, notamment la technologie de communication sans fil. .

Conclusion Générale

Dans cette thèse, nous avons synthétisé des nanoparticules de ferrite de Ni-Co, de formules $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Er}_x\text{Gd}_y\text{Fe}_{2-x-y}\text{O}_4$ ($x=0.1$ et $y=0.3$) et $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Gd}_x\text{Mo}_y\text{Sm}_z\text{Fe}_{2-x-y-z}\text{O}_4$ ($x=0.2$, $y=z=0.1$), nous avons étudié les effets du dopage aux Gd^{3+} , Er^{3+} , Sm^{3+} et Mo^{3+} sur leurs propriétés structurales, magnétiques et morphologiques. Au cours de ce travail, nous avons préparé les nanoparticules par la voie de synthèse de co-précipitation. Cette méthode a été utilisée car elle est simple et économique, permettant ainsi de produire de grandes quantités de nanoparticules avec un contrôle raisonnable de la composition chimique et de la taille des particules.

Les nanoparticules ainsi obtenues ont été caractérisées par la diffraction aux rayons X (DRX) indiquant une structure spinelle cubique monophasée de haute pureté. La taille des cristallites calculée à partir des données DRX était de l'ordre de 18 nm pour $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Er}_x\text{Gd}_y\text{Fe}_{2-x-y}\text{O}_4$ ($x=0.1$ et $y=0.3$) et de 23 nm pour $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Gd}_x\text{Mo}_y\text{Sm}_z\text{Fe}_{2-x-y-z}\text{O}_4$ ($x=0.2$, $y=z=0.1$). La structure spinelle a aussi été confirmée par la spectroscopie IR-FT.

Les distributions cationiques des ferrites de Co-Mg et Co-Zn dopés au Gd^{3+} ont été déterminées à l'aide d'un programme combiné avec les données DRX :

- ❖ Pour les nanoparticules de ferrite de Ni-Co, de formule $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Er}_x\text{Gd}_y\text{Fe}_{2-x-y}\text{O}_4$ ($x=0.1$ et $y=0.3$) La distribution cationique ainsi déterminée révèle que Gd^{3+} et Er^{3+} occupent le site octaédrique, tandis que Ni^{2+} , Fe^{3+} et Co^{2+} sont distribués dans les deux sites, avec une petite quantité de Co^{2+} dans le site tétraédrique.
- ❖ Pour les nanoparticules de ferrite de Ni-Co, de formule $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Gd}_x\text{Mo}_y\text{Sm}_z\text{Fe}_{2-x-y-z}\text{O}_4$ ($x=0.2$, $y=z=0.1$), La distribution cationique montre que notre structure devient mixte à l'échelle nanométrique dans laquelle les cations Ni^{2+} , Co^{2+} et Fe^{3+} sont distribués dans les deux sites cristallographiques.
- ❖ Nous avons étudié aussi les effets du dopage aux Gd^{3+} , Er^{3+} , Sm^{3+} et Mo^{3+} sur les propriétés magnétiques des nanoparticules élaborées :
- ❖ Pour les nanoparticules de ferrite de Ni-Co, de formule Ni-Co, de formules

$\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Er}_x\text{Gd}_y\text{Fe}_{2-x-y}\text{O}_4$ ($x=0.1$ et $y=0.3$). les valeurs d'aimantation à saturation M_s , mesurées à 300 K est diminué et la force de coercivité H_c augment indiquent que le dopage aux Gd^{3+} et Er^{3+} et la présence d'acide oléique dans la surface des nanoparticules de ferrite de Ni-Co est responsable de cette observation. En effet, le dopage de Gd^{3+} et Er^{3+} dans le site octaédrique et contribue à anisotropie magnéto-cristalline. D'autre part,

la formation de liaisons entre le groupe COO^- et les atomes de surface conduit à une déformation et à un désordre de spin de surface. Par conséquent, l'acide oléique joue un rôle dans la création d'une anisotropie à la surface résultant en l'amélioration de H_c . la diminution observée dans M_s est due à la présence de l'inclinaison du spin dans notre échantillon, ce qui est également un signe de la présence d'acide oléique à la surface des nanoparticules.

- ❖ Pour les nanoparticules de ferrite de Ni-Co, de formule $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Gd}_x\text{Mo}_y\text{Sm}_z\text{Fe}_{2-x-y-z}\text{O}_4$ ($x=0.2$, $y=z=0.1$), l'étude des propriétés magnétiques a montré une magnétisation de saturation de 21 emu/g et une coercivité de 369 Oe à température ambiante. La valeur d'aimantation à saturation obtenue a été interprétée en termes d'interactions d'échange dues à la présence d'éléments de terres rares dans notre structure. La présence de l'inclinaison du spin dans notre échantillon est due à une forte liaison de l'acide oléique avec les nanoparticules de surface. La valeur de coercivité a été expliquée en termes d'anisotropie créée par l'acide oléique.

Les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse, montrent que la maîtrise de l'élaboration et le contrôle des tailles des particules et leur qualité cristalline à l'échelle nanométrique, avec l'obtention de propriétés structurales, magnétiques et morphologiques très intéressantes. Les propriétés magnétiques observées dans le présent travail sont significativement améliorées, montrant que la méthode de co-précipitation est efficace pour synthétiser des nanoparticules avec des propriétés magnétiques élevées. Les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse, montrent que l'obtention de propriétés structurales, magnétiques et morphologiques très intéressantes de ces nanoparticules, ainsi que la maîtrise de leur élaboration et le contrôle de leurs tailles de particules et leur qualité cristalline. Par conséquent, ces types de ferrite peuvent être des concurrents prometteurs en tant que matériau de substrat pour la fabrication d'antennes pour différentes applications telles que les téléphones cellulaires, les téléphones sans fil, les radars, les réseaux locaux, les GPS, les Wi-Fi, les Bluetooth, les téléphones sans fil, la télévision, la communication par satellite.

Liste Des Références

- [1] « RS 0.784.16 - Convention internationale des télécommunications du 6 novembre 1982 (avec annexes, protocole final et protocole add.) ». https://www.fedlex.admin.ch/eli/cc/1985/1093_1093_1093/fr (consulté le 21 juin 2022).
- [2] « TÉLÉCOMMUNICATIONS - Histoire - Encyclopædia Universalis ». <https://www.universalis.fr/encyclopedie/telecommunications-histoire/> (consulté le 21 juin 2022).
- [3] *Histoire des systèmes de télécommunication. Avec fil ou sans fil, des inventions pour communiquer* - Claude Nowakowski, Alain Roux. Consulté le: 21 juin 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.decitre.fr/livres/histoire-des-systemes-detelecommunication-9782852069633.html>
- [4] « Evolution of wireless technologies 1G to 5G in mobile communication - RF Page ». <https://www.rfpage.com/evolution-of-wireless-technologies-1g-to-5g-in-mobilecommunication/> (consulté le 21 juin 2022).
- [5] S. Hasnain, « Accurate antenna localization derived from phase pattern measurements », 2017.
- [6] M. M. Soliman et M. Hakim, « DESIGN AND SIMULATION OF MICROSTRIP PATCH ANTENNAS FOR 5G WIRELESS COMMUNICATION », 2019.
- [7] J. Uddin, M. B. I. Reaz, M. Hasan, A. Nordin, et M. Ibrahimy, « UHF RFID antenna architectures and applications », vol. 5, mai 2010.
- [8] U. Trick, *5G: An Introduction to the 5th Generation Mobile Networks*. De Gruyter, 2021. doi: 10.1515/9783110724509.
- [9] « 3GPP on track to 5G ». https://www.3gpp.org/news-events/3gpp-news/1787ontrack_5g (consulté le 21 juin 2022).
- [10] M. Ali et A. Sebak, « Directive antennas for future 5G mobile wireless communications », *2017 XXXII Ind Gen. Assem. Sci. Symp. Int. Union Radio Sci. URSI GASS*, 2017, doi: 10.23919/URSIGASS.2017.8105059.
- [11] PIPISTRELLE, « 1. La fréquence », *TPE - Les chauves-souris et l'écholocation*, 3 janvier 2014. <https://tpechauvesourisultrasons.wordpress.com/2014/01/03/1-lafrequence/> (consulté le 21 juin 2022).
- [12] H. Jaafar, M. T. Ali, S. Subahri, A. L. Yusof, et M. K. M. Salleh, « Improving gain performance by using air substrate at 5.8GHz », in *2012 International Conference on Computer and Communication Engineering (ICCCCE)*, Kuala Lumpur, Malaysia, juill. 2012, p. 95-98. doi: 10.1109/ICCCCE.2012.6271159.
- [13] H. Abdeslam, K. Djamel, B. Mounir, U. M'sila, U. M'sila, et U. M'sila, « Etude et conception d'une antenne patch ultra large bande ULB à bande rejetée », p. 79.
- [14] S. X. Ta, H. Choo, et I. Park, « Broadband Printed-Dipole Antenna and Its Arrays for 5G Applications », *IEEE Antennas Wirel. Propag. Lett.*, vol. 16, p. 2183-2186, 2017, doi: 10.1109/LAWP.2017.2703850.

- [15] R. B. Jotania et S. H. Mahmood, *Magnetic Oxides and Composites*. Materials Research Forum LLC, 2018.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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 $Mg_xFe_{3-x}O_4$ nanoparticles », *J. Solid State Chem.*, vol. 182, n° 9, p. 2423-2429, sept. 2009, doi: 10.1016/j.jssc.2009.06.036.
- [19] 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 $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ ferrites », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 217, p. 012138, mars 2010, doi: 10.1088/17426596/217/1/012138.
- [20] 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 $CoFe_2O_4$ nanoparticles », *J. Alloys Compd.*, vol. 716, p. 171-183, sept. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.05.048.
- [21] 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.
- [22] Z. K. Heiba, « Cation distribution correlated with magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles defective by vanadium doping », p. 20.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] U. Chakraborty, A. Kundu, S. K. Chowdhury, et A. K. Bhattacharjee, « Compact dualband microstrip antenna for IEEE 802.11 a WLAN application », *IEEE Antennas Wirel. Propag. Lett.*, vol. 13, p. 407-410, 2014.
- [26] M. S. Khan, M. F. Shafique, A. Naqvi, A.-D. Capobianco, B. Ijaz, et B. D. Braaten, « A miniaturized dual-band MIMO antenna for WLAN applications », *IEEE Antennas Wirel. Propag. Lett.*, vol. 14, p. 958-961, 2015.
- [27] L. J. Chu, « Physical limitations of omni-directional antennas », *J. Appl. Phys.*, vol. 19, n° 12, p. 1163-1175, 1948.
- [28] H. Mosallaei et K. Sarabandi, « Design and modeling of patch antenna printed on magneto-dielectric embedded-circuit metasubstrate », *IEEE Trans. Antennas Propag.*, vol. 55, n° 1, p. 45-52, 2007.
- [29] J. S. Colburn et Y. Rahmat-Samii, « Patch antennas on externally perforated high dielectric constant substrates », *IEEE Trans. Antennas Propag.*, vol. 47, n° 12, p. 1785-1794, 1999.

- [30] N. K. Saxena, N. Kumar, et P. K. S. Pourush, « Effect of LiTiMg ferrite as substrate for linear array of equilateral triangular microstrip patches under external magnetic field », *IJRSP Vol401 Febr. 2011*, févr. 2011, Consulté le: 3 février 2021. [En ligne]. Disponible sur: <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/11198>
- [31] S. R. Bhongale, « Mg-Nd-Cd ferrite as substrate for X-band microstrip patch antenna », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 499, p. 165918, 2020.
- [32] 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.
- [33] J. A. Ali, A. M. Kalhury, A. N. Sabir, R. N. Ahmed, N. H. Ali, et A. D. Abdullah, « A state-of-the-art review of the application of nanotechnology in the oil and gas industry with a focus on drilling engineering », *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 191, p. 107118, août 2020, doi: 10.1016/j.petrol.2020.107118.
- [34] G. Cheraghian, S. Rostami, et M. Afrand, « Nanotechnology in Enhanced Oil Recovery », *Processes*, vol. 8, n° 9, Art. n° 9, sept. 2020, doi: 10.3390/pr8091073.
- [35] Inamuddin et A. M. Asiri, Éd., *Applications of Nanotechnology for Green Synthesis*. Cham: Springer International Publishing, 2020. doi: 10.1007/978-3-030-44176-0.
- [36] T. Prakash, G. V. M. Williams, J. Kennedy, et S. Rubanov, « High spin-dependent tunneling magnetoresistance in magnetite powders made by arc-discharge », *J. Appl. Phys.*, vol. 120, n° 12, p. 123905, sept. 2016, doi: 10.1063/1.4963293.
- [37] T. Prakash, G. V. M. Williams, J. Kennedy, et S. Rubanov, « Formation of magnetic nanoparticles by low energy dual implantation of Ni and Fe into SiO₂ », *J. Alloys Compd.*, vol. 667, p. 255-261, mai 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.01.172.
- [38] A. Mandal, A. Ghosal, A. Majumdar, A. Ghosh, A. Das, et S. K. Das, « Analysis of feeding techniques of rectangular microstrip antenna », in *2012 IEEE International Conference on Signal Processing, Communication and Computing (ICSPCC 2012)*, Hong Kong, China, août 2012, p. 26-31. doi: 10.1109/ICSPCC.2012.6335619.
- [39] M. R. Phadatare, V. M. Khot, A. B. Salunkhe, N. D. Thorat, et S. H. Pawar, « Studies on polyethylene glycol coating on NiFe₂O₄ nanoparticles for biomedical applications », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 324, n° 5, p. 770-772, mars 2012, doi: 10.1016/j.jmmm.2011.09.020.
- [40] V. K. Chakradhary, A. Ansari, et M. J. Akhtar, « Design, synthesis, and testing of high coercivity cobalt doped nickel ferrite nanoparticles for magnetic applications », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 469, p. 674-680, janv. 2019, doi: 10.1016/j.jmmm.2018.09.021.
- [41] M. A. Almessiere *et al.*, « Magnetic Attributes of NiFe₂O₄ Nanoparticles: Influence of Dysprosium Ions (Dy³⁺) Substitution », *Nanomaterials*, vol. 9, n° 6, p. 820, mai 2019, doi: 10.3390/nano9060820.
- [42] S. M. Peymani-Motlagh *et al.*, « Assessing the magnetic, cytotoxic and photocatalytic influence of incorporating Yb³⁺ or Pr³⁺ ions in cobalt–nickel ferrite », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, n° 7, p. 6902-6909, avr. 2019, doi: 10.1007/s10854-019-010059.
- [43] K. M. Srinivasamurthy, V. J. Angadi, S. P. Kubrin, S. Matteppanavar, D. A. Sarychev, et B. Rudraswamy, « Effect of Ce³⁺ Ion on Structural and Hyperfine Interaction Studies of Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe_{2-x}Ce_xO₄ Ferrites: Useful for Permanent Magnet Applications », *J.*

- Supercond. Nov. Magn.*, vol. 32, n° 3, p. 693-704, mars 2019, doi: 10.1007/s10948-0184752-2.
- [44] G. Asghar *et al.*, « EFFECT OF Co-Sm SUBSTITUTION ON NICKEL FERRITE SYNTHESIZED BY WOWS SOL-GEL METHOD », p. 8.
- [45] C. Stergiou et G. Litsardakis, « Structural and magnetic properties of yttrium and lanthanum-doped Ni-Co and Ni-Co-Zn spinel ferrites », présenté à ELECTROCERAMICS XIV CONFERENCE, Bucharest, Romania, 2014, p. 117-122. doi: 10.1063/1.4901668.
- [46] A. Nikzad, R. Parvizi, G. Rezaei, B. Vaseghi, et R. Khordad, « Structural, Magnetic and Microwave Properties of Nanocrystalline Ni-Co-Gd Ferrites », *J. Electron. Mater.*, vol. 47, n° 2, p. 1302-1310, févr. 2018, doi: 10.1007/s11664-017-5921-y.
- [47] A. Ditta, M. A. Khan, M. Junaid, R. M. A. Khalil, et M. F. Warsi, « Structural, magnetic and spectral properties of Gd and Dy co-doped dielectrically modified Co-Ni (Ni_{0.4}Co_{0.6}Fe₂O₄) ferrites », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 507, p. 27-34, févr. 2017, doi: 10.1016/j.physb.2016.11.030.
- [48] A. V. Trukhanov *et al.*, « Influence of the dysprosium ions on structure, magnetic characteristics and origin of the reflection losses in the Ni-Co spinels », *J. Alloys Compd.*, vol. 841, p. 155667, nov. 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.155667.
- [49] M. A. Almessiere *et al.*, « Strong correlation between Dy³⁺ concentration, structure, magnetic and microwave properties of the [Ni_{0.5}Co_{0.5}](Dy_xFe_{2-x})O₄ nanosized ferrites », *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 90, p. 251-259, oct. 2020, doi: 10.1016/j.jiec.2020.07.020.
- [50] L. Zhang, R. He, et H.-C. Gu, « Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, n° 5, p. 2611-2617, déc. 2006, doi: 10.1016/j.apsusc.2006.05.023.
- [51] Z. Shariatinia et M. Fazli, « Mechanical properties and antibacterial activities of novel nanobiocomposite films of chitosan and starch », *Food Hydrocoll.*, vol. 46, p. 112-124, avr. 2015, doi: 10.1016/j.foodhyd.2014.12.026.
- [52] J. Long *et al.*, « A novel method for pullulanase immobilized onto magnetic chitosan/Fe₃O₄ composite nanoparticles by in situ preparation and evaluation of the enzyme stability », *J. Mol. Catal. B Enzym.*, vol. 109, p. 53-61, nov. 2014, doi: 10.1016/j.molcatb.2014.08.007.
- [53] A. K. Gupta et M. Gupta, « Cytotoxicity suppression and cellular uptake enhancement of surface modified magnetic nanoparticles », *Biomaterials*, vol. 26, n° 13, p. 1565-1573, mai 2005, doi: 10.1016/j.biomaterials.2004.05.022.
- [54] E.-A. Moacă *et al.*, « Oleic Acid Double Coated Fe₃O₄ Nanoparticles as AntiMelanoma Compounds with a Complex Mechanism of Activity— *In Vitro* and *In Ovo* Assessment », *J. Biomed. Nanotechnol.*, vol. 15, n° 5, p. 893-909, mai 2019, doi: 10.1166/jbn.2019.2726.
- [55] 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.

- [56] S. Joshi, V. B. Kamble, M. Kumar, A. M. Umarji, et G. Srivastava, « Nickel substitution induced effects on gas sensing properties of cobalt ferrite nanoparticles », *J. Alloys Compd.*, vol. 654, p. 460-466, janv. 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.09.119.
- [57] K. Khan, « Microwave Absorption Properties of Radar Absorbing Nanosized Cobalt Ferrites for High Frequency Applications », *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 27, n° 2, p. 453-461, févr. 2014, doi: 10.1007/s10948-013-2283-4.
- [58] A. Lassoued et J. F. Li, « Magnetic and photocatalytic properties of Ni–Co ferrites », *Solid State Sci.*, vol. 104, p. 106199, juin 2020, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2020.106199.
- [59] U. Holzwarth et N. Gibson, « The Scherrer equation versus the “Debye-Scherrer equation” », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, n° 9, Art. n° 9, sept. 2011, doi: 10.1038/nnano.2011.145.
- [60] I. H. Gul, F. Amin, A. Z. Abbasi, M. Anis-ur-Rehman, et A. Maqsood, « Physical and magnetic characterization of co-precipitated nanosize Co–Ni ferrites », *Scr. Mater.*, vol. 56, n° 6, p. 497-500, mars 2007, doi: 10.1016/j.scriptamat.2006.11.020.
- [61] A. Mesbahinia, M. Almasi-Kashi, A. Ghasemi, et A. Ramezani, « First order reversal curve analysis of cobalt-nickel ferrite », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 473, p. 161-168, mars 2019, doi: 10.1016/j.jmmm.2018.10.057.
- [62] Y.-R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, 1^{re} éd. CRC Press, 2007. doi: 10.1201/9781420007282.
- [63] Y.-R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*. CRC Press, 2007.
- [64] 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.
- [65] N. K. Thanh *et al.*, « Cation Distribution Assisted Tuning of Magnetization in Nanosized Magnesium Ferrite », *Phys. Status Solidi A*, vol. 215, n° 1, p. 1700397, janv. 2018, doi: 10.1002/pssa.201700397.
- [66] S. Thota, S. C. Kashyap, S. K. Sharma, et V. R. Reddy, « Cation distribution in Ni-substituted Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ nanoparticles: A Raman, Mössbauer, X-ray diffraction and electron spectroscopy study », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 206, p. 69-78, avr. 2016, doi: 10.1016/j.mseb.2016.01.002.
- [67] Z. K. Heiba, M. B. Mohamed, et S. I. Ahmed, « Cation distribution correlated with magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles defective by vanadium doping », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 441, p. 409-416, nov. 2017, doi: 10.1016/j.jmmm.2017.06.021.
- [68] 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.
- [69] L. Gastaldi et A. Lopicciarella, « Three different methods of determining the cation distribution in spinels: A comparison », *J. Solid State Chem.*, vol. 30, n° 2, p. 223-229, nov. 1979, doi: 10.1016/0022-4596(79)90104-X.
- [70] 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.

- [71] N. Wu, L. Fu, M. Su, M. Aslam, K. C. Wong, et V. P. Dravid, « Interaction of Fatty Acid Monolayers with Cobalt Nanoparticles », *Nano Lett.*, vol. 4, n° 2, p. 383-386, févr. 2004, doi: 10.1021/nl035139x.
- [72] M. Victory, R. P. Pant, et S. Phanjoubam, « Synthesis and characterization of oleic acid coated Fe–Mn ferrite based ferrofluid », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 240, p. 122210, janv. 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.122210.
- [73] S. B. Somvanshi *et al.*, « Hyperthermic evaluation of oleic acid coated nano-spinel magnesium ferrite: Enhancement via hydrophobic-to-hydrophilic surface transformation », *J. Alloys Compd.*, vol. 835, p. 155422, sept. 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.155422.
- [74] K. V. Chandekar, Mohd. Shkir, et S. AlFaify, « Tuning the optical band gap and magnetization of oleic acid coated CoFe₂O₄ NPs synthesized by facile hydrothermal route », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 259, p. 114603, sept. 2020, doi: 10.1016/j.mseb.2020.114603.
- [75] K. Yang, H. Peng, Y. Wen, et N. Li, « Re-examination of characteristic FTIR spectrum of secondary layer in bilayer oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, n° 10, p. 3093-3097, mars 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.11.079.
- [76] T. F. Marinca *et al.*, « Mechano-synthesis, structural, thermal and magnetic characteristics of oleic acid coated Fe₃O₄ nanoparticles », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 171, p. 336-345, mars 2016, doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.01.025.
- [77] I. O. Perez De Berti *et al.*, « Alternative low-cost approach to the synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles by thermal decomposition of organic precursors », *Nanotechnology*, vol. 24, n° 17, p. 175601, mai 2013, doi: 10.1088/09574484/24/17/175601.
- [78] M. V. Limaye *et al.*, « High Coercivity of Oleic Acid Capped CoFe₂O₄ Nanoparticles at Room Temperature », *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, n° 27, p. 9070-9076, juill. 2009, doi: 10.1021/jp810975v.
- [79] T. V. V. Kumar, S. Prabhakar, et G. B. Raju, « Adsorption of Oleic Acid at Sillimanite/Water Interface », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 247, n° 2, p. 275-281, mars 2002, doi: 10.1006/jcis.2001.8131.
- [80] F. . C. Nalle, R. . Wahid, I. O. Wulandari, et A. . Sabarudin, « SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MAGNETIC Fe₃O₄ NANOPARTICLES USING OLEIC ACID AS STABILIZING AGENT », *Rasayan J. Chem.*, vol. 12, n° 1, p. 14-21, 2019, doi: 10.31788/RJC.2019.1214082.
- [81] M. V. Olmo *et al.*, « Effect of composition and coating on the interparticle interactions and magnetic hardness of MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Zn) nanoparticles », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, n° 12, p. 8363-8372, mars 2017, doi: 10.1039/C6CP08743D.
- [82] R. De Palma *et al.*, « Silane Ligand Exchange to Make Hydrophobic Superparamagnetic Nanoparticles Water-Dispersible », *Chem. Mater.*, vol. 19, n° 7, p. 1821-1831, avr. 2007, doi: 10.1021/cm0628000.
- [83] S. Ayyappan, G. Gnanaprakash, G. Panneerselvam, M. P. Antony, et J. Philip, « Effect of Surfactant Monolayer on Reduction of Fe₃O₄ Nanoparticles under Vacuum », *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, n° 47, p. 18376-18383, nov. 2008, doi: 10.1021/jp8052899.

- [84] S. Jovanović, M. Spreitzer, M. Tramšek, Z. Trontelj, et D. Suvorov, « Effect of Oleic Acid Concentration on the Physicochemical Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, n° 25, p. 13844-13856, juin 2014, doi: 10.1021/jp500578f.
- [85] T. Kaewmanee *et al.*, « Effect of oleic acid content on manganese-zinc ferrite properties », *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 103, p. 87-92, mai 2019, doi: 10.1016/j.inoche.2019.03.016.
- [86] G. Gnanaprakash, J. Philip, T. Jayakumar, et B. Raj, « Effect of Digestion Time and Alkali Addition Rate on Physical Properties of Magnetite Nanoparticles », *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, n° 28, p. 7978-7986, juill. 2007, doi: 10.1021/jp071299b.
- [87] M. A. Almessiere *et al.*, « Impact of Tm³⁺ and Tb³⁺ Rare Earth Cations Substitution on the Structure and Magnetic Parameters of Co-Ni Nanospinel Ferrite », *Nanomaterials*, vol. 10, n° 12, p. 2384, nov. 2020, doi: 10.3390/nano10122384.
- [88] D. B. Pawar, P. P. Khirade, V. Vinayak, L. S. Ravangave, et S. M. Rathod, « Sol-gel auto-ignition fabrication of Gd³⁺ incorporated Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄ multifunctional spinel ferrite nanocrystals and its impact on structural, optical and magnetic properties », *SN Appl. Sci.*, vol. 2, n° 10, p. 1713, oct. 2020, doi: 10.1007/s42452-020-03505-4.
- [89] S. B. Narang et K. Pubby, « Nickel Spinel Ferrites: A review », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 519, p. 167163, févr. 2021, doi: 10.1016/j.jmmm.2020.167163.
- [90] B. Nandan, M. C. Bhatnagar, et S. C. Kashyap, « Cation distribution in nanocrystalline cobalt substituted nickel ferrites: X-ray diffraction and Raman spectroscopic investigations », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 129, p. 298-306, juin 2019, doi: 10.1016/j.jpcs.2019.01.017.
- [91] A. Kumar, N. Yadav, D. S. Rana, P. Kumar, M. Arora, et R. P. Pant, « Structural and magnetic studies of the nickel doped CoFe₂O₄ ferrite nanoparticles synthesized by the chemical co-precipitation method », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 394, p. 379-384, nov. 2015, doi: 10.1016/j.jmmm.2015.06.087.
- [92] A. A. Ati, Z. Othaman, et A. Samavati, « Influence of cobalt on structural and magnetic properties of nickel ferrite nanoparticles », *J. Mol. Struct.*, vol. 1052, p. 177-182, nov. 2013, doi: 10.1016/j.molstruc.2013.08.040.
- [93] T. M. Hakami, A. M. Davarpanah, A. Rahdar, et S. D. Barrett, « Structural and magnetic study and cytotoxicity evaluation of tetra-metallic nanoparticles of Co_{0.5}Ni_{0.5}Cr_xFe_{2-x}O₄ prepared by co-precipitation », *J. Mol. Struct.*, vol. 1165, p. 344-348, août 2018, doi: 10.1016/j.molstruc.2018.04.016.
- [94] J. Ma, B. Chen, L. Yan, et M. Sun, « Morphologies and magnetism of A B₁-Fe₂O₄ self-assembled nanospheres », *Mater. Res. Bull.*, vol. 102, p. 137-141, juin 2018, doi: 10.1016/j.materresbull.2018.02.031.
- [95] U. Wongpratad, S. Maensiri, et E. Swatsitang, « EXAFS analysis of cations distribution in structure of Co_{1-x}Ni_xFe₂O₄ nanoparticles obtained by hydrothermal method in aloe vera extract solution », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 380, p. 60-66, sept. 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.02.082.
- [96] B. Ndlovu, J. Z. Msomi, et T. Moyo, « Mössbauer and electrical studies of Ni_{1-x}Co_x-Fe₂O₄ nanoparticles », *J. Alloys Compd.*, vol. 745, p. 187-195, mai 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.02.122.

- [97] K. M. Srinivasamurthy *et al.*, « Tuning of ferrimagnetic nature and hyperfine interaction of Ni²⁺ doped cobalt ferrite nanoparticles for power transformer applications », *Ceram. Int.*, vol. 44, n° 8, p. 9194-9203, juin 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.02.129.
- [98] R. Kesavamoorthi et C. R. Raja, « Structural and Magnetic Properties of Cobalt and Copper Ions Mixed Nickel Ferrite Nanoparticles », *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 30, n° 9, p. 2535-2540, sept. 2017, doi: 10.1007/s10948-017-4055-z.
- [99] A. Ramakrishna, N. Murali, T. W. Mammo, K. Samatha, et V. Veeraiah, « Structural and DC electrical resistivity, magnetic properties of Co_{0.5}M_{0.5}Fe₂O₄ (M= Ni, Zn, and Mg) ferrite nanoparticles », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 534, p. 134-140, avr. 2018, doi: 10.1016/j.physb.2018.01.033.
- [100] K. M. Srinivasamurthy, V. J. Angadi, S. P. Kubrin, S. Matteppanavar, P. M. Kumar, et B. Rudraswamy, « Evidence of enhanced ferromagnetic nature and hyperfine interaction studies of Ce-Sm doped Co-Ni ferrite nanoparticles for microphone applications », *Ceram. Int.*, vol. 44, n° 15, p. 18878-18885, oct. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.07.123.
- [101] R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff, et S. Foner, « Surface spin disorder in ferrite nanoparticles (invited) », *J. Appl. Phys.*, vol. 81, n° 8, p. 5552-5557, avr. 1997, doi: 10.1063/1.364659.
- [102] K. Pubby, K. Vijay Babu, et S. Bindra Narang, « Magnetic, elastic, dielectric, microwave absorption and optical characterization of cobalt-substituted nickel spinel ferrites », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 255, p. 114513, mai 2020, doi: 10.1016/j.mseb.2020.114513.
- [103] F. Reyes-Ortega, Á. Delgado, E. Schneider, B. Checa Fernández, et G. Iglesias, « Magnetic Nanoparticles Coated with a Thermosensitive Polymer with Hyperthermia Properties », *Polymers*, vol. 10, n° 1, p. 10, déc. 2017, doi: 10.3390/polym10010010.
- [104] A. M. Wahba et M. Bakr Mohamed, « Structural and magnetic characterization and cation distribution of nanocrystalline Co_xFe_{3-x}O₄ ferrites », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 378, p. 246-252, mars 2015, doi: 10.1016/j.jmmm.2014.10.164.
- [105] K. Maaz, A. Mumtaz, S. K. Hasanain, et M. F. Bertino, « Temperature dependent coercivity and magnetization of nickel ferrite nanoparticles », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 322, n° 15, p. 2199-2202, août 2010, doi: 10.1016/j.jmmm.2010.02.010.
- [106] K. Thanigai Arul, E. Manikandan, P. P. Murmu, J. Kennedy, et M. Henini, « Enhanced magnetic properties of polymer-magnetic nanostructures synthesized by ultrasonication », *J. Alloys Compd.*, vol. 720, p. 395-400, oct. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.05.146.
- [107] G. V. M. Williams, T. Prakash, J. Kennedy, S. V. Chong, et S. Rubanov, « Spindependent tunnelling in magnetite nanoparticles », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 460, p. 229-233, août 2018, doi: 10.1016/j.jmmm.2018.04.017.
- [108] K. Maaz, S. Karim, K. J. Lee, M.-H. Jung, et G.-H. Kim, « Effect of temperature on the magnetic characteristics of Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄ nanoparticles », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 133, n° 2-3, p. 1006-1010, avr. 2012, doi: 10.1016/j.matchemphys.2012.02.007.
- [109] K. Maaz, W. Khalid, A. Mumtaz, S. K. Hasanain, J. Liu, et J. L. Duan, « Magnetic characterization of Co_{1-x}Ni_xFe₂O₄ (0 ≤ x ≤ 1) nanoparticles prepared by coprecipitation route », *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, vol. 41, n° 4, p. 593-599, févr. 2009, doi: 10.1016/j.physe.2008.10.009.

- [110] K. Maaz, S. Karim, A. Mumtaz, S. K. Hasanain, J. Liu, et J. L. Duan, « Synthesis and magnetic characterization of nickel ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation route », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, n° 12, p. 1838-1842, juin 2009, doi: 10.1016/j.jmmm.2008.11.098.
- [111] 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.
- [112] V. Sreeja et P. A. Joy, « Effect of inter-particle interactions on the magnetic properties of magnetite nanoparticles after coating with dextran », *Int. J. Nanotechnol.*, vol. 8, n° 10/11/12, p. 907, 2011, doi: 10.1504/IJNT.2011.044435.
- [113] V. Sreeja, K. N. Jayaprabha, et P. A. Joy, « Water-dispersible ascorbic-acid-coated magnetite nanoparticles for contrast enhancement in MRI », *Appl. Nanosci.*, vol. 5, n° 4, p. 435-441, avr. 2015, doi: 10.1007/s13204-014-0335-0.
- [114] G. F. Goya et M. P. Morales, « Field Dependence of Blocking Temperature in Magnetite Nanoparticles », *J. Metastable Nanocrystalline Mater.*, vol. 20-21, p. 673-678, juill. 2004, doi: 10.4028/www.scientific.net/JMNM.20-21.673.
- [115] U. B. Mahatme, « Basics of Nanoscience, Nanomaterials and Nanotechnology », *Basics Nanosci. Nanomater. Nanotechnol.*, p. 1-74, juill. 2021, doi: 10.9734/bpi/mono/978-9391473-03-7.
- [116] D. Peddis *et al.*, « Cationic distribution and spin canting in CoFe₂O₄ nanoparticles », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 23, n° 42, p. 426004, oct. 2011, doi: 10.1088/09538984/23/42/426004.
- [117] 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.
- [118] S. B. Narang et K. Pubby, « Nickel Spinel Ferrites: A review », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 519, p. 167163, févr. 2021, doi: 10.1016/j.jmmm.2020.167163.
- [119] B. Cruz-Franco *et al.*, « Magnetic Properties of Nanostructured Spinel Ferrites », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 50, n° 4, p. 1-6, avr. 2014, doi: 10.1109/TMAG.2013.2283875.
- [120] J. Dalal *et al.*, « One pot synthesis and electromagnetic interference shielding behavior of reduced graphene oxide nanocomposites decorated with Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄ nanoparticles », *J. Alloys Compd.*, vol. 887, p. 161472, déc. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.161472.
- [121] A. Mandal, A. Ghosal, A. Majumdar, A. Ghosh, A. Das, et S. K. Das, « Analysis of feeding techniques of rectangular microstrip antenna », in *2012 IEEE International Conference on Signal Processing, Communication and Computing (ICSPCC 2012)*, Hong Kong, China, août 2012, p. 26-31. doi: 10.1109/ICSPCC.2012.6335619.
- [122] M. R. Phadatare, V. M. Khot, A. B. Salunkhe, N. D. Thorat, et S. H. Pawar, « Studies on polyethylene glycol coating on NiFe₂O₄ nanoparticles for biomedical applications », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 324, n° 5, p. 770-772, mars 2012, doi: 10.1016/j.jmmm.2011.09.020.
- [123] Y. lei, Z. Yao, H. Lin, J. Zhou, A. A. Haidry, et P. liu, « The effect of polymerization temperature and reaction time on microwave absorption properties of Co-doped ZnNi

- ferrite/polyaniline composites », *RSC Adv.*, vol. 8, n° 51, p. 29344-29355, 2018, doi: 10.1039/C8RA05500A.
- [124] S. R. Gibin et P. Sivagurunathan, « Synthesis and characterization of nickel cobalt ferrite ($\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) nano particles by co-precipitation method with citrate as chelating agent », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, n° 2, p. 1985-1996, janv. 2017, doi: 10.1007/s10854-016-5755-z.
- [125] K. Aghrich *et al.*, « Experimental and first-principles study of the origin of the magnetic properties of CoFe_2O_4 spinel ferrite », *Appl. Phys. A*, vol. 126, n° 12, p. 940, nov. 2020, doi: 10.1007/s00339-020-04114-z.
- [126] C. R. Vestal et Z. J. Zhang, « Effects of Surface Coordination Chemistry on the Magnetic Properties of MnFe_2O_4 Spinel Ferrite Nanoparticles », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, n° 32, p. 9828-9833, août 2003, doi: 10.1021/ja035474n.
- [127] Sh. Mirzaee, S. Farjami Shayesteh, et S. Mahdaviifar, « Anisotropy investigation of cobalt ferrite nanoparticles embedded in polyvinyl alcohol matrix: A Monte Carlo study », *Polymer*, vol. 55, n° 16, p. 3713-3719, août 2014, doi: 10.1016/j.polymer.2014.06.039.
- [128] N. Pérez *et al.*, « Nanostructural origin of the spin and orbital contribution to the magnetic moment in Fe_3-xO_4 magnetite nanoparticles », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, n° 9, p. 093108, mars 2009, doi: 10.1063/1.3095484.
- [129] B. Aslibeiki *et al.*, « Solvothermal synthesis of MnFe_2O_4 nanoparticles: The role of polymer coating on morphology and magnetic properties », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 399, p. 236-244, févr. 2016, doi: 10.1016/j.jmmm.2015.09.081.
- [130] D. K. Nagesha, B. D. Plouffe, M. Phan, L. H. Lewis, S. Sridhar, et S. K. Murthy, « Functionalization-induced improvement in magnetic properties of Fe_3O_4 nanoparticles for biomedical applications », *J. Appl. Phys.*, vol. 105, n° 7, p. 07B317, avr. 2009, doi: 10.1063/1.3073654.
- [131] J. Salafranca *et al.*, « Surfactant Organic Molecules Restore Magnetism in Metal-Oxide Nanoparticle Surfaces », *Nano Lett.*, vol. 12, n° 5, p. 2499-2503, mai 2012, doi: 10.1021/nl300665z.
- [132] Y. Yuan, D. Rende, C. L. Altan, S. Bucak, R. Ozisik, et D.-A. Borca-Tasciuc, « Effect of Surface Modification on Magnetization of Iron Oxide Nanoparticle Colloids », *Langmuir*, vol. 28, n° 36, p. 13051-13059, sept. 2012, doi: 10.1021/la3022479.
- [133] D. Peddis, F. Orrù, A. Ardu, C. Cannas, A. Musinu, et G. Piccaluga, « Interparticle Interactions and Magnetic Anisotropy in Cobalt Ferrite Nanoparticles: Influence of Molecular Coating », *Chem. Mater.*, vol. 24, n° 6, p. 1062-1071, mars 2012, doi: 10.1021/cm203280y.
- [134] C. Blanco-Andujar, D. Ortega, P. Southern, Q. A. Pankhurst, et N. T. K. Thanh, « High performance multi-core iron oxide nanoparticles for magnetic hyperthermia: microwave synthesis, and the role of core-to-core interactions », *Nanoscale*, vol. 7, n° 5, p. 1768-1775, 2015, doi: 10.1039/C4NR06239F.
- [135] M. Vasilakaki *et al.*, « Effect of albumin mediated clustering on the magnetic behavior of MnFe_2O_4 nanoparticles: experimental and theoretical modeling study », *Nanotechnology*, vol. 31, n° 2, p. 025707, oct. 2019, doi: 10.1088/1361-6528/ab4764.

- [136] L. Herojit singh, R. Govindaraj, G. Amarendra, et C. S. Sundar, « Atomic Scale Study on the Thermal Evolution of Local Structure and Magnetic Properties in Oleic Acid Coated Iron Oxide Nanoparticles », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n° 47, p. 25042-25051, nov. 2013, doi: 10.1021/jp406183s.
- [137] D. E. Zhang, X. J. Zhang, X. M. Ni, H. G. Zheng, et D. D. Yang, « Synthesis and characterization of NiFe₂O₄ magnetic nanorods via a PEG-assisted route », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 292, p. 79-82, avr. 2005, doi: 10.1016/j.jmmm.2004.10.097.
- [138] M. Vasilakaki, N. Ntallis, N. Yaacoub, G. Muscas, D. Peddis, et K. N. Trohidou, « Optimising the magnetic performance of Co ferrite nanoparticles *via* organic ligand capping », *Nanoscale*, vol. 10, n° 45, p. 21244-21253, 2018, doi: 10.1039/C8NR04566F.
- [139] A. T. Ngo, P. Bonville, et M. P. Pileni, « Nanoparticles of: Synthesis and superparamagnetic properties », *Eur. Phys. J. B - Condens. Matter Complex Syst.*, vol. 9, n° 4, p. 583-592, juin 1999, doi: 10.1007/s100510050801.
- [140] 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.*, vol. 32, mai 2021, doi: 10.1007/s10854-021-05823-8.
- [141] D. M. Ghone, V. L. Mathe, K. K. Patankar, et S. D. Kaushik, « Microstructure, lattice strain, magnetic and magnetostriction properties of holmium substituted cobalt ferrites obtained by co-precipitation method », *J. Alloys Compd.*, vol. 739, p. 52-61, mars 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.12.219.
- [142] A. B. Kadam, V. K. Mande, S. B. Kadam, R. H. Kadam, S. E. Shirsath, et R. B. Borade, « Influence of gadolinium (Gd³⁺) ion substitution on structural, magnetic and electrical properties of cobalt ferrites », *J. Alloys Compd.*, vol. 840, p. 155669, nov. 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.155669.
- [143] K. Tanbir, M. P. Ghosh, R. K. Singh, M. Kar, et S. Mukherjee, « Effect of doping different rare earth ions on microstructural, optical, and magnetic properties of nickel–cobalt ferrite nanoparticles », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, n° 1, p. 435-443, janv. 2020, doi: 10.1007/s10854-019-02546-9.
- [144] Ch. Arun Kumar, G. Ganapathi Rao, K. Samatha, S. Bharadwaj, et M. P. Dasari, « Observation on magnetic variation for low concentration of bismuth and samarium doped Ni–Co ferrites », *Karbala Int. J. Mod. Sci.*, vol. 4, n° 1, p. 143-150, mars 2018, doi: 10.1016/j.kijoms.2018.01.001.
- [145] A. A. Kadam, S. S. Shinde, S. P. Yadav, P. S. Patil, et K. Y. Rajpure, « Structural, morphological, electrical and magnetic properties of Dy doped Ni–Co substitutional spinel ferrite », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 329, p. 59-64, mars 2013, doi: 10.1016/j.jmmm.2012.10.008.
- [146] M. A. Almessiere *et al.*, « Effects of Ce–Dy rare earths co-doping on various features of Ni–Co spinel ferrite microspheres prepared via hydrothermal approach », *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 14, p. 2534-2553, sept. 2021, doi: 10.1016/j.jmrt.2021.07.142.
- [147] M. K. Kokare, N. A. Jadhav, Y. Kumar, K. M. Jadhav, et S. M. Rathod, « Effect of Nd³⁺ doping on structural and magnetic properties of Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄ nanocrystalline ferrites synthesized by sol-gel auto combustion method », *J. Alloys Compd.*, vol. 748, p. 1053-1061, juin 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.03.168.
- [148] S. Sharma, M. K. Verma, N. D. Sharma, N. Choudhary, S. Singh, et D. Singh, « Rareearth doped Ni–Co ferrites synthesized by Pechini method: Cation distribution and high

- temperature magnetic studies », *Ceram. Int.*, vol. 47, n° 12, p. 17510-17519, juin 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.03.069.
- [149] S. Qamar *et al.*, « Graphene anchored Ce doped spinel ferrites for practical and technological applications », *Ceram. Int.*, vol. 46, n° 6, p. 7081-7088, avr. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.11.200.
- [150] E. Andreou, T. Zervos, A. A. Alexandridis, et G. Fikioris, « Magnetodielectric Materials in Antenna Design: Exploring the Potentials for Reconfigurability », *IEEE Antennas Propag. Mag.*, vol. 61, n° 1, p. 29-40, févr. 2019, doi: 10.1109/MAP.2018.2883029.
- [151] N. K. Saxena, B. Singh, N. Kumar, et P. K. S. Pourush, « Microstrip triangular patch antenna fabricated on LiTiZn ferrite substrate and tested in the X band range », *AEU - Int. J. Electron. Commun.*, vol. 66, n° 2, p. 140-142, févr. 2012, doi: 10.1016/j.aeue.2011.06.002.
- [152] N. K. Saxena, N. Kumar, et P. K. S. Pourush, « Radiation characteristics of microstrip rectangular patch antenna fabricated on LiTiMg ferrite substrate », *AEU - Int. J. Electron. Commun.*, vol. 69, n° 12, p. 1741-1744, déc. 2015, doi: 10.1016/j.aeue.2015.08.005.
- [153] J. S. Roy, P. Vaudon, A. Reineix, F. Jecko, et B. Jecko, « Circularly polarized far fields of an axially magnetized circular ferrite microstrip antenna », *Microw. Opt. Technol. Lett.*, vol. 5, n° 5, p. 228-230, mai 1992, doi: 10.1002/mop.4650050508.
- [154] T. Fukusako, A. Imahase, et N. Mita, « Polarization Characteristics of Patch Antenna Using In-Plane and Weakly Biased Ferrite Substrate », *IEEE Trans. Antennas Propag.*, vol. 52, n° 1, p. 325-327, janv. 2004, doi: 10.1109/TAP.2003.820972.
- [155] A. A. Mavridis, G. A. Kyriacou, et J. N. Sahalos, « ON THE DESIGN OF PATCH ANTENNAS TUNED BY TRANSVERSELY MAGNETIZED LOSSY FERRITE INCLUDING A NOVEL RESONATING MODE », *Prog. Electromagn. Res.*, vol. 62, p. 165-192, 2006, doi: 10.2528/PIER06041301.
- [156] Guo-Min Yang *et al.*, « Tunable Miniaturized Patch Antennas With Self-Biased Multilayer Magnetic Films », *IEEE Trans. Antennas Propag.*, vol. 57, n° 7, p. 2190-2193, juill. 2009, doi: 10.1109/TAP.2009.2021972.
- [157] E. Andreou, T. Zervos, E. Varouti, A. A. Alexandridis, F. Lazarakis, et G. Fikioris, « A reconfigurable patch antenna printed on YIG-epoxy composite substrate », in *2016 10th European Conference on Antennas and Propagation (EuCAP)*, Davos, Switzerland, avr. 2016, p. 1-5. doi: 10.1109/EuCAP.2016.7481572.
- [158] F. A. Ghaffar, M. Vaseem, L. Roy, et A. Shamim, « Design and Fabrication of a Frequency and Polarization Reconfigurable Microwave Antenna on a Printed Partially Magnetized Ferrite Substrate », *IEEE Trans. Antennas Propag.*, vol. 66, n° 9, p. 4866-4871, sept. 2018, doi: 10.1109/TAP.2018.2846796.
- [159] Z. Zheng, H. Zhang, J. Q. Xiao, et F. Bai, « Low Loss $\text{NiZn/Co}_{1-x}\text{Z}_x$ Composite Ferrite With Almost Equal Values of Permeability and Permittivity for Antenna Applications », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 49, n° 7, p. 4214-4217, juill. 2013, doi: 10.1109/TMAG.2013.2243829.
- [160] K. Borah et N. Bhattacharyya, « Magnetodielectric composite with NiFe_2O_4 inclusions as substrates for microstrip antennas », *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 19, n° 5, p. 1825-1832, oct. 2012, doi: 10.1109/TDEI.2012.6311533.

- [161] Q. Li, Y. Chen, C. Yu, L. Young, J. Spector, et V. G. Harris, « Emerging magnetodielectric materials for 5G communications: 18H hexaferrites », *Acta Mater.*, vol. 231, p. 117854, juin 2022, doi: 10.1016/j.actamat.2022.117854.
- [162] M. Naveed-Ul-Haq *et al.*, « On the structure–property relationships of (Al, Ga, In)-doped spinel cobalt ferrite compounds: a combined experimental and DFT study », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 23, n° 33, p. 18112-18124, août 2021, doi: 10.1039/D1CP02625A.
- [163] M. A. Rafiq, A. Javed, M. N. Rasul, M. A. Khan, et A. Hussain, « Understanding the structural, electronic, magnetic and optical properties of spinel MFe₂O₄ (M = Mn, Co, Ni) ferrites », *Ceram. Int.*, vol. 46, n° 4, p. 4976-4983, mars 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.10.237.
- [164] D. Fritsch et C. Ederer, « First-principles calculation of magnetoelastic coefficients and magnetostriction in the spinel ferrites CoFe₂O₄ and NiFe₂O₄ », *Phys. Rev. B*, vol. 86, n° 1, p. 014406, juill. 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.86.014406.
- [165] D. Fritsch et C. Ederer, « Epitaxial strain effects in the spinel ferrites CoFe₂O₄ and NiFe₂O₄ from first principles calculations », *Phys. Rev. B*, vol. 82, n° 10, p. 104117, sept. 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.82.104117.
- [166] P. Giannozzi *et al.*, « QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, n° 39, p. 395502, sept. 2009, doi: 10.1088/0953-8984/21/39/395502.
- [167] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, « Generalized gradient approximation made simple », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, n° 18, p. 3865, 1996, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [168] H. J. Monkhorst et J. D. Pack, « Special points for Brillouin-zone integrations », *Phys. Rev. B*, vol. 13, n° 12, p. 5188-5192, juin 1976, doi: 10.1103/PhysRevB.13.5188.
- [169] « P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran and L. D. Marks, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2018. ISBN 3-9501031-1-2 ».
- [170] F. Zhou, M. Cococcioni, C. A. Marianetti, D. Morgan, et G. Ceder, « First-principles prediction of redox potentials in transition-metal compounds with LDA+ U », *Phys. Rev. B*, vol. 70, n° 23, p. 235121, 2004, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.235121>.
- [171] G. K. H. Madsen et P. Novák, « Charge order in magnetite. An LDA+ U study », *EPL Europhys. Lett.*, vol. 69, n° 5, p. 777, 2005, doi: <https://doi.org/10.1209/epl/i2004-10416x>.
- [172] M. Aadil, S. Zulfiqar, M. F. Warsi, P. O. Agboola, et I. Shakir, « Free-standing urchinlike nanoarchitectures of Co₃O₄ for advanced energy storage applications », *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 9, n° 6, p. 12697-12706, nov. 2020, doi: 10.1016/j.jmrt.2020.08.110.
- [173] S. Lin, X. Pan, D. Meng, et T. Zhang, « Electric conversion treatment of cobalt-containing wastewater », *Water Sci. Technol. J. Int. Assoc. Water Pollut. Res.*, vol. 83, n° 8, p. 1973-1986, avr. 2021, doi: 10.2166/wst.2021.101.
- [174] I. Hwang, I. Jang, G. Lee, et Y. Tak, « Binary Cobalt and Magnesium Hydroxide Catalyst for Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Water Electrolysis », *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 11, p. 6204-6214, juin 2016.

- [175] P. Pinto, G. Lanza, J. Ardisson, et R. Lago, « Controlled Dehydration of Fe(OH)₃ to Fe₂O₃: Developing Mesopores with Complexing Iron Species for the Adsorption of β-Lactam Antibiotics », *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 30, janv. 2018, doi: 10.21577/01035053.20180179.
- [176] G. F. Carrasco, M. C. Portillo, A. C. Santiago, A. R. Diaz, M. A. Mora-Ramirez, et O. P. Moreno, « Morphological and structural analysis of the Fe(OH)₃ and CuS transitions to Fe₂O₃ and CuO », *Optik*, vol. 243, p. 167377, oct. 2021, doi: 10.1016/j.ijleo.2021.167377.
- [177] M. Yassine, 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, sept. 2018, doi: 10.1002/pssa.201800469.
- [178] S. A. Abbas et K.-D. Jung, « Preparation of mesoporous microspheres of NiO with high surface area and analysis on their pseudocapacitive behavior », *Electrochimica Acta*, vol. 193, p. 145-153, mars 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.02.054.
- [179] I. Muneer, M. A. Farrukh, S. Javaid, M. Shahid, et M. Khaleeq-ur-Rahman, « Synthesis of Gd₂O₃/Sm₂O₃ nanocomposite via sonication and hydrothermal methods and its optical properties », *Superlattices Microstruct.*, vol. C, n° 77, p. 256-266, 2015, doi: 10.1016/j.spmi.2014.10.006.
- [180] G. Li, Y. Liang, M. Zhang, et D. Yu, « Size-tunable synthesis and luminescent properties of Gd(OH)₃:Eu³⁺ and Gd₂O₃:Eu³⁺ hexagonal nano-/microprisms », *CrystEngComm*, vol. 16, n° 29, p. 6670-6679, juill. 2014, doi: 10.1039/C4CE00482E.
- [181] M. Zhang *et al.*, « Rheological behaviours of guar gum derivatives with hydrophobic unsaturated long-chains », *RSC Adv.*, vol. 10, n° 53, p. 32050-32057, août 2020, doi: 10.1039/D0RA04322B.
- [182] M. Seyhan *et al.*, « Interfacial surfactant competition and its impact on poly(ethylene oxide)/Au and poly(ethylene oxide)/Ag nanocomposite properties », *Nanotechnol. Sci. Appl.*, vol. 10, p. 69-77, 2017, doi: 10.2147/NSA.S129468.
- [183] Y.-R. Li, Q.-Y. Li, X.-D. Wang, L.-G. Yu, et J.-J. Yang, « Aquathermolysis of heavy crude oil with ferric oleate catalyst », *Pet. Sci.*, vol. 15, n° 3, p. 613-624, août 2018, doi: 10.1007/s12182-018-0246-x.
- [184] A. Bužarovska, S. Dinescu, L. Chitoiu, et M. Costache, « Porous poly(l-lactic acid) nanocomposite scaffolds with functionalized TiO₂ nanoparticles: properties, cytocompatibility and drug release capability », *J. Mater. Sci.*, vol. 53, p. 11151-11166, août 2018, doi: 10.1007/s10853-018-2415-0.
- [185] Y. Konyukhov, N. Minh, et D. Ryzhonkov, « Kinetics of Reduction of α-Fe₂O₃ Nanopowder with Hydrogen under Power Mechanical Treatment in an Electromagnetic Field », *Inorg. Mater. Appl. Res.*, vol. 10, p. 706-712, mai 2019, doi: 10.1134/S2075113319030171.
- [186] Z. Qin, Y. Wang, X. Huang, W. Shen, J. Yu, et J. Li, « A Facile Synthesis of Three Dimensional β-Ni(OH)₂ Composed of Ultrathin Nanosheets for High Performance Pseudocapacitor », *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 30, n° 6, p. 2089-2097, juin 2020, doi: 10.1007/s10904-019-01360-4.
- [187] N. Madern, V. Charbonnier, J. Monnier, J. Zhang, V. Paul-Boncour, et M. Latroche,

- « Investigation of H Sorption and Corrosion Properties of $\text{Sm}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_{7-x}$ ($0 \leq x < 0.5$) Intermetallic Compounds Forming Reversible Hydrides », *Energies*, vol. 13, p. 3470, juill. 2020, doi: 10.3390/en13133470.
- [188] T. Yousefi, M. T. Mostaedi, M. Ghasemi, et A. Ghadirifar, « A Simple Way to Synthesize of Samarium Oxide Nanoparticles: Characterization and Effect of pH on Morphology », *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem.*, vol. 46, n° 1, p. 137-142, janv. 2016, doi: 10.1080/15533174.2014.900795.
- [189] G. Kaur, P. Sharma, R. Priya, et O. P. Pandey, « Thermal dehydration kinetics involved during the conversion of gadolinium hydroxide to gadolinium oxide », *J. Alloys Compd.*, vol. 822, p. 153450, mai 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.153450.
- [190] M. Yassine, M. Belaiche, S. Briche, C. Ahmani Ferdi, et I. Elabadila, « Elaboration, characterization and First Principle studies of MnCo_2O_4 nanomaterials prepared from non-standard raw materials. », *Mater. Res. Express*, vol. 6, p. 035508, janv. 2019, doi: 10.1088/2053-1591/aaf447.
- [191] M. Solgi, R. Cheraghali, et M. Aghazadeh, « Self-assembled $\text{Co}(\text{OH})_2$ /functionalized MWNTs/porous graphene ternary binder-free hybrid for supercapacitors », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 32, p. 1-17, janv. 2021, doi: 10.1007/s10854-020-04733-5.
- [192] I. Guetni, M. Belaiche, C. Ahmani Ferdi, M. Elansary, et I. Bsoul, « New investigation of nanosized co-doped Gd-Sm anatase TiO_2 structural, magnetic, optical, and firstprinciples study », *Appl. Phys. A*, vol. 126, n° 9, p. 721, sept. 2020, doi: 10.1007/s00339020-03919-2.
- [193] E. Abouzir, M. Belaiche, M. Elansary, C. Ahmani Ferdi, et I. Bsoul, « 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 », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, p. 1-18, sept. 2021, doi: 10.1007/s10854-021-06913-3.
- [194] Y. Belaiche, K. Minaoui, M. Ouadou, M. Elansary, et C. Ahmani Ferdi, « New nanosized (Gd^{3+} , Sm^{3+}) co-doped zinc ferrite: Structural, magnetic and first-principles study », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 619, p. 413262, oct. 2021, doi: 10.1016/j.physb.2021.413262.
- [195] Z. K. Heiba, M. B. Mohamed, et S. I. Ahmed, « Cation distribution correlated with magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles defective by vanadium doping », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 441, p. 409-416, nov. 2017, doi: 10.1016/j.jmmm.2017.06.021.
- [196] M. M. Naik, H. S. B. Naik, N. Kottam, M. Vinuth, G. Nagaraju, et M. C. Prabhakara, « Multifunctional properties of microwave-assisted bioengineered nickel doped cobalt ferrite nanoparticles », *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 91, n° 3, p. 578-595, sept. 2019, doi: 10.1007/s10971-019-05048-6.
- [197] 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.
- [198] D. Varshney, K. Verma, et A. Kumar, « Substitutional effect on structural and magnetic properties of $\text{A}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($\text{A}=\text{Zn}, \text{Mg}$ 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.

- [199] S. Chakrabarty, A. Dutta, et M. Pal, « Effect of Mn and Ni codoping on ion dynamics of nanocrystalline cobalt ferrite: A structure property correlation study », *Electrochimica Acta*, vol. 184, p. 70-79, déc. 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.10.027.
- [200] D. Varshney, K. Verma, et A. Kumar, « Substitutional effect on structural and magnetic properties of $A_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (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.
- [201] S. Joshi, M. Kumar, S. Chhoker, A. Kumar, et M. Singh, « Effect of Gd³⁺ substitution on structural, magnetic, dielectric and optical properties of nanocrystalline CoFe_2O_4 », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 426, p. 252-263, mars 2017, doi: 10.1016/j.jmmm.2016.11.090.
- [202] G. P. Nethala, R. Tadi, A. V. Anupama, S. L. Shinde, et V. Veeraiah, « Correlation between Structural, Magnetic and Spectroscopic Properties of Mg Substituted CoFe_2O_4 », *Mater. Sci.-Pol.*, vol. 36, n° 2, p. 310-319, juin 2018, doi: 10.1515/msp2018-0043.
- [203] 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 $\text{Mg}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles », *J. Solid State Chem.*, vol. 182, n° 9, p. 2423-2429, sept. 2009, doi: 10.1016/j.jssc.2009.06.036.
- [204] G. S. Shahane, K. V. Zipare, S. S. Bandgar, et V. L. Mathe, « Cation distribution and magnetic properties of Zn^{2+} substituted MnFe_2O_4 nanoparticles », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, n° 5, p. 4146-4153, mars 2017, doi: 10.1007/s10854-016-6034-8.
- [205] D. V. Phugate *et al.*, « Effect of Ho^{3+} Ion Doping on Thermal, Structural, and Morphological Properties of Co–Ni Ferrite Synthesized by Sol-Gel Method », *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 33, n° 11, p. 3545-3554, nov. 2020, doi: 10.1007/s10948020-05616-w.
- [206] A. Hssaini, M. Belaiche, et M. Elansary, « One-step synthesis of coated (Gd^{3+} , Er^{3+}) co-doped Co–Ni ferrite nanoparticles; structural and magnetic properties », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, avr. 2021, doi: 10.1007/s10854-021-05823-8.
- [207] M. A. Almessiere *et al.*, « Impact of Tm^{3+} and Tb^{3+} Rare Earth Cations Substitution on the Structure and Magnetic Parameters of Co-Ni Nanospinel Ferrite », *Nanomaterials*, vol. 10, n° 12, p. 2384, nov. 2020, doi: 10.3390/nano10122384.
- [208] B. Nandan, M. C. Bhatnagar, et S. C. Kashyap, « Cation distribution in nanocrystalline cobalt substituted nickel ferrites: X-ray diffraction and Raman spectroscopic investigations », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 129, p. 298-306, juin 2019, doi: 10.1016/j.jpcs.2019.01.017.
- [209] S. Torkian, A. Ghasemi, et R. Shoja Razavi, « Cation distribution and magnetic analysis of wideband microwave absorptive $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites », *Ceram. Int.*, vol. 43, n° 9, p. 6987-6995, juin 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.02.124.
- [210] K. Vijaya Babu, G. Satyanarayana, B. Sailaja, G. V. Santosh Kumar, K. Jalaiah, et M. Ravi, « Structural and magnetic properties of $\text{Ni}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (M = Cu, Co) nanocrystalline ferrites », *Results Phys.*, vol. 9, p. 55-62, juin 2018, doi: 10.1016/j.rinp.2018.01.048.
- [211] B. Nandan, M. C. Bhatnagar, et S. C. Kashyap, « Static magnetic properties and cation distribution in partially inverse polycrystalline Ni–Co ferrites », *Appl. Phys. A*, vol. 124, n° 11, p. 756, nov. 2018, doi: 10.1007/s00339-018-2181-5.

- [212] A. A. Kadam et K. Y. Rajpure, « Compositional variation of structural, electrical and magnetic properties of Dy substituted Ni–Co spinel ferrite », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, n° 10, p. 10484-10496, oct. 2016, doi: 10.1007/s10854-016-5157-2.
- [213] M. Kumari et M. C. Bhatnagar, « Study of the Effect of Pr Doping on Structural, Morphological and Magnetic Properties of Nickel Ferrite », *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 32, n° 4, p. 1027-1033, avr. 2019, doi: 10.1007/s10948-018-4776-7.
- [214] K. V. Chandekar et K. M. Kant, « Estimation of the spin-spin relaxation time of surfactant coated CoFe₂O₄ nanoparticles by electron paramagnetic resonance spectroscopy », *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, vol. 104, p. 192-205, oct. 2018, doi: 10.1016/j.physe.2018.06.016.
- [215] X. Yi, M. Cui, Y. Peng, C. Xia, Z. Yao, et Q. Li, « Influence of Calcination Temperature on Microstructure and Properties of (NiCuZn)Fe₂O₄ Ferrite Prepared via Ultrasonic Assisted Co-Precipitation », *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 34, n° 4, p. 1245-1252, avr. 2021, doi: 10.1007/s10948-021-05835-9.
- [216] Monalisa, S. Sharma, H. K. Satyapal, et R. K. Singh, « Correlation between lattice strain and magnetic properties enhancement of nanocrystalline cobalt ferrite with controlled annealing », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 32, n° 19, p. 23843-23853, oct. 2021, doi: 10.1007/s10854-021-06795-5.
- [217] S. B. Somvanshi *et al.*, « Hyperthermic evaluation of oleic acid coated nano-spinel magnesium ferrite: Enhancement via hydrophobic-to-hydrophilic surface transformation », *J. Alloys Compd.*, vol. 835, p. 155422, sept. 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.155422.
- [218] M. Virumbrales-del Olmo *et al.*, « Effect of composition and coating on the interparticle interactions and magnetic hardness of MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Zn) nanoparticles », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, n° 12, p. 8363-8372, 2017, doi: 10.1039/C6CP08743D.
- [219] A.-S. A. Bakr, Y. M. Moustafa, E. A. Motawea, M. M. Yehia, et M. M. H. Khalil, « Removal of ferrous ions from their aqueous solutions onto NiFe₂O₄–alginate composite beads », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 3, n° 3, p. 1486-1496, sept. 2015, doi: 10.1016/j.jece.2015.05.020.
- [220] M. Bayat, V. Javanbakht, et J. Esmaili, « Synthesis of zeolite/nickel ferrite/sodium alginate bionanocomposite via a co-precipitation technique for efficient removal of water-soluble methylene blue dye », *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 116, p. 607-619, sept. 2018, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.05.012.
- [221] H. Javadian, M. Ruiz, T. A. Saleh, et A. M. Sastre, « Ca-alginate/carboxymethyl chitosan/Ni_{0.2}Zn_{0.2}Fe_{2.6}O₄ magnetic bionanocomposite: Synthesis, characterization and application for single adsorption of Nd³⁺, Tb³⁺, and Dy³⁺ rare earth elements from aqueous media », *J. Mol. Liq.*, vol. 306, p. 112760, mai 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.112760.
- [222] M. Amiri, M. Salavati-Niasari, A. Pardakhty, M. Ahmadi, et A. Akbari, « Caffeine: A novel green precursor for synthesis of magnetic CoFe₂O₄ nanoparticles and pH-sensitive magnetic alginate beads for drug delivery », *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 76, p. 1085-1093, juill. 2017, doi: 10.1016/j.msec.2017.03.208.
- [223] X.-M. Zheng, J.-F. Dou, M. Xia, et A.-Z. Ding, « Ammonium-pillared montmorillonite/CoFe₂O₄ composite caged in calcium alginate beads for the removal of Cs⁺ from wastewater », *Carbohydr. Polym.*, vol. 167, p. 306-316, juill. 2017, doi: 10.1016/j.carbpol.2017.03.059.

- [224] J. R. et J. J., « Simultaneous removal of binary dye from textile effluent using cobalt ferrite-alginate nanocomposite: Performance and mechanism », *Microchem. J.*, vol. 145, p. 791-800, mars 2019, doi: 10.1016/j.microc.2018.11.047.
- [225] Z. M. Abdulhamid, A. A. Sattar, A. S. Darwish, et A. A. Ghani, « Correlation of cation distribution with structure, magnetic and electrical properties of ultrafine Ni²⁺-doped CoFe₂O₄ », *Appl. Phys. A*, vol. 126, n° 10, p. 807, oct. 2020, doi: 10.1007/s00339-02003997-2.
- [226] M. K. Kokare, N. A. Jadhav, V. Singh, et S. M. Rathod, « Effect of Sm³⁺ substitution on the structural and magnetic properties of Ni-Co nanoferrites », *Opt. Laser Technol.*, vol. 112, p. 107-116, avr. 2019, doi: 10.1016/j.optlastec.2018.10.045.
- [227] V. Tukaram, S. S. Shinde, R. B. Borade, et A. B. Kadam, « Study of cation distribution, structural and electrical properties of Al-Zn substituted Ni-Co ferrite », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 577, p. 411783, janv. 2020, doi: 10.1016/j.physb.2019.411783.
- [228] R. Sharma *et al.*, « Improvement in magnetic behaviour of cobalt doped magnesium zinc nano-ferrites via co-precipitation route », *J. Alloys Compd.*, vol. 684, p. 569-581, nov. 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.05.200.
- [229] J. Mohapatra, M. Xing, J. Elkins, J. Beatty, et J. P. Liu, « Size-dependent magnetic hardening in CoFe₂O₄ nanoparticles: effects of surface spin canting », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 53, n° 50, p. 504004, oct. 2020, doi: 10.1088/1361-6463/abb622.
- [230] J. Marx, H. Huang, K. S. M. Salih, W. R. Thiel, et V. Schünemann, « Spin canting in ferrite nanoparticles », *Hyperfine Interact.*, vol. 237, n° 1, p. 41, févr. 2016, doi: 10.1007/s10751-016-1241-5.
- [231] J. S. Smart, « The Néel Theory of Ferrimagnetism », *Am. J. Phys.*, vol. 23, n° 6, p. 356-370, sept. 1955, doi: 10.1119/1.1934006.
- [232] Y. Belaiche, K. Minaoui, M. Ouadou, et M. Elansary, « Preparation and study magnetic properties of the nanosized ferrite Zn_{0.5}Mn_{0.5}Fe_{1.95}Mo_{0.02}Tb_{0.01}Sm_{0.01}Gd_{0.01}O₄ with negative magnetization. A new result », *Phase Transit.*, vol. 0, n° 0, p. 1-17, oct. 2021, doi: 10.1080/01411594.2021.1986041.
- [233] R. Topkaya, A. Baykal, et A. Demir, « Yafet-Kittel-type magnetic order in Znsubstituted cobalt ferrite nanoparticles with uniaxial anisotropy », *J. Nanoparticle Res.*, vol. 15, n° 1, p. 1359, janv. 2013, doi: 10.1007/s11051-012-1359-6.
- [234] K. V Chandekar, M. Shkir, et S. Alfaify, « Materials Science & Engineering B Tuning the optical band gap and magnetization of oleic acid coated CoFe₂O₄ NPs synthesized by facile hydrothermal route », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 259, n° January, p. 114603, 2020, doi: 10.1016/j.mseb.2020.114603.
- [235] S. Jovanović, M. Spreitzer, M. Tramšek, Z. Trontelj, et D. Suvorov, « Effect of Oleic Acid Concentration on the Physicochemical Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, n° 25, p. 13844-13856, juin 2014, doi: 10.1021/jp500578f.
- [236] S. Ayyappan, G. Gnanaprakash, G. Panneerselvam, M. P. Antony, et J. Philip, « Effect of Surfactant Monolayer on Reduction of Fe₃O₄ Nanoparticles under Vacuum », *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, n° 47, p. 18376-18383, nov. 2008, doi: 10.1021/jp8052899.
- [237] S. Wang et J. Yu, « Magnetic Behaviors of 3d Transition Metal-Doped Silicane: a First-Principle Study », *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 31, n° 9, p. 2789-2795, sept. 2018, doi: 10.1007/s10948-017-4532-4.

- [238] M. Sun, Q. Ren, Y. Zhao, S. Wang, J. Yu, et W. Tang, « Magnetism in transition metalsubstituted germanane: A search for room temperature spintronic devices », *J. Appl. Phys.*, vol. 119, n° 14, p. 143904, avr. 2016, doi: 10.1063/1.4945771.
- [239] R. D. Shannon, « Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides », *Acta Crystallogr. A*, vol. 32, n° 5, Art. n° 5, sept. 1976, doi: 10.1107/S0567739476001551.
- [240] W. Yu, Z. Zhu, C.-Y. Niu, C. Li, J.-H. Cho, et Y. Jia, « Dilute Magnetic Semiconductor and Half-Metal Behaviors in 3d Transition-Metal Doped Black and Blue Phosphorenes: A First-Principles Study », *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, n° 1, p. 77, févr. 2016, doi: 10.1186/s11671-016-1296-x.
- [241] F. Zheng, C. Zhang, H. Luan, S. Li, et P. Wang, « Design of half-metallic properties induced by 2p impurities in ZnO nanosheet », *J. Solid State Chem.*, vol. 200, p. 299-304, avr. 2013, doi: 10.1016/j.jssc.2013.02.004.
- [242] A. Huzayyin, S. Boggs, et R. Ramprasad, « Density functional analysis of chemical impurities in dielectric polyethylene », *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 17, n° 3, p. 926-930, juin 2010, doi: 10.1109/TDEI.2010.5492268.
- [243] W. M. Mulwa, C. N. M. Ouma, M. O. Onani, et F. B. Dejene, « Energetic, electronic and optical properties of lanthanide doped TiO₂: An ab initio LDA+U study », *J. Solid State Chem.*, vol. 237, p. 129-137, mai 2016, doi: 10.1016/j.jssc.2016.02.003.

Résumé

Les progrès récents dans le domaine des téléphones mobiles exigent l'intégration d'un plus grand nombre de fonctions et une réduction de la taille globale des appareils. La miniaturisation des dispositifs et la conception de composants compacts sont donc devenues des facteurs cruciaux. L'interaction de la dynamique de magnétisation avec les ondes électromagnétiques dans les dispositifs RF permet le rayonnement électromagnétique, la propagation des ondes et le traitement des signaux RF. Les ferrites possèdent à la fois une perméabilité μ_r et une permittivité ϵ_r dépendantes de la fréquence. Ainsi, la miniaturisation et la mise à l'échelle électromagnétique des antennes et des inducteurs peuvent être réalisées grâce aux propriétés magnétiques et diélectriques des ferrites. Dans ce travail les effets du dopage par les ions de terre rares sur les ferrites spinelles ont été étudiés. Deux types de ferrites spinelles avec des compositions $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.3}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$ et $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Gd}_{0.2}\text{Mo}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$, ont été préparés par la méthode de co-précipitation. Les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons DRX, TEM, FTIR, et mesures des propriétés magnétiques.

La diffraction des rayons X a montré l'obtention de phases très pures. La spectroscopie FTIR confirme la nature monophasée de l'échantillon préparé. La taille des grains des phases est nanométrique. Les images TEM indiquent que les nanoparticules sont agrégées et que l'incorporation des ions terre rares est total. Les propriétés magnétiques a été réalisé à l'aide du MPMS (squid). Nous avons déterminé la magnétisation de saturation, le moment magnétique, L'anisotropie, la rémanence et la coercivité. Ces propriétés ont été corrélé aux propriétés structurales et morphologique.

Mot clés : Antenne -Télécommunication -Nanotechnologie – Ferrite - Miniaturisation - Nanoparticule.

Abstract

Recent advances in cell phones require the integration of more functions and a reduction in overall device size. Device miniaturization and compact component design have therefore become crucial factors. The interaction of magnetization dynamics with electromagnetic waves in RF devices enables electromagnetic radiation, wave propagation and RF signal processing. Ferrites possess both frequency-dependent permeability μ_r and permittivity ϵ_r . Thus, miniaturization and electromagnetic scaling of antennas and inductors can be achieved through the magnetic and dielectric properties of ferrites. In this work the effects of rare earth ion doping on spinel ferrites were studied. Two types of spinel ferrites with compositions $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.3}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$ and $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Gd}_{0.2}\text{Mo}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$, were prepared by the coprecipitation method. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), TEM, FTIR, and magnetic property measurements. X-ray diffraction showed the obtaining of very pure phases. FTIR spectroscopy confirms the single-phase nature of the prepared sample. The grain size of the phases is nanometric. TEM images indicate that the nanoparticles are aggregated and that the incorporation of rare earth ions is total. The magnetic properties were performed using MPMS (squid). We determined the saturation magnetization, magnetic moment, anisotropy, remanence and coercivity. These properties were correlated to the structural and morphological properties.

Keywords: Antenna -Telecommunication -Nanotechnology - Ferrite - Miniaturization - Nanoparticle.