

# THESE

N° d'ordre :

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

**Structure de recherche** : Laboratoire des Matériaux, Nanotechnologies et Environnement

**Discipline** : Chimie

**Spécialité** : Sciences des matériaux, Nanomatériaux, Nanotechnologies et Energies.

Présentée et soutenue le : 20 / 12 / 2023 par :

**LISSER ILYASS**

**Analyse et étude des propriétés physico-chimiques de nanomatériaux à base de ferrites spinelles et hexaferrites dopés aux terres rares en vue de leur utilisation dans des applications en nanotechnologie.**

## JURY

Khalid MINAOUI	PES, Université Mohamed V, Faculté des sciences Rabat	Président / Rapporteur
Rachid AHL LAAMARA	PES, Université Mohammed V, Faculté des sciences Rabat	Rapporteur / Examineur
Mohammed GOUGHRI	PES, Université Ibn Tofail, Faculté des sciences Kénitra	Rapporteur / Examineur
Salah RAFQAH	PH, Université Cadi Ayyad, Faculté des sciences Semlalia, Marrakech	Examineur
Mohammed BELAICHE	PES, Expert. H. Académie Hassan II des sciences et techniques	Co-directeur
Mohamed TABYAOUI	PES, Université Mohamed V, Faculté des sciences Rabat	Directeur de thèse

Année universitaire : 2022/2023

# *Dédicace*

*À ma famille, pour leur amour inconditionnel, leur soutien constant et leur encouragement indéfectible tout au long de cette aventure académique. Votre soutien a été ma lumière dans les moments sombres de cette recherche.*

*À mes amies Ihssane, Maha et Sarah, pour leur présence, leurs encouragements et leurs sourires qui ont été des sources de motivation essentielles. Votre amitié a été un pilier sur lequel je me suis appuyé tout au long de ce périple.*

*À ceux qui m'ont abandonné, votre absence m'a appris la persévérance et m'a donné la force de continuer. Votre départ a été une leçon qui a renforcé ma détermination.*

*Votre impact, qu'il ait été positif ou difficile, a façonné mon parcours. Merci à chacun d'entre vous pour avoir contribué, à votre manière, à la réalisation de ce travail.*

*Cette thèse est le fruit de mes efforts, mais aussi de l'appui, des enseignements et des défis que j'ai rencontrés tout au long de ce chemin. Merci à tous ceux qui ont croisé ma route et qui ont participé à cette expérience de manière significative.*

# *Remerciement*

Les recherches exposées dans ce mémoire de doctorat ont été menées au sein du laboratoire de **l'Unité de Nanosciences et de Nanotechnologie (U2N)**, sous l'encadrement du Monsieur **Mohammed BELAICHE**, professeur de l'enseignement supérieur à *l'École Normale Supérieure de Rabat*, au Centre de Recherche en Énergie (CRE).

Conformément à la tradition, je vais m'efforcer de relever le défi ardu de la rédaction de la page des remerciements, peut-être l'une des tâches les plus exigeantes de ces années de recherche. Il me sera particulièrement difficile de rendre hommage à l'ensemble des personnes qui ont contribué à la réussite de cette thèse, car de nombreuses personnes ont joué un rôle essentiel dans sa réalisation. Je tiens d'ores et déjà à exprimer ma gratitude envers ceux dont le nom n'apparaît pas sur cette page, mais qui ont apporté leur soutien de bien des manières différentes. Ils se reconnaîtront.

Je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude envers mon directeur de thèse, Monsieur **Mohamed TABYAOU**I, professeur de l'enseignement supérieur à *la faculté des sciences - Université Mohammed VAGDAL*, dont le soutien, l'expertise et la guidance ont été inestimables tout au long de la réalisation de cette thèse. Sa perspicacité, sa patience et son engagement inébranlable ont été des piliers essentiels dans le développement de cette recherche. Ses conseils éclairés, son esprit novateur et sa disponibilité constante ont été sources d'inspiration et ont grandement enrichi mon parcours académique. Je suis reconnaissant pour sa confiance en mes capacités, pour avoir été un mentor dévoué et pour avoir partagé généreusement ses connaissances et son expérience. Je lui suis profondément reconnaissant pour m'avoir encouragé à repousser les limites de ma réflexion et pour m'avoir permis de réaliser ce travail. Cette thèse n'aurait pas été possible sans son soutien indéfectible, et je lui suis reconnaissant au-delà des mots pour sa contribution exceptionnelle à ce projet académique.

Je tiens à adresser des remerciements sincères à Monsieur **Mohammed BELAICHE**, professeur de l'enseignement supérieur à *l'école normale supérieure de Rabat*. Pour son encadrement exceptionnel dans le domaine des sciences des matériaux. Son expertise incommensurable, sa passion pour la recherche, et sa capacité à transmettre ses connaissances m'ont permis d'acquérir une compréhension profonde de ce domaine fascinant. Grâce à sa

bienveillance et à sa patience, j'ai pu élargir mes horizons académiques et développer des compétences cruciales dans le laboratoire. Son ouverture d'esprit et sa volonté de partager ses connaissances ont été un catalyseur précieux pour ma croissance en tant que chercheur. Je suis reconnaissant au-delà des mots pour les opportunités qu'il m'a offertes, et je suis convaincu que les leçons apprises sous son encadrement seront un socle solide pour mon avenir académique et professionnel.

J'exprime ma sincère gratitude envers Monsieur ***Khalid MINAOUI***, Professeur de l'enseignement supérieur, pour avoir accepté la présidence du jury de cette thèse.

Je souhaite adresser mes plus sincères remerciements à Monsieur ***Rachid AHL LAAMARA***, Professeur de l'enseignement supérieur, pour avoir généreusement consacré son temps et ses compétences en tant que rapporteur, pour évaluer ce travail et participer au jury.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur ***Mohammed GOUGHRI***, Professeur de l'enseignement supérieur, pour l'intérêt qu'il a manifesté envers ce travail en acceptant la responsabilité d'être rapporteur.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Monsieur ***Salah RAFQAH***, Professeur habilité, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de participer au jury de soutenance en tant qu'examineur. Je le remercie chaleureusement pour l'intérêt qu'il a porté à mes travaux.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance tout particulièrement à tous les membres de l'équipe de l'UATRS du CNRST de Rabat pour leur contribution essentielle à la réalisation des différentes caractérisations structurales et morphologiques.

Je tiens également à exprimer ma gratitude envers tous les doctorants de l'unité de Nanosciences et de Nanotechnologie, à savoir, ***Dr. Moustapha ELANSARY, Dr. Yassine MOUHIB, Dr. Chouaib AHMANI FERDI***.

Le soutien indéfectible, les encouragements inlassables et la compréhension constante de ma famille ont été les piliers essentiels de mon parcours de thèse. Leurs sacrifices, patience et amour inconditionnel ont été ma principale source de motivation et de détermination. Chaque succès dans cette aventure académique reflète leur soutien inestimable. Ma famille a été mon roc, et je leur suis éternellement reconnaissant pour leur présence inestimable à chaque étape de ma thèse de doctorat.

## Résumé

Les nanosciences et les nanotechnologies se trouvent au seuil d'une transformation majeure qui touchera pratiquement tous les domaines de la vie humaine. Elles représentent une technologie de pointe qui influencera l'électronique, l'informatique, la médecine, les matériaux, la catalyse, l'énergie et les transports. Ces avancées révolutionneront notre avenir en améliorant la durabilité et la réactivité des matériaux actuellement utilisés, suscitant un vif intérêt chez les experts en science et ingénierie. Dans le cadre de notre recherche, nous avons mis au point de nouveaux nanomatériaux à fort potentiel scientifique et industriel en utilisant des méthodes de synthèse économiques.

Tout d'abord, nous avons synthétisé des nanoparticules  $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.59}\text{Mo}_{0.1}\text{Gd}_{0.2}\text{Sm}_{0.1}\text{Tb}_{0.01}\text{O}_4$  par la méthode de co-précipitation, puis les avons caractérisées en utilisant diverses techniques telles que la diffraction des rayons X, l'infrarouge, la microscopie électronique à transmission (TEM) et des mesures magnétiques. De plus, nous avons effectué des calculs par la méthode DFT pour révéler la structure électronique des nanoparticules synthétisées.

Ensuite, une avancée majeure a été réalisée en élaborant des nanoparticules  $\text{BaFe}_{12-3x}\text{Gd}_x\text{Sm}_x\text{Y}_x\text{O}_{19}$  (avec  $x = 0 ; 0,01 ; 0,02$ ) par la méthode Sol-Gel, ce qui constitue une première. Ces nanoparticules ont été caractérisées à l'aide de diverses techniques, notamment la diffraction des rayons X, l'infrarouge, la spectroscopie XPS, et la MEB/EDX. Des mesures magnétiques à température ambiante ont révélé d'excellentes propriétés magnétiques, notamment un produit d'énergie magnétique maximum et une température de Curie significative, indiquant le potentiel industriel de ces nanoparticules, notamment en tant que support d'enregistrement.

Enfin, nous avons réussi à synthétiser, pour la première fois, les nanoparticules  $\text{BaFe}_{11.96}\text{Tr}_{0.02}\text{Y}_{0.02}\text{O}_{19}$  (avec  $\text{Tr} = \text{Sm}, \text{Gd}$ ) par la méthode Sol-Gel, et nous les avons caractérisées à l'aide de la diffraction des rayons X, de l'infrarouge et de la MEB. Les mesures magnétiques ont révélé que les échantillons ont un comportement ferrimagnétique, et le dopage par Sm, Y et Gd, Y a transformé la nature du matériau  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  d'un matériau magnétique dur en un matériau magnétique doux. Ainsi, le choix des éléments de dopage semble avoir un impact considérable sur les propriétés magnétiques, ouvrant la voie à la création de matériaux sur mesure pour des applications magnétiques spécifiques, qu'il s'agisse d'utilisations permanentes ou temporaires.

Mots clés : Nanotechnologies – Nanomatériaux – Propriétés magnétique – Caractérisation physico-chimique.

## Abstract

Nanoscience and nanotechnology stand on the threshold of a major transformation that will affect virtually every area of human life. They represent cutting-edge technology that will influence electronics, computing, medicine, materials, catalysis, energy and transport. These advances will revolutionize our future by improving the durability and reactivity of materials currently in use, arousing keen interest among science and engineering experts. As part of our research, we have developed new nanomaterials with high scientific and industrial potential, using cost-effective synthesis methods.

First, we synthesized  $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.59}\text{Mo}_{0.1}\text{Gd}_{0.2}\text{Sm}_{0.1}\text{Tb}_{0.01}\text{O}_4$  nanoparticles by the co-precipitation method, then characterized them using various techniques such as X-ray diffraction, infrared, transmission electron microscopy (TEM) and magnetic measurements. In addition, we performed DFT calculations to reveal the electronic structure of the synthesized nanoparticles.

Next, a major breakthrough was achieved by elaborating  $\text{BaFe}_{12-3x}\text{Gd}_x\text{Sm}_x\text{Y}_x\text{O}_{19}$  nanoparticles (with  $x = 0; 0.01; 0.02$ ) by the Sol-Gel method, a first. These nanoparticles were characterized using a variety of techniques, including X-ray diffraction, infrared, XPS spectroscopy, and SEM/EDX. Magnetic measurements at room temperature revealed excellent magnetic properties, including a maximum magnetic energy product and a significant Curie temperature, indicating the industrial potential of these nanoparticles, notably as a recording medium.

Finally, we succeeded in synthesizing, for the first time,  $\text{BaFe}_{11.96}\text{Tr}_{0.02}\text{Y}_{0.02}\text{O}_{19}$  nanoparticles (with  $\text{Tr} = \text{Sm, Gd}$ ) by the Sol-Gel method, and characterized them using X-ray diffraction, infrared and SEM. Magnetic measurements revealed that the samples exhibit ferrimagnetic behavior, and doping with Sm, Y and Gd, Y transformed the nature of the  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  material from hard magnetic to soft magnetic. Thus, the choice of doping elements appears to have a considerable impact on magnetic properties, paving the way for the creation of tailor-made materials for specific magnetic applications, whether permanent or temporary.

Keywords: Nanotechnology – Nanomaterials – physicochemical characterization – Magnetic properties.

## Liste des figures

Figure 1. Différents domaines d'applications de nanoparticules. -----	2
Figure 2. Différents types de matériaux magnétique. -----	19
Figure 3. Divisions sur la courbe M-H en fonction de l'aimantation du domaine. -----	24
Figure 4. Différents axes d'aimantation possibles dans un cristal CFC cubique. Dans cet exemple, (111) est l'axe facile, et (100) est l'axe dur. -----	28
Figure 5. Boucle d'hystérésis M-H de (a) matériaux magnétiques doux et (b) matériaux magnétiques durs. -----	32
Figure 6. Structure du domaine magnétique et processus d'aimantation. -----	36
Figure 7. Cristal hexagonal, montrant les deux paramètres de réseau a et c, et image MEB de l'auteur d'un grain hexaferrite de Co <sub>2</sub> Z. -----	44
Figure 8. Vue en coupe de la structure du spinelle, montrant le bloc S, Me <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>8</sub> (deux cellules unitaires du spinelle). -----	51
Figure 9. Vue en coupe de la couche B <sub>1</sub> (en haut), vues en perspective et en coupe de la couche B <sub>2</sub> (au milieu), et vue en coupe des unités M <sub>5</sub> , Y <sub>6</sub> et S <sub>2</sub> (en bas). -----	52
Figure 10. Vue en perspective, vue du remplissage de l'espace et vue de la bille et du bâton des blocs S, R et T. -----	54
Figure 11. (a) Vue en coupe de la structure de la ferrite M (BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> ), (b) et (c) Vues en perspective de la cellule unitaire M, (d) Les polyèdres de la cellule unitaire M, (e) La séquence d'empilement RSR*S*. -----	56
Figure 12. (a) Vue en coupe de la structure de la ferrite W (BaMe <sub>2</sub> Fe <sub>16</sub> O <sub>27</sub> ), (b) Vue en perspective de la structure W, (c) polyèdres de la ferrite W (Me1-7 représentent les sept polyèdres différents de SrZnCoW), (d) modèle 3-D d'une maille élémentaire de ferrite W. -----	57
Figure 13. Vue en coupe de la structure de la ferrite X (Ba <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> Fe <sub>28</sub> O <sub>46</sub> ). -----	58
Figure 14. Gauche : Vue en coupe de la structure de la ferrite Y (Ba <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> Fe <sub>12</sub> O <sub>22</sub> ), Droite : Vue en perspective de la structure de la ferrite Y (Ba <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> Fe <sub>12</sub> O <sub>22</sub> ) : Vue en perspective de la structure Y. -----	59
Figure 15. (a) Vue en coupe de la structure de la ferrite Z (Ba <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> Fe <sub>24</sub> O <sub>41</sub> ), (b) et (c) Vues en perspective de la structure Z, montrant également les dix positions de Wyckoff pour les cations, Me1-Me10. -----	60
Figure 16. Gauche : coupe transversale de la structure de la ferrite U (Ba <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> Fe <sub>36</sub> O <sub>60</sub> ), droite : image TEM à balayage annulaire à champ sombre (HAADF-STEM) de Sr <sub>4</sub> Co <sub>2</sub> U le long de la direction [110], avec le diagramme de la structure correspondante. -----	61
Figure 17. Synthèse de ferrite par la méthode de Co-précipitation. -----	63
Figure 18. Synthèse de ferrites par voie hydrothermale. -----	64
Figure 19. Synthèse de ferrites par la méthode Sol-Gel. -----	65
Figure 20. . Principe d'un biocapteur. -----	74
Figure 21. Principe du suivi par l'imagerie par résonance magnétique. -----	76
Figure 22. Principe d'Hyperthermie. -----	77
Figure 23. Protocole de synthèse des hexaferrites BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> par la méthode Sol-Gel. -----	83
Figure 24. Protocole de synthèse des nanoparticules Hexaferrite BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> . -----	86
Figure 25. Schéma de réflexion d'une famille de plans réticulaires selon les conditions de Bragg. -----	87
Figure 26. Diffraction des rayons X à partir d'un échantillon monocristal et d'un échantillon en poudre. -----	88
Figure 27. Représentation schématique du diffractomètre en géométrie Bragg-Brentano. -----	90
Figure 28. Méthode de détermination de la largeur à mi-hauteur FWHM. -----	92
Figure 29. Diffractomètre Philips X'Pert Pro MPD. -----	93
Figure 30. Etapes suivies lors d'un affinement par la méthode de Rietveld. -----	96
Figure 31. Différents modes de vibrations dans le domaine IR. -----	98
Figure 32. Principaux éléments d'un Spectromètre IRTF. -----	99
Figure 33. Spectromètre infrarouge à transformer de Fourier type Bruker Alpha Platinum-ATR. -----	100

Figure 34. Différents types de diffusion Raman.-----	101
Figure 35. Schéma de fonctionnement d'un spectromètre Raman.-----	102
Figure 36. Spectromètre Raman Vertex 70 Bruker.-----	103
Figure 37. Schéma de principe du spectrophotomètre.-----	104
Figure 38. Principe du microscope électronique à balayage.-----	105
Figure 39. Interaction entre le faisceau électronique et l'échantillon.-----	106
Figure 40. Microscope électronique à balayage Quattro ESEM.-----	107
Figure 41. Principaux composants du VSM.-----	108
Figure 42. Magnétomètre à échantillon vibrant Micro Mag 3900.-----	109
Figure 43. Analyses TGA de la poudre non calcinée (précipité).-----	116
Figure 44. Représente les spectres (XRD) de notre échantillon (a) et l'analyse d'affinement Rietveld de notre échantillon (b).-----	117
Figure 45. Structure cubique de l'échantillon préparé.-----	118
Figure 46. Spectres FTIR de notre échantillon avec les différentes liaisons chimiques détectées.-----	120
Figure 47. Images TEM des nanoparticules (Ni-Co-RE).-----	122
Figure 48. (a) Boucles d'hystérésis magnétique de $Ni_{0,5}Co_{0,5}Fe_{1,59}Mo_{0,1}Gd_{0,2}Sm_{0,1}Tb_{0,01}O_4$ à 5, 80 et 300 K. (b) Refroidissement par champ et refroidissement sans champ (c) Courbe de M en fonction de 1/H. (c) Courbe M en fonction de 1/H à 5, 80 et 300 K.-----	124
Figure 49. Densité d'états totale et partielle (Fe dans les sites A et B, Co, Ni, O sphères LAPW), ainsi que structures de bandes électroniques de spin-up et spin-down du NCF vierge, calculées à l'aide de la méthode GGA + Usc.-----	129
Figure 50. Densité d'états totale et partielle et structure de bande électronique des systèmes NCF dopés au Tb, calculée à l'aide de la méthode GGA + Usc.-----	131
Figure 51. Schéma expérimental de la synthèse via Sol-Gel auto-combustion.-----	134
Figure 52. Diagramme XRD du système $BaFe_{12-3x}Gd_xSm_xY_xO_{19}$ (avec $x = 0$ (BF3X-0) ; $x = 0,01$ (BF3X-1) et $x = 0,02$ (BF3X-2)) fritté à 1000°C.-----	135
Figure 53. Modèles d'affinement Rietveld du système $BaFe_{12-3x}Gd_xSm_xY_xO_{19}$ , avec $x = 0$ (BF3X-0) ; $x = 0,01$ (BF3X-1) et $x = 0,02$ (BF3X-2) fritté à 1000°C.-----	137
Figure 54. Variation des paramètres de réseau "a" et "c", de la taille et de la densité des cristallites en fonction du dopage.-----	139
Figure 55. Spectres FTIR du système $BaFe_{12-3x}Gd_xSm_xY_xO_{19}$ (avec $x = 0$ (BF3X-0) ; $x = 0,01$ (BF3X-1) et $x = 0,02$ (BF3X-2)) fritté à 1000°C.-----	140
Figure 56. Les spectres XPS déconvolués de l'échantillon.-----	142
Figure 57. Micrographes MEB du système $BaFe_{12-3x}Gd_xSm_xY_xO_{19}$ (avec $x = 0$ ; $x = 0,01$ et $x = 0,02$ ) fritté à 1000°C.-----	144
Figure 58. Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) et cartographie du système BF3X.-----	145
Figure 59. Cycles d'hystérésis à température ambiante de tous les échantillons.-----	146
Figure 60. Variations des énergies de bande interdite de spin up et de spin down en eV pour l'hexaferrite de baryum calculées en utilisant la méthode GGA+U en fonction du paramètre $U_{eff}$ . La valeur expérimentale est ajoutée à titre de comparaison.-----	152
Figure 61. Total density of states of Barium hexaferrite calculated using the GGA ( $U=0$ ) and the GGA+U method with U values 3, 4, 5, 6 and 7.-----	153
Figure 62. Total and partial density of states of Sm, Gd and Y LAPW spheres in doped Barium hexaferrite accompanied with their respective band structures for the spin up and spin down channels, calculated using the GGA+U method.-----	154
Figure 63. Schéma expérimental de la synthèse via Sol-Gel auto-combustion.-----	161

<i>Figure 64. Diagramme XRD des échantillons <math>BaFe_{12}O_{19}</math>, <math>BaFe_{11.96}Sm_{0.02}Y_{0.02}O_{19}</math> et <math>BaFe_{11.96}Gd_{0.02}Y_{0.02}O_{19}</math> fritté à <math>1000^{\circ}C</math>.</i>	162
<i>Figure 65. Modèles d'affinement Rietveld des échantillons <math>BaFe_{12}O_{19}</math> (a), <math>BaFe_{11.96}Sm_{0.02}Y_{0.02}O_{19}</math> (b) et <math>BaFe_{11.96}Gd_{0.02}Y_{0.02}O_{19}</math> (c) fritté à <math>1000^{\circ}C</math>.</i>	163
<i>Figure 66. Spectres FTIR du système <math>BaFe_{12-2x}Sm_xY_xO_{19}</math>.</i>	167
<i>Figure 67. Micrographes MEB des échantillons <math>BaFe_{12}O_{19}</math>, <math>BaFe_{11.96}Sm_{0.02}Y_{0.02}O_{19}</math> et <math>BaFe_{11.96}Gd_{0.02}Y_{0.02}O_{19}</math> fritté à <math>1000^{\circ}C</math>.</i>	168
<i>Figure 68. Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX) et cartographie des échantillons BFX-0, BFSY-2 et BFGY-2.</i>	170
<i>Figure 69. Cycles d'hystérésis à température ambiante des échantillons préparés.</i>	171

## Liste des tableaux

<i>Tableau 1. Grandeurs et unités présentées dans le domaine du magnétisme [7].</i>	14
<i>Tableau 2. Caractéristiques des différents types de magnétisme.</i>	20
<i>Tableau 3. Classification des matériaux ferritiques en fonction de la formule générale, de la structure cristalline et des substitutions.</i>	32
<i>Tableau 4. Caractéristiques physiques des principaux matériaux ferrites hexagonaux à température ambiante.</i>	43
<i>Tableau 5. . Quelques valeurs et propriétés physiques et thermiques pour les ferrites M polycristallines. <math>\delta</math> = densité en <math>\text{g.cm}^{-3}</math>. <math>T_m</math> = point de fusion en K, <math>\alpha_a</math>, <math>\alpha_c</math> et <math>\alpha_v</math> = coefficients d'expansion thermique moyens pour l'axe a, l'axe c et le volume, en <math>10^6 \text{ K}^{-1}</math>.</i>	45
<i>Tableau 6. Comparaison de diverses descriptions des unités moléculaires des matériaux ferrites hexagonaux.</i>	49
<i>Tableau 7. Quelques exemples de photocatalyseurs hexaferrites.</i>	71
<i>Tableau 8. Positions atomiques obtenues à partir de l'affinement Rietveld.</i>	118
<i>Tableau 9. Paramètre de réseau "a" calculé, énergies de substitution <math>E_{sub}</math> de Mo, Sm, Tb, et Gd dans les systèmes NCF dopés, moment magnétique total <math>M_{tot}</math>, et moment magnétique de spin M de FeX (Fe dans le site X), Ni, Co, Mo, Sm, Tb, et Gd, calculés en utilisant la méthode GGA + Usc.</i>	129
<i>Tableau 10. Positions atomiques et sites occupés par différents atomes dans la structure de <math>\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}</math> (BF3X-0).</i>	137
<i>Tableau 11. Paramètres structurels de tous les échantillons.</i>	138
<i>Tableau 12. Les paramètres magnétiques déduits de tous les échantillons.</i>	147
<i>Tableau 13. Propriétés magnétiques de <math>\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}</math> dopé préparé par différentes méthodes de synthèse.</i>	148
<i>Tableau 14. . Energies substitutives calculées de l'élément dopant X dans le site 2a pour les systèmes étudiés, en eV.</i>	150
<i>Tableau 15. Paramètres de réseau calculés des systèmes d'hexaferrite de baryum vierge et dopé et variations de réseau (<math>\Delta a</math>, <math>\Delta c</math> et <math>\Delta V</math>) des systèmes dopés par rapport à la structure vierge, en comparaison avec les données expérimentales du présent travail.</i>	151
<i>Tableau 16. Energies de la bande interdite calculées en eV pour les canaux ascendants et descendants des systèmes hexaferrite de baryum vierge et dopé. La bande interdite expérimentale du système non dopé est incluse à des fins de comparaison.</i>	156
<i>Tableau 17. Moment magnétique total <math>M_{tot}</math>, moments magnétiques de spin du Fe dans chaque site et de l'élément de terre rare RE dans le magnéton de Bohr (<math>\mu_B</math>) pour les systèmes d'hexaferrite de baryum non dopés et dopés, calculés à l'aide de la méthode GGA+U.</i>	156
<i>Tableau 18. Paramètres qui discutent la qualité de l'affinement.</i>	164
<i>Tableau 19. Paramètres structurels de tous les échantillons.</i>	165
<i>Tableau 20. Positions atomiques et sites occupés par différents atomes dans la structure de <math>\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}</math>.</i>	165
<i>Tableau 21. Les paramètres magnétiques déduits de tous les échantillons.</i>	171

## Table de matières

<b>Dédicace</b> .....	<b>i</b>
<b>Remerciement</b> .....	<b>ii</b>
<b>Résumé</b> .....	<b>iv</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>v</b>
<b>Liste des figures</b> .....	<b>vi</b>
<b>Liste des tableaux</b> .....	<b>ix</b>
<b>Table de matières</b> .....	<b>x</b>

### INTRODUCTION GÉNÉRALE

<b>I. Contexte général</b> .....	<b>1</b>
<b>II. Objectifs de la thèse</b> .....	<b>5</b>
<b>III. Structuration de la thèse</b> .....	<b>5</b>

### Chapitre 1. GÉNÉRALITÉS ET ÉTAT DE L'ART

<b>1.1 Introduction</b> .....	<b>8</b>
<b>1.2 Nanosciences, nanotechnologies et nanomatériaux</b> .....	<b>8</b>
1.2.1 Terminologie et définitions .....	8
1.2.2 Nanomatériaux .....	9
1.2.3 Domaines d'applications des nanotechnologies et nanomatériaux .....	10
<b>1.3 Généralités sur le magnétisme</b> .....	<b>12</b>
1.3.1 Introduction .....	12
1.3.2 Différents types de magnétisme .....	13
1.3.2.1 Diamagnétisme .....	14
1.3.2.2 Paramagnétisme .....	15
1.3.2.3 Ferromagnétisme .....	16
1.3.2.4 Antiferromagnétisme .....	16
1.3.2.5 Ferrimagnétisme .....	17
1.3.3 Caractéristiques extrinsèques et intrinsèques des matériaux magnétiques .....	18
1.3.3.1 Propriétés intrinsèques .....	21
a. Magnétisation à saturation ( $M_s$ ) .....	22
b. Température de Curie ( $T_c$ ) .....	24

c. Anisotropie magnétique -----	24
d. L'anisotropie magnétocristalline -----	27
e. Anisotropie de forme -----	28
f. L'anisotropie de contrainte -----	29
g. L'anisotropie d'échange -----	29
h. L'anisotropie de surface -----	30
1.3.3.2 Propriétés extrinsèques -----	30
1.3.4 Types et caractéristiques des matériaux magnétiques -----	31
1.3.4.1 Introduction -----	31
1.3.4.2 Matériaux magnétiques doux et durs -----	32
a. Matériaux magnétiques doux -----	33
b. Matériaux magnétique durs -----	33
1.3.4.3 Cycle d'hystérésis -----	33
1.3.4.4 Processus de formation du cycle d'hystérésis -----	34
1.3.4.5 Orientation des domaines dans les directions favorables au champ appliqué -----	35
1.3.5 Mesures de caractéristiques magnétiques -----	37
1.3.5.1 Cycle d'hystérésis M-H -----	37
1.3.5.2 Cycle d'hystérésis B-H -----	38
1.3.6 Pertes magnétiques -----	38
1.3.6.1 Pertes par courants de Foucault -----	39
1.3.6.2 Pertes résiduelles -----	41
1.3.6.3 Pertes par hystérésis -----	42
<b>1.4 Types et structures des matériaux ferrites -----</b>	<b>42</b>
1.4.1 Introduction -----	42
1.4.2 Ferrites de type M -----	44
1.4.3 Ferrites de type W -----	46
1.4.4 Ferrites de type X -----	46
1.4.5 Ferrites de type Y -----	47
1.4.6 Ferrites de type Z -----	47
1.4.7 Ferrites de type U -----	47
1.4.8 Autres structures d'hexaferrite -----	48
<b>1.5 Structure des matériaux ferrite -----</b>	<b>48</b>
1.5.1 Ferrites Spinnelle -----	49
1.5.2 Blocs S, R et T -----	53

1.5.3 Structure des ferrites type M	55
1.5.4 Structure des ferrites type W	57
1.5.5 Structure des ferrites type X	58
1.5.6 Structure des ferrites type Y	59
1.5.7 Structure des ferrites type Z	60
1.5.8 Structure des ferrites type U	61
<b>1.6 Méthodes de synthèse des ferrites</b>	<b>62</b>
1.6.1 Synthèse par Co-précipitation	62
1.6.2 Synthèse hydrothermale	63
1.6.3 Méthode Sol-Gel	64
1.6.3 Décomposition thermique	65
1.6.4 Synthèse par voie électrochimique	66
1.6.5 Synthèse par voie mécanique	66
<b>1.7 Applications des matériaux ferrites</b>	<b>66</b>
1.7.1 Utilisation dans les appareils électriques et à micro-ondes	67
1.7.2 Dépollution et décontamination par photocatalyse	68
1.7.3 Aimants permanents	69
1.7.4 Enregistrement et stockage des données	70
1.7.5 Applications des nanoparticules de ferrites à base de Cobalt dans le domaine biomédical	72
1.7.5.1 Biocapteurs	73
1.7.5.2 Imagerie par résonance magnétique (IRM)	74
1.7.5.3 Hyperthermie	76
1.7.5.4 Toxicité des nanoparticules de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$	77

## **Chapitre 2. MÉTHODES DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION DES FERRITES**

<b>2.1 Introduction</b>	<b>80</b>
<b>2.2 Méthodes de synthèse des nanoparticules de ferrites</b>	<b>80</b>
2.2.1 Méthode de Sol-Gel	81
2.2.2 Méthode de co-précipitation	83
<b>2.3 Techniques de caractérisation</b>	<b>86</b>
2.3.1 Diffraction des rayons X	86
2.3.1.1 Principe de la diffraction des rayons X	87
2.3.1.2 Détermination de la taille des cristallites selon la méthode de Debye-Scherrer	91

2.3.1.3 Appareillage-----	92
2.3.1.4 Affinement de la structure par la méthode Rietveld -----	93
2.3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier -----	97
2.3.2.1 Principe -----	97
2.3.2.2 Appareillage-----	100
2.3.3 Spectroscopie Raman -----	100
2.3.3.1 Principe -----	100
2.3.3.2 Appareillage-----	102
2.3.4 Spectroscopie UV-Visible-----	103
2.3.4.1 Principe -----	103
2.3.4.2 Appareillage-----	104
2.3.5 Microscopie électronique à balayage -----	105
2.3.5.1 Principe -----	105
2.3.5.2 Appareillage-----	106
2.3.6 Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)-----	107
2.3.6.1 Principe -----	107
2.3.6.2 Appareillage-----	109

**Chapitre 3. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES PROPRIÉTÉS  
MAGNÉTIQUES ET STRUCTURALES D'UN MATÉRIAU DE FERRITE  
Ni-Co MULTI-DOPÉ AVEC DE L'ACIDE OLÉIQUE COMME  
REVÊTEMENT**

<b>3.1 Introduction-----</b>	<b>111</b>
<b>3.2 Matériel et méthodes -----</b>	<b>113</b>
3.2.1 Détails expérimentaux -----	113
3.2.2 Caractérisation physico-chimique des échantillons -----	113
3.2.3 Détails des calculs -----	114
<b>3.3 Résultats et discussions -----</b>	<b>114</b>
3.3.1 Analyses thermogravimétrique -----	114
3.3.2 Analyses structurales par diffraction des rayons X-----	116
3.3.3 Analyses par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier-----	119
3.3.4 Étude morphologique -----	121
3.3.5 Analyse magnétique-----	123
3.3.6 Etude théorique par la méthode DFT-----	127
<b>3.4 Conclusion-----</b>	<b>131</b>

**Chapitre 4. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES NANOPARTICULES  
D'HEXAFERRITE DE BARYUM DOPÉES SELON LE SYSTÈME  
BaFe<sub>12-3x</sub>Sm<sub>x</sub>Gd<sub>x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>19</sub> PRÉPARÉES PAR LA MÉTHODE  
D'AUTOCOMBUSTION SOL-GEL : CARACTÉRISATION ET  
PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES**

<b>4.1 Introduction</b>	<b>132</b>
<b>4.2 Matériel et méthodes</b>	<b>133</b>
<b>4.3 Étude structurale et morphologique</b>	<b>135</b>
4.3.1 Analyses par diffraction des rayons X	135
4.3.2 Analyse par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)	139
4.3.3 Etudes XPS	140
4.3.4 Étude morphologique	143
4.3.5 Mesures magnétiques	146
4.3.6 Etude théorique par DFT	149
<b>4.4 Conclusion</b>	<b>156</b>

**Chapitre 5. ANALYSE EXPÉRIMENTALE DES NANOPARTICULES  
D'HEXAFERRITE DE BARYUM DOPÉES AU SM-GD-Y ET  
SYNTHÉTISÉES VIA LA MÉTHODE SOL-GEL : ÉTUDE DE  
CARACTÉRISATION ET COMPORTEMENT MAGNÉTIQUE**

<b>5.1 Introduction</b>	<b>159</b>
<b>5.2 Matériels et méthodes</b>	<b>160</b>
<b>5.3 Résultats et discussions</b>	<b>162</b>
5.3.1 Analyse par diffraction des rayons X	162
5.3.2 Spectroscopie Infrarouge a transformée de Fourier	167
5.3.4 Etude morphologique	168
5.3.5 Propriétés magnétiques	171
<b>5.4 Conclusion</b>	<b>172</b>

<b>Conclusion générale</b>	<b>175</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>179</b>

---

# ***INTRODUCTION GENERALE***

---

## **I. Contexte général**

Les nanotechnologies sont déjà largement présentes dans notre environnement quotidien. Les ordinateurs, les cartes de crédit dites « intelligentes », les téléphones cellulaires et les caméras numériques utilisent des composants dont les propriétés uniques sont issues de leur nanostructure. De plus, les systèmes de localisation GPS et les capteurs d'accélération dans les voitures utilisent également des nanotechnologies. Dans le domaine médical, les nanotechnologies sont utilisées pour fabriquer des matériaux biocompatibles implantables dans le corps humain, tels que des substituts osseux, ainsi que des batteries miniatures de longue durée pour les stimulateurs cardiaques.

Les nanotechnologies ont déjà commencé à transformer notre vie quotidienne, même si nous ne nous en rendons pas toujours compte. Les matériaux à l'échelle nanométrique présentent des propriétés différentes de celles à l'échelle macroscopique, ce qui a conduit au développement des nanosciences, un domaine interdisciplinaire regroupant la physique, la chimie et la biologie. Les nanotechnologies, quant à elles, se concentrent sur la conception, la caractérisation, la production et l'application de structures et de dispositifs contrôlés à l'échelle nanométrique. Les particules de taille comprise entre 1 et 100 nm possèdent des propriétés physico-chimiques particulières, se situant entre celles d'un solide et d'une molécule. Alors que les électrons dans un solide cristallin occupent des bandes d'énergie continues, dans les systèmes de dimension atomique, la densité des états électroniques devient discrète.

Les matériaux à base de nanoparticules offrent des avantages significatifs en raison de leur taille unique et de leurs propriétés physico-chimiques distinctes. Les nanoparticules magnétiques sont largement utilisées dans divers domaines tels que la biotechnologie, la biomédecine, la science des matériaux et l'environnement, en raison de leurs nombreuses applications comme le montre la *figure 1*.

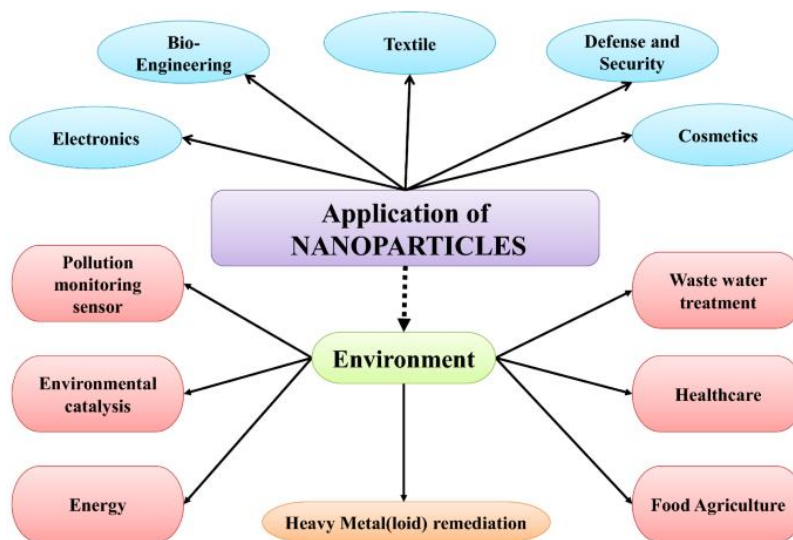


Figure 1. Différents domaines d'applications de nanoparticules.

Dans notre unité de Nanoscience et Nanotechnologie, nous nous concentrons particulièrement sur les applications industrielles des nanoparticules magnétiques. Cela comprend leur utilisation dans des domaines tels que la dépollution par la photocatalyse, la biomédecine, le traitement magnétique de l'eau pour l'agriculture et le support d'enregistrement de l'information. Chaque application potentielle des nanoparticules magnétiques nécessite des propriétés spécifiques qui leur sont adaptées.

Les fabricants de supports de stockage d'information, tels que les disques durs et les disques magnéto-optiques, montrent un grand intérêt pour les avancées réalisées dans le domaine des nanostructures magnétiques. Actuellement, dans les disques durs, les données sont encodées dans des films minces magnétiques. Ces films contiennent des domaines magnétiques avec une aimantation alignée dans une direction spécifique du plan de la couche, soit vers le haut, soit vers le bas, pour représenter des bits d'information binaires. Pour augmenter les capacités de stockage, il est nécessaire de réduire la taille des bits d'information. Cependant, un problème se pose : le superparamagnétisme, qui est une relaxation de l'orientation de l'aimantation due aux fluctuations thermiques. Pour éviter cet effet, qui entraînerait la perte des données dans un disque dur, il est nécessaire d'augmenter l'anisotropie magnétique des nano-objets. Cela signifie augmenter la barrière d'énergie nécessaire pour inverser l'aimantation. Dans ce contexte, les nanoparticules magnétiques sont étudiées en raison de leurs propriétés prometteuses, notamment leur état

magnétique stable et commutable, ce qui permet de représenter des bits d'information qui ne sont pas affectés par les fluctuations de température.

Dans le domaine des utilisations biomédicales, il est privilégié d'utiliser des nanoparticules qui présentent un comportement superparamagnétique à température ambiante. De plus, pour les applications en thérapie, en biologie et en diagnostic médical, il est essentiel que les nanoparticules magnétiques restent stables dans l'eau à pH neutre et dans un environnement physiologique. Il est également important que ces nanoparticules magnétiques soient composées de matériaux non toxiques et non immunogènes. Leur taille de particules doit être suffisamment petite pour qu'elles puissent rester en circulation après injection et traverser les systèmes capillaires des organes et des tissus, évitant ainsi les risques d'embolie vasculaire. De plus, ces nanoparticules doivent avoir une aimantation élevée, ce qui permet de contrôler leur mouvement dans le sang à l'aide d'un champ magnétique et de les immobiliser à proximité du tissu pathologique ciblé.

La contamination de l'eau par la pollution organique est un problème majeur qui affecte la qualité de l'eau et la santé publique, même à de très faibles concentrations. Les colorants réactifs produits par les procédés de teinture nécessitent un traitement approprié avant d'être rejetés dans l'environnement. Différentes stratégies ont été développées pour minimiser cette pollution, notamment par le traitement biologique, la séparation par membrane, l'adsorption sur charbon actif et la dégradation photocatalytique. Cette dernière présente l'avantage de dégrader de nombreux contaminants organiques en dioxyde de carbone et en eau sous l'effet de la lumière solaire.

Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est le catalyseur le plus largement utilisé en raison de sa faible toxicité, de son abondance, de sa photostabilité élevée et de son efficacité. Cependant, sa bande interdite large et sa dépendance à la lumière ultraviolette (UV) limitent son application, car seule une petite fraction du spectre solaire total est composée de lumière UV. Pour faciliter la dégradation des polluants organiques par photocatalyse, il est important de trouver des semi-conducteurs d'oxyde avec des énergies de bande interdite dans la région de la lumière visible, qui représente une plus grande quantité de lumière solaire atteignant la surface de la Terre.

De plus, la récupération du catalyseur de la solution dégradée et la génération de contaminants secondaires peuvent rendre le processus peu économiquement viable. Cependant, l'utilisation de semi-conducteurs magnétiques permet la séparation des particules catalytiques de la solution en utilisant un champ magnétique lors de l'écoulement du mélange. Ainsi, les semi-

conducteurs magnétiques à base d'oxyde offrent de nombreux avantages pour la dégradation des contaminants organiques et la séparation ultérieure des catalyseurs par rapport aux semi-conducteurs conventionnels.

L'augmentation de la salinité des sols et de l'eau constitue un stress majeur dans le secteur agricole, en particulier dans les pays en développement. La pénurie chronique d'eau en Afrique du Nord est un problème complexe qui impacte divers secteurs opérationnels. Dans ce contexte, le traitement magnétique de l'eau joue un rôle important dans l'amélioration de la production agricole. L'utilisation de l'eau d'irrigation traitée magnétiquement présente des effets bénéfiques, notamment pour les eaux de qualité médiocre et les eaux recyclées, sur le rendement et la productivité des cultures. Des recherches se concentrent sur l'utilisation de l'eau traitée magnétiquement dans l'agriculture pour modifier la croissance des plantes et augmenter la productivité alimentaire. L'irrigation avec de l'eau traitée magnétiquement peut améliorer à la fois la croissance et le développement des plantes, tant en termes de quantité que de qualité. Elle favorise la germination des graines, le développement végétatif précoce des semis et l'enrichissement minéral des graines ou des fruits. De plus, le traitement magnétique de l'eau améliore la production des cultures, augmente l'efficacité de l'utilisation de l'eau et réduit le pH du sol. Le traitement magnétique de l'eau a également un effet significatif sur la mobilité et l'absorption des micronutriments, améliorant ainsi les critères de croissance des plantes. Ces améliorations se traduisent par une augmentation de la biomasse et du rendement total des cultures. L'eau traitée magnétiquement peut être utilisée comme agent de stress abiotique ou inducteur de croissance. Il est préférable d'utiliser des aimants permanents à magnétisme soutenu, car l'eau traitée magnétiquement peut perdre son magnétisme avec le temps et la distance.

Dans une perspective environnementale, le traitement magnétique de l'eau d'irrigation pourrait être encouragé comme moyen d'améliorer la production agricole de manière respectueuse de l'environnement. Les aimants les plus performants utilisés dans le traitement magnétique de l'eau sont actuellement basés sur des terres rares, mais ces éléments posent des problèmes géopolitiques et environnementaux importants. Par conséquent, il est essentiel de développer des matériaux sans terres rares, puissants et présentant une empreinte écologique réduite tout au long de leur cycle de vie. Une approche prometteuse consiste à exploiter les effets dominants à l'échelle nanométrique pour améliorer les performances des matériaux magnétiques existants. Par exemple,

en réduisant la taille des particules à des dimensions comparables à la largeur d'un domaine magnétique unique ou en les façonnant sous forme allongée, il est possible d'augmenter considérablement leur coercivité. L'assemblage de ces particules optimisées en termes de forme et de taille en un aimant macroscopique anisotrope permet d'améliorer considérablement leurs performances par rapport aux aimants conventionnels.

## **II. Objectifs de la thèse**

De nos jours, il existe un vif engouement pour la recherche portant sur l'étude de nanomatériaux multifonctionnels qui offrent la possibilité d'exploiter plusieurs propriétés simultanément. Les applications potentielles de ces matériaux multifonctionnels, qui présentent une large gamme de propriétés nouvelles et excitantes, sont extrêmement attrayantes. Dans cette perspective, les nano-ferrites se démarquent en tant que matériaux multifonctionnels uniques, présentant des propriétés structurales, magnétiques et électriques intéressantes. Selon leur structure cristalline, les ferrites peuvent être classées en deux catégories principales : les ferrites spinelles et les ferrites hexagonales (hexaferrites).

Dans cette perspective, l'objectif central de cette thèse consiste à synthétiser et à caractériser physicochimiquement de nouvelles nanoparticules de ferrites spinelles et d'hexaferrites dopées avec des éléments de terres rares. À notre connaissance, ce type de substitution n'a pas encore été exploré dans la littérature scientifique. L'objectif est d'améliorer notre compréhension des propriétés structurales et magnétiques de ces composés, ainsi que de démontrer les perspectives d'utilisation de ces nanoparticules dans des domaines nanotechnologiques tels que le stockage d'informations, la fabrication des inducteurs, les transformateurs et les filtres, en raison de leurs propriétés magnétiques et de leur résistance aux hautes fréquences.

## **III. Structuration de la thèse**

Ce manuscrit comprend une introduction générale, cinq chapitres distincts et une conclusion générale.

Le premier chapitre examine en détail le magnétisme en présentant un état de l'art sur ce phénomène, ainsi que les principales grandeurs magnétiques utilisées pour caractériser les

matériaux magnétiques. De plus, nous abordons les propriétés structurales et magnétiques des ferrites spinelles et des hexaferrites, tout en mettant en évidence leurs domaines d'application. Ce chapitre fournit ainsi les éléments essentiels pour une compréhension approfondie du sujet.

Le deuxième chapitre est consacré à la description détaillée des techniques de caractérisation et des méthodes expérimentales qui ont été utilisées tout au long de cette étude.

Le troisième chapitre se concentre spécifiquement sur l'étude des nanoparticules de ferrite de cobalt ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), ainsi que sur l'influence du triple dopage des éléments des terres rares sur les propriétés structurales et magnétiques de ces particules. L'objectif de ce chapitre est de proposer de nouvelles perspectives dans le développement de nanoparticules magnétiques, en particulier pour des applications industrielles et technologiques.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons une méthode simple de synthèse de nanoparticules de  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  et décrivons les conditions expérimentales nécessaires pour obtenir une phase pure. De plus, nous étudions les effets du dopage multiple avec des éléments des terres rares sur les propriétés structurales, optiques et magnétiques de ces nanoparticules. Nous démontrons ainsi la faisabilité d'utiliser ces nanoparticules en tant que support d'enregistrement.

Le cinquième chapitre met en avant la modification des propriétés physiques et morphologiques de l'hexaferrite de barium dans le but de l'adapter en tant que support d'enregistrement, en exploitant les nombreux avantages qu'elle présente. Pour atteindre cet objectif, nous avons réalisé un dopage de l'hexaferrite avec des ions  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  et  $\text{Y}^{3+}$  sur le site  $\text{Fe}^{3+}$ .

En résumé, ce manuscrit propose une étude approfondie et novatrice sur différents aspects des matériaux magnétiques. Des avancées significatives ont été réalisées dans la synthèse, la caractérisation et l'exploration des applications potentielles des nanoparticules de ferrite de cobalt, des nanoparticules de  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  et des hexaferrites dopées. Ces travaux ouvrent de nouvelles perspectives dans des domaines variés tels que la biomédecine, le traitement de l'eau et les supports d'enregistrement.

---

***Chapitre 1.***  
***GÉNÉRALITÉS ET ÉTAT DE L'ART***

---

## **1.1 Introduction**

Dans ce chapitre, nous présenterons un aperçu des connaissances actuelles sur les nanoparticules de ferrite. Après avoir rappelé leur structure, nous aborderons des notions générales sur le magnétisme, puis nous examinerons les différentes méthodes de synthèse des nanoparticules à base de ferrite et leurs applications.

Nous commencerons par décrire brièvement la structure des nanoparticules de ferrite, en mettant l'accent sur leurs propriétés et leurs caractéristiques structurelles spécifiques. Nous expliquerons également les principaux mécanismes qui gouvernent le comportement magnétique de ces nanoparticules, en soulignant leur potentiel d'applications dans divers domaines.

Ensuite, nous fournirons un aperçu des différentes méthodes de synthèse utilisées pour produire des nanoparticules de ferrite. Cela inclura des approches telles que la synthèse chimique, la méthode de coprécipitation, la méthode de précipitation assistée par micro-ondes, la méthode de décomposition thermique, et d'autres techniques de synthèse couramment utilisées. Nous discuterons des avantages, des limitations et des paramètres clés à prendre en compte lors du choix de la méthode de synthèse appropriée.

Enfin, nous explorerons les applications des nanoparticules de ferrite dans différents domaines. Cela comprendra leur utilisation potentielle en tant que matériaux magnétiques pour l'enregistrement de données, les dispositifs de stockage de données, la thérapie magnétique en médecine, les catalyseurs, les capteurs, les dispositifs électroniques, et d'autres applications émergentes.

En résumé, ce chapitre fournira un aperçu concis mais informatif des connaissances actuelles sur les nanoparticules de ferrite, en mettant l'accent sur leur structure, leurs propriétés magnétiques, les méthodes de synthèse disponibles et les diverses applications potentielles.

## **1.2 Nanosciences, nanotechnologies et nanomatériaux**

### **1.2.1 Terminologie et définitions**

Les nanotechnologies sont fondées sur la compréhension et la maîtrise de l'échelle nanométrique, qui représente l'infiniment petit. Elles englobent un ensemble de techniques qui

permettent la fabrication, la manipulation et la caractérisation de la matière à cette échelle extrêmement réduite.

Les nanotechnologies exploitent les propriétés uniques et spécifiques des matériaux à l'échelle nanométrique, où un nanomètre équivaut à un milliardième de mètre. À cette échelle, les matériaux peuvent présenter des comportements et des caractéristiques différentes de ceux observés à une échelle plus grande. Par exemple, les nanoparticules peuvent présenter des propriétés optiques, magnétiques ou chimiques distinctes, offrant ainsi de nouvelles opportunités pour le développement de matériaux et de dispositifs novateurs.

Les techniques utilisées dans les nanotechnologies sont variées et incluent la lithographie, la nanofabrication, la croissance de nanocristaux, la manipulation de particules à l'échelle nanométrique, l'imagerie à haute résolution, ainsi que des méthodes avancées de caractérisation et d'analyse. Ces techniques permettent de contrôler et de manipuler la matière à une échelle précise, ouvrant ainsi la voie à de nombreuses applications dans différents domaines tels que l'électronique, la médecine, l'énergie, les matériaux, l'environnement, etc.

Les nanotechnologies ont un impact considérable sur de nombreux secteurs, offrant des perspectives prometteuses en termes d'amélioration des performances, de miniaturisation des dispositifs, de création de matériaux plus légers et plus résistants, de développement de nouvelles thérapies médicales, de captation et de stockage de l'énergie, de détection de polluants, et bien plus encore.

### **1.2.2 Nanomatériaux**

Les nanomatériaux se déclinent en divers types et familles, chacun ayant ses caractéristiques et applications spécifiques. Voici un aperçu des différents types et familles de nanomatériaux :

- **Nanoparticules** : Ce sont des nanomatériaux constitués de particules solides avec une taille typiquement inférieure à 100 nanomètres. Les nanoparticules peuvent être composées de divers matériaux tels que des métaux, des oxydes métalliques, des polymères, des semi-conducteurs, etc. Elles sont largement utilisées dans des domaines tels que l'électronique, la médecine, la catalyse, les cosmétiques, etc.

- Nanofils et nanotubes : Les nanofils sont des structures allongées avec un diamètre nanométrique, tandis que les nanotubes sont des tubes creux composés d'atomes ou de molécules enroulés. Les nanofils et les nanotubes trouvent des applications dans des domaines tels que l'électronique, la photonique, les capteurs, la médecine, etc.
- Nanocomposites : Ce sont des matériaux composés de deux ou plusieurs phases, dont au moins l'une est à l'échelle nanométrique. Les nanocomposites combinent les propriétés des différents matériaux constitutifs et offrent des performances améliorées dans des domaines tels que la résistance mécanique, la conductivité électrique, la conductivité thermique, etc.
- Nanofeuillets et nanofilms : Les nanofeuillets, également appelés nanosheets, sont des structures minces et plates avec une épaisseur nanométrique. Ils peuvent être composés de matériaux tels que les graphènes, les nanofeuillets d'argile, etc. Les nanofilms désignent des films minces avec une épaisseur nanométrique. Les nanofeuillets et les nanofilms trouvent des applications dans l'électronique, les dispositifs optiques, les revêtements, etc.
- Nanopores : Les nanopores sont de petits trous ou canaux avec des dimensions nanométriques. Ils peuvent être utilisés pour la détection de molécules, la filtration sélective, la génération de membranes, etc.
- Nanocristaux et quantum dots : Les nanocristaux, également appelés nanocristallites, sont des cristaux avec une taille nanométrique. Les quantum dots sont des nanocristaux de semi-conducteurs ayant des propriétés optiques et électroniques uniques. Ils sont utilisés dans l'électronique, l'imagerie médicale, les cellules solaires, etc.

Il existe de nombreux autres types et familles de nanomatériaux tels que les nanocomposites magnétiques, les nanogels, les nanofibres polymères, les nanoplaquettes, les nanocages, etc., chacun avec ses caractéristiques et applications spécifiques.

### **1.2.3 Domaines d'applications des nanotechnologies et nanomatériaux**

Les nanotechnologies et les nanomatériaux offrent un large éventail d'applications dans différents secteurs d'activité. Voici quelques exemples d'applications spécifiques en fonction de ces secteurs :

- Électronique et informatique :
  - Puces électroniques et circuits intégrés plus petits, plus rapides et plus efficaces.
  - Écrans plats et affichages flexibles à haute résolution.

- Capteurs miniaturisés et plus sensibles.
- Mémoires non volatiles à haute densité.
- Transistors et composants nanométriques.
- Énergie :
  - Cellules solaires plus efficaces et flexibles.
  - Batteries et supercondensateurs à haute performance.
  - Catalyseurs pour la production et le stockage d'énergie.
  - Matériaux pour la capture et la conversion de l'énergie solaire.
  - Revêtements anti-reflets pour les panneaux solaires.
- Médecine et santé :
  - Détection précoce et diagnostic précis des maladies.
  - Délivrance ciblée de médicaments.
  - Imagerie médicale de haute résolution.
  - Biocapteurs pour la surveillance des paramètres de santé.
  - Prothèses et implants biomédicaux avancés.
- Environnement :
  - Détection et dépollution de contaminants dans l'eau et l'air.
  - Filtration sélective et purification de l'eau.
  - Matériaux pour la captation et le stockage du CO<sub>2</sub>.
  - Capteurs pour la surveillance de la qualité de l'air et de l'eau.
  - Revêtements résistants à l'eau et à l'encrassement.
- Matériaux et fabrication :
  - Matériaux composites plus légers et plus résistants.
  - Revêtements anti-rayures et autonettoyants.
  - Nanotubes de carbone pour le renforcement des matériaux.
  - Nanofibres pour les textiles techniques et les filtres.
  - Nanoparticules pour les peintures et les revêtements.
- Transport :
  - Revêtements anti-corrosion et anti-usure.
  - Carburants et lubrifiants améliorés.

- Capteurs pour la surveillance de l'état des véhicules.
- Matériaux légers et résistants pour les avions et les voitures.
- Systèmes de stockage d'énergie pour les véhicules électriques.

Ces exemples illustrent la diversité des applications des nanotechnologies et des nanomatériaux dans différents secteurs d'activité. Les avancées continues dans ces domaines ouvrent la voie à de nouvelles opportunités et innovations qui améliorent notre quotidien, notre santé, notre environnement et nos technologies.

## 1.3 Généralités sur le magnétisme

### 1.3.1 Introduction

Presque tout le monde connaît les matériaux magnétiques et la force magnétique, mais très peu connaissent les mécanismes sous-jacents à l'origine de la force magnétique. L'existence d'une corrélation entre l'électricité et le magnétisme est la clé de la compréhension de ce phénomène. Au XIX<sup>e</sup> siècle, les recherches sur le magnétisme et l'électricité ont abouti à la découverte de la théorie de l'électromagnétisme par Faraday et Maxwell. Ils ont proposé que le champ magnétique puisse être induit dans un matériau en présence d'un courant électrique, ce qui permet de comprendre l'origine du magnétisme. En effet, pour tout volume matériel, la matière est constituée d'électrons avec leur mouvement autour des atomes et leur interaction, ce qui indique comment le magnétisme est induit à partir de la matière. Cela signifie simplement que le magnétisme provient de la contribution du mouvement des électrons autour de leur propre axe, qui est considéré comme le moment magnétique de spin ( $\mu_s$ ), et du mouvement de l'électron autour du noyau de l'atome, qui est considéré comme le moment magnétique orbital ( $\mu_{orb}$ ). La combinaison de ces moments entraîne la génération d'un moment magnétique, qui affecte le type de magnétisme de chaque élément ou matériau. Selon Halliday et al [1], le moment magnétique de spin est une propriété intrinsèque de l'électron et est attribué au moment angulaire de spin ( $S$ ) comme suit :

$$\mu_s = \frac{e}{m} S$$

Où  $e$  est la charge de l'électron et  $m$  la masse de l'électron.  $S$  est quantifié et ne peut être que  $\pm 1/2$ . Comme seule la composante  $z$  de  $S$  est mesurable, la composante  $z$  de  $\mu_s$  est donnée par [2] :

$$\mu_{s,z} = \pm \frac{eh}{4\pi m}$$

Où  $h$  est la constante de Planck. La valeur positive de cette équation est égale à  $9,27 \times 10^{-24}$  J/T. Cette valeur est considérée comme le magnéton de Bohr ( $\mu_B$ ), qui est l'unité la plus élémentaire du moment magnétique dans le magnétisme, et les matériaux magnétiques sont élucidés sur la base de cette quantité.

Le moment magnétique des solides provient normalement des couches électroniques externes partiellement remplies des atomes des métaux de transition. Dans les règles de Hund, la théorie est étroitement liée au magnétisme des atomes ou des ions libres, qui s'attendent à ce que le moment orbital et le moment de spin dépendent du nombre d'électrons de couches externes [3]. En effet, certains facteurs sont à l'origine du magnétisme dans les ferrites :

- Des ions métalliques adjacents superéchangeables.
- Des électrons non appariés dans les enveloppes 3d ou 4f
- La non-équivalence du nombre de moments magnétiques dans les sites tétraédriques et octaédriques [4].

Dans les composés oxydés tels que les ferrites, le moment magnétique orbital est généralement atténué par les champs électroniques induits par les oxygènes entourant les ions métalliques [4]. Le moment magnétique atomique devient alors égal au moment de spin électronique comme suit, où  $n$  est le nombre d'électrons non appariés et  $\mu_B$  est une unité de magnéton de Bohr.

$$m = n\mu_B$$

### **1.3.2 Différents types de magnétisme**

En général, les matériaux magnétiques à l'échelle micro ou macroscopique sont classés en cinq groupes distincts en fonction de leur réponse à un champ magnétique externe. Il s'agit des groupes diamagnétique, paramagnétique, ferromagnétique, antiferromagnétique et ferromagnétique, qui sont brièvement décrits ci-dessous [5], [6]. De plus, le tableau 1 présente les quantités et les unités prises en compte dans le magnétisme [4].

Tableau 1. Grandeurs et unités présentées dans le domaine du magnétisme [7].

Grandeur	Symbole	Unité Gaussienne	Facteur de conversion	Unité S.I
Aimantation de masse	$\sigma, M$	<i>emu/g</i>	1	<i>Am<sup>2</sup>/kg</i>
Flux magnétique	$\Phi$	<i>Maxwell (Mx)</i>	$10^{-8}$	<i>Weber (Wb)</i>
Aimantation volumique	$4\pi m$	<i>G</i>	$10^3/\pi$	<i>A/m</i>
Moment dipolaire magnétique	$j$	<i>emu</i>	$4\pi \times 10^{-10}$	<i>Wbm</i>
Susceptibilité volumique	$\chi$	<i>Pas d'unité</i>	$4\pi$	<i>Pas d'unité</i>
Intensité du champ magnétique	$H$	<i>Oersted (Oe)</i>	$10^3/4\pi$	<i>Ampère/m (A/m)</i>
Susceptibilité de masse	$\chi_p$	<i>Cm<sup>3</sup>/g</i>	$4\pi \times 10^{-3}$	<i>m<sup>3</sup>/kg</i>
Induction magnétique	$B$	<i>Gauss (G)</i>	$10^{-4}$	<i>Tesla (T)</i>
Moment magnétique	$m$	<i>Mu</i>	$10^{-3}$	<i>Am<sup>2</sup></i>

### 1.3.2.1 Diamagnétisme

Dans ce type de matériaux, les atomes ne présentent pas de moment magnétique en l'absence ou en présence d'un champ externe. Mais lorsque le champ externe est appliqué, il provoque un champ magnétique induit dans la direction opposée, ce qui entraîne une force de répulsion. Cela signifie simplement que les matériaux diamagnétiques sont repoussés par un champ magnétique. En réalité, la vitesse orbitale des électrons, autour de leurs noyaux, change en présence d'un champ magnétique appliqué, ce qui entraîne une variation du moment dipolaire magnétique dans la direction opposée au champ appliqué [7]. En termes de configuration électronique, ces caractéristiques apparaissent dans les matériaux dont les sous-couches électroniques sont remplies, dans lesquelles les moments magnétiques sont appariés et s'annulent globalement [8] comme il est montré dans la figure 2 et le tableau 2.

### 1.3.2.2 Paramagnétisme

Les matériaux paramagnétiques présentent un moment dipolaire magnétique permanent avec une couche d'électrons non appariés, généralement dans les couches 3d ou 4f [7]–[9]. Plusieurs théories ont été proposées pour expliquer ce magnétisme, qui n'est valable que pour un type de matériau spécifique. Par exemple, le modèle de Langevin, qui décrit le comportement des électrons sans interaction, déclare que le moment magnétique de chaque atome s'oriente dans un état aléatoire en raison de l'agitation thermique [8]. Le petit alignement de ces moments magnétiques est provoqué par l'application d'un champ magnétique externe, ce qui donne lieu à la création d'une faible magnétisation dans la direction du champ appliqué. En raison de la contribution du spin de l'électron et du moment angulaire orbital à l'aimantation, une susceptibilité positive comprise entre  $10^{-2}$  et  $10^{-4}$  est obtenue à température ambiante. L'aimantation ( $M$ ) est proportionnelle au champ appliqué ( $H$ ) à des champs appliqués relativement faibles, mais elle s'écarte de la proportionnalité à un champ appliqué plus élevé où l'aimantation à saturation ( $M_s$ ) commence à se produire. Un léger alignement est pris en compte par la corrélation inverse de la susceptibilité ( $\chi$ ) avec la température ( $T$ ), connue sous le nom de loi de Curie et exprimée comme suit, avec  $C$  est la constante de Curie :

$$\chi = \frac{C}{T}$$

Selon cette relation, une augmentation de la température entraînerait une augmentation du champ magnétique appliqué, ce qui se traduirait par une augmentation de l'agitation thermique. Par conséquent, il devient très difficile d'aligner le moment magnétique. La loi de Curie prévoit également une susceptibilité positive, comme le montre la référence [10].

$$\chi = \frac{C \mu_0 N M^2}{KT}$$

Où  $N$  représente le nombre de dipôles magnétiques ( $M$ ) par unité de volume,  $C$  désigne une constante,  $K$  signifie la constante de Boltzmann,  $T$  indique la température absolue et  $\mu_0$  représente la perméabilité du vide. Si certains matériaux paramagnétiques respectent cette équation à la plupart des températures, à l'exception des très basses températures (généralement inférieures à 5 K), la majorité des matériaux paramagnétiques se conforment à la loi de Curie-Weiss, qui s'exprime comme suit :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_c}$$

Où  $\theta_c$  est la température critique et C est la constante de Curie.

### 1.3.2.3 Ferromagnétisme

Dans cet état, les matériaux présentent une forte interaction avec les aimants, similaire à celle du fer. L'alignement parallèle des moments nets (tableau 2), qui ont tous la même magnitude, entraîne une magnétisation globale importante, même en l'absence de champ magnétique externe. Par conséquent, ces matériaux possèdent deux caractéristiques importantes :

- La présence d'une température à laquelle l'ordre magnétique se produit.
- L'aimantation spontanée, qui se réfère à l'aimantation nette présente dans un volume microscopique uniformément magnétisé.

Les matériaux ferromagnétiques présentent généralement une susceptibilité importante et positive, dont la valeur dépend de la microstructure du matériau. Les moments atomiques de ces matériaux sont générés par la force d'échange électronique, qui entraîne l'alignement parallèle des moments atomiques. L'intensité de la force d'échange peut être considérée comme équivalente à un champ magnétique d'environ 1000 T.

En outre, la force d'échange est un phénomène de mécanique quantique qui résulte de l'orientation des spins relatifs de deux électrons. Les électrons d'atomes voisins interagissent les uns avec les autres par un processus distinct du diamagnétisme et du paramagnétisme plus faibles. Ce phénomène est connu sous le nom de couplage d'échange, comme mentionné dans la référence [7]. Dans les matériaux ayant une densité de flux magnétique élevée et une structure cristalline bien définie, un couplage direct entre les moments atomiques se produit (par exemple, Fe, Ni et Co), comme expliqué dans la référence [7]. En l'absence d'un champ magnétique appliqué, les moments alignés entraînent une magnétisation spontanée dans les matériaux ferromagnétiques. Les matériaux qui conservent une magnétisation permanente en l'absence d'un champ appliqué sont appelés aimants durs.

### 1.3.2.4 Antiferromagnétisme

Cette caractéristique particulière des matériaux magnétiques devient évidente lorsque les deux sous-réseaux, à savoir le tétraédrique et l'octaédrique, sont positionnés dans des directions opposées, ce qui se traduit par un moment net de zéro. Les matériaux antiferromagnétiques, tels

que les oxydes de métaux de transition, présentent des caractéristiques similaires à celles des matériaux ferromagnétiques. Toutefois, une différence essentielle réside dans l'interaction d'échange entre les atomes adjacents, qui entraîne un alignement antiparallèle des moments magnétiques atomiques. En conséquence, les moments magnétiques s'annulent mutuellement et le matériau se comporte comme un matériau à faible magnétisation, semblable aux matériaux paramagnétiques. Les caractéristiques de la susceptibilité au-dessus de la température de Néel ( $T_N$ ) jouent un rôle crucial dans la compréhension de la propriété antiferromagnétique. Au-dessus de la  $T_N$ , l'énergie thermique devient suffisante pour aligner de manière égale les moments magnétiques atomiques dans des directions opposées (tableau 2), ce qui entraîne leur annulation. Par conséquent, l'ordre à longue portée du matériau diminue en raison de l'alignement aléatoire des fluctuations, ce qui ressemble au comportement d'un matériau paramagnétique [9].

#### **1.3.2.5 Ferrimagnétisme**

Dans ce type de magnétisme, lorsque la distribution des atomes se traduit par un moment magnétique opposé, comme observé dans l'antiferromagnétisme, les matériaux ferrimagnétiques présentent un comportement différent. Dans les matériaux ferrimagnétiques, les moments opposés sont inégaux (tableau 2), ce qui entraîne la présence d'une magnétisation spontanée [11]. Cela se produit lorsque la distribution est constituée de différents matériaux ou ions, tels que  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ . Généralement, dans un domaine magnétique, un moment magnétique net est induit par l'arrangement antiparallèle de sous-réseaux adjacents non équivalents. Par conséquent, la propriété macroscopique du ferrimagnétisme ressemble effectivement au comportement du ferromagnétisme.

Le ferrimagnétisme est couramment observé dans les ferrites comme le  $Fe_3O_4$  et les grenats magnétiques, ainsi que dans les composés ioniques ayant des structures cristallines plus complexes. La magnétite ( $Fe_3O_4$ ), la plus ancienne substance magnétique connue, est un ferrimagnétique. Au départ, elle était classée comme ferromagnétique jusqu'à la découverte du ferrimagnétisme et de l'antiferromagnétisme par Néel en 1948 [12]. Parmi les autres exemples de matériaux ferrimagnétiques, citons le grenat d'yttrium et de fer (YIG), les ferrites cubiques comprenant des oxydes de fer et d'autres éléments tels que l'aluminium, le cobalt, le nickel, le manganèse et le zinc, ainsi que les ferrites hexagonales tels que le  $PbFe_{12}O_{19}$  et le  $BaFe_{12}O_{19}$ . La pyrrhotite,  $Fe_{1-x}S$ , est un autre matériau ferrimagnétique connu [13].

Dans un ferri-aimant, les moments magnétiques d'un type d'ion sur un site spécifique du réseau sont alignés de manière antiparallèle à ceux d'un autre ion sur un site différent du réseau. Toutefois, comme les moments magnétiques ne sont pas de même amplitude, ils ne s'annulent que partiellement, ce qui se traduit par un moment magnétique net pour le matériau. Le ferrimagnétisme présente plusieurs similitudes avec le ferromagnétisme, car tous deux présentent un alignement coopératif des dipôles magnétiques, ce qui entraîne un moment magnétique net même en l'absence d'un champ magnétique appliqué. Toutefois, le ferrimagnétisme disparaît au-delà de sa température de Curie ( $T_C$ ) et présente un comportement paramagnétique à des températures plus élevées. D'autres détails et caractéristiques de ces états magnétiques sont fournis dans le tableau 2.

### **1.3.3 Caractéristiques extrinsèques et intrinsèques des matériaux magnétiques**

La compréhension des propriétés intrinsèques et extrinsèques des matériaux magnétiques est essentielle pour comprendre leur microstructure et leurs applications pratiques. On pense que le comportement magnétique des ferrites, par exemple, est influencé par des facteurs intrinsèques et extrinsèques. Par conséquent, une évaluation complète du comportement magnétique d'un matériau nécessite une compréhension des deux types de propriétés.

Les propriétés intrinsèques d'un matériau sont généralement déterminées par sa chimie et sa structure cristalline. Ces propriétés comprennent l'anisotropie cristalline, la magnétostriction et l'énergie magnétostatique. D'autre part, les propriétés extrinsèques sont très sensibles à la microstructure et englobent des paramètres tels que la présence de pores, d'inclusions et la nature des joints de grains.

Les progrès de la mécanique quantique à l'échelle atomique et les effets relativistes ont contribué au développement de matériaux magnétiques de haute performance. Compte tenu de l'importance des ferrites dans diverses applications, des efforts considérables ont été consacrés à l'amélioration de leur polyvalence dans différents domaines, de la science à la technologie. Outre les propriétés magnétiques, les propriétés électriques jouent également un rôle crucial dans la description des caractéristiques des ferrites. Il est donc essentiel d'établir des corrélations entre ces propriétés et les caractéristiques chimiques, physiques et microstructurelles pertinentes afin d'améliorer leurs performances.

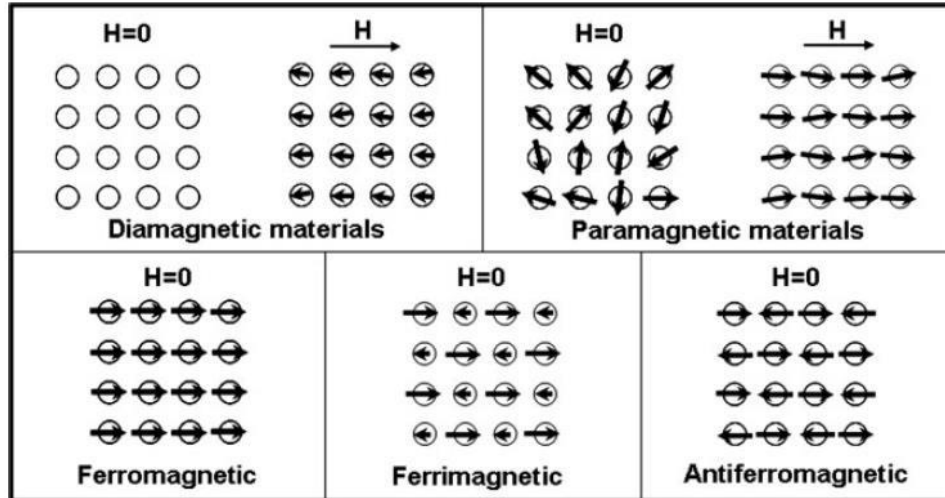


Figure 2. Différents types de matériaux magnétique.

Tableau 2. Caractéristiques des différents types de magnétisme.

Type	Diamagnétisme	Paramagnétisme	Ferromagnétisme	Antiferromagnétisme	Ferrimagnétisme
Courbes M-H					
Orientation de spin					
Comportement atomique et magnétique	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Les atomes n'ont pas de mouvement magnétique.</li> <li>• susceptibilité est faible et négative, de <math>-10^{-6}</math> à <math>10^{-5}</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Les atomes ont des moments magnétiques aléatoires.</li> <li>• susceptibilité est faible et positive, <math>+10^{-5}</math> à <math>+10^{-3}</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Les atomes ont des moments magnétiques parallèle et alignés.</li> <li>• Susceptibilité est grande au-dessous de <math>T_c</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Les atomes ont des moments magnétiques antiparallèle.</li> <li>• Susceptibilité est petite et positive <math>+10^{-5}</math> à <math>+10^{-3}</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Les atomes ont des moments magnétiques antiparallèle et mixe.</li> <li>• susceptibilité est large au-dessous de <math>T_c</math></li> </ul>
Exemple	<ul style="list-style-type: none"> <li>• éléments non métalliques comme B, Si, P, S.</li> <li>• Molécules diatomiques comme <math>H_2</math>, <math>N_2</math>.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• quelques métaux comme Al.</li> <li>• Quelques gaz diatomiques comme <math>O_2</math> et NO.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Métaux de transition comme Co, Ni et terres rares avec <math>64 &lt; Z &lt; 69</math>.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Métaux de transition : Mn, Cr, Ni, Zr, et d'autres éléments comme MnO, CoO, NiO, <math>Cr_2O_3</math>, MnS, MnSe</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>Fe_3O_4</math> (magnétite)</li> <li>• <math>\gamma-Fe_2O_3</math> (maghémite)</li> <li>• Oxydes de Fer mixés et autres éléments.</li> </ul>

L'optimisation des propriétés des céramiques ferrimagnétiques nécessite une compréhension globale des propriétés intrinsèques et extrinsèques. Les propriétés intrinsèques sont celles qui ne sont pas affectées par les variations des caractéristiques de la microstructure d'un échantillon [14].

Certaines caractéristiques des matériaux magnétiques, telles que l'aimantation spontanée ( $M_0$ ), l'aimantation à saturation ( $M_s$ ), l'anisotropie cristalline ou l'anisotropie magnétocristalline ( $K$ ), la résonance ferromagnétique (FMR) et la température de Curie ( $T_C$ ), sont indépendantes de la microstructure une fois que la composition chimique du matériau est établie. Par conséquent, il serait inefficace de tenter de modifier des propriétés telles que la température de Curie par des ajustements de la microstructure.

À l'inverse, les propriétés extrinsèques telles que la coercivité ( $H_c$ ), l'aimantation de rémanence ( $M_r$ ), la perméabilité, la boucle d'hystérésis et les pertes magnétiques (y compris l'hystérésis, les courants de Foucault et les pertes résiduelles) sont très sensibles à la microstructure. Ces paramètres sont influencés par le processus de synthèse, qui a un impact sur des facteurs tels que l'homogénéité chimique, la taille des cristallites ou des grains, la densité, la présence d'inclusions non magnétiques et la distribution des pores.

D'un point de vue physico-chimique, il est difficile de séparer complètement les propriétés intrinsèques et extrinsèques d'un matériau, et certaines de ces propriétés peuvent être discernées sur la base des caractéristiques microstructurales.

#### **1.3.3.1 Propriétés intrinsèques**

Les comportements intrinsèques ou intensifs des matériaux magnétiques, tels que l'aimantation à saturation, l'anisotropie, la température de Curie et la magnétostriction, sont inhérents au matériau lui-même et ne sont pas influencés par la microstructure, y compris des facteurs tels que la taille des cristallites ou des grains, la porosité et leur distribution [7]. Les propriétés intrinsèques décrivent principalement les origines du magnétisme au niveau atomique et les phénomènes quantiques qui y sont associés, notamment les interactions d'échange, les interactions entre champs cristallins, les liaisons interatomiques et le couplage spin-orbite [15]. Les sous-sections suivantes abordent les détails spécifiques de ces propriétés intrinsèques.

*a. Magnétisation à saturation ( $M_s$ )*

L'aimantation de saturation ( $M_s$ ) est le moment magnétique net par unité de volume d'un matériau. L'état de saturation ne se produit que dans la situation où aucune augmentation supplémentaire de l'aimantation ne se produit en augmentant le champ appliqué extérieurement. Dans ce cas, tous les domaines favorisent l'alignement dans la même direction du champ appliqué. L'augmentation de l'intensité du champ appliqué à l'extérieur renforce l'alignement des domaines. La variation de l'aimantation en fonction de la taille des particules à la suite d'une variation de température peut être donnée comme suit [16], [17], avec T est la température :

$$M_s = 8.1661 e^{\left(\frac{3T}{1000}\right)}$$

La  $M_s$  nette est équivalente au vecteur de l'aimantation des sous-réseaux A et B dans les ferrites spinelle, comme suit :

$$M_s = | M_B - M_A |$$

Dans les matériaux magnétiques, l'interaction d'échange entre les ions et les électrons conduit à des valeurs d'aimantation différentes sur les sous-réseaux A et B. L'intensité de l'interaction entre les ions magnétiques sur les sous-réseaux A et B varie en fonction de leur configuration. L'intensité de l'interaction entre les ions magnétiques sur les sous-réseaux A et B varie en fonction de leur configuration. La configuration A-B présente généralement l'interaction la plus forte, tandis que la configuration B-B est la plus faible. L'interaction A-A se situe entre ces deux extrêmes, représentant un état intermédiaire en termes de force d'interaction.

La configuration A-B dominante dans les matériaux magnétiques peut donner lieu à un ferrimagnétisme partiel (non compensé) ou total. Dans cette configuration, la valeur du moment magnétique dans le réseau A est généralement beaucoup plus faible que dans le réseau B, ce qui conduit à l'équation mentionnée plus haut [18]. L'aimantation à saturation ( $M_s$ ) est un terme utilisé pour décrire le moment magnétique net par unité de volume d'un matériau. Elle peut être reliée à la formule suivante :

$$M_s = \frac{n_B \mu_B N}{M} d$$

Dans la formule mentionnée,  $n_B$  représente le nombre de magnétons de Bohr par atome ou ion, qui correspond au nombre de spins électroniques non appariés par atome ou ion. La valeur

d'un magnéton de Bohr,  $\mu_B$ , est d'environ  $1,1654 \times 10^{-29}$  Vsm. N représente le nombre d'Avogadro, qui est d'environ  $6,022 \times 10^{23}$  atomes ou molécules par mole. M représente le poids moléculaire et d représente la densité. Cette formule est utilisée pour convertir le moment magnétique en magnétons de Bohr par atome ou ion en unités d'aimantation globale, M, exprimées en emu/cm<sup>3</sup> ou emu/g. Le moment de l'atome ou de l'ion, représenté par  $n \times \mu_B$ , est donné en emu. Le magnéton de Bohr est une unité fondamentale du moment magnétique dans la théorie de Bohr, et il a été établi que le moment magnétique est associé au moment de spin, qui est presque égal à un magnéton de Bohr. Le moment magnétique ou l'aimantation est généralement mesuré à 0 K pour établir la corrélation avec le nombre de magnétons de Bohr [19].

La *figure 3* montre que l'aimantation de l'échantillon s'aligne sur le champ magnétique appliqué. La pente de la courbe dans chaque région, qui représente le rapport entre l'aimantation (M) et le champ magnétique appliqué (H), est appelée susceptibilité magnétique. La courbe d'aimantation peut être divisée en trois sections principales :

- La région de susceptibilité initiale : Cette région correspond à la partie inférieure de la courbe, où se produisent le mouvement et la rotation réversibles de la paroi du domaine. La réversibilité signifie que si l'aimantation est légèrement modifiée par une augmentation du champ appliqué, l'état d'aimantation initial peut être rétabli en réduisant l'intensité du champ à sa valeur d'origine.
- Région de mouvement irréversible de la paroi du domaine : La deuxième division de la courbe d'aimantation est caractérisée par des augmentations significatives de la pente. Dans cette région, un mouvement irréversible de la paroi du domaine se produit.
- Région des rotations irréversibles du domaine : La troisième section de la courbe représente les rotations irréversibles des domaines. Dans cette région, la pente est très plate, ce qui indique qu'une quantité substantielle d'énergie est nécessaire pour faire tourner l'aimantation restante du domaine dans l'alignement du champ magnétique.

Ces divisions de la courbe d'aimantation illustrent les différents comportements du matériau en réponse aux changements du champ magnétique appliqué.

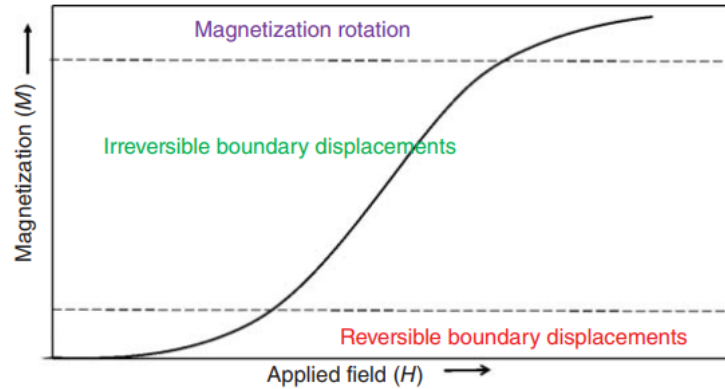


Figure 3. Divisions sur la courbe M-H en fonction de l'aimantation du domaine.

### b. Température de Curie ( $T_c$ )

La température de Curie est une température critique à laquelle le comportement magnétique d'un matériau ou son type d'aimantation subit un changement. En dessous de la température de Curie, le matériau présente des moments magnétiques ordonnés qui s'alignent dans une direction spécifique. Toutefois, à la température de Curie, les moments magnétiques subissent une transition et changent d'orientation. Au-dessus de la température de Curie, le matériau présente des moments magnétiques désordonnés et les matériaux ferromagnétiques perdent leur magnétisation spontanée, ce qui ressemble au comportement des matériaux paramagnétiques.

Lorsque la température dépasse le point de Curie, l'agitation thermique devient plus prononcée, ce qui entraîne un alignement plus faible des moments magnétiques et une réduction de l'aimantation nette. Le mouvement thermique accru des atomes perturbe les forces de couplage entre les moments dipolaires atomiques adjacents, ce qui entraîne un désalignement des dipôles, même en l'absence de champ magnétique externe. En conséquence, l'aimantation à saturation diminue. L'aimantation à saturation est la plus élevée au zéro absolu (0 K) lorsque les vibrations thermiques sont minimales. Au fur et à mesure que la température augmente, l'aimantation à saturation diminue progressivement pour finalement tomber à zéro à la température de Curie ( $T_C$ ).

À la température de Curie, les forces mutuelles de couplage de spin sont perturbées de telle sorte que les matériaux ferromagnétiques présentent un comportement paramagnétique à des températures supérieures à la  $T_C$ .

### c. Anisotropie magnétique

L'anisotropie magnétique désigne la dépendance des propriétés magnétiques à l'égard de l'orientation du moment magnétique. C'est une caractéristique des matériaux magnétiques où

l'énergie interne du matériau est influencée par la direction de l'aimantation. Dans les matériaux cristallins, les moments magnétiques ont tendance à s'aligner plus facilement le long d'axes cristallographiques spécifiques connus sous le nom de directions d'aimantation facile [12].

L'origine de l'anisotropie magnétique réside dans l'interaction entre les ions magnétiques et le champ électrostatique créé par leurs voisins environnants, en particulier les premiers voisins les plus proches tels que les atomes d'oxygène. Cette interaction conduit à la préférence de certaines orientations de l'aimantation par rapport aux axes du cristal. L'anisotropie magnétique est souvent abordée dans le contexte des matériaux ferromagnétiques, où elle affecte la direction de l'aimantation spontanée.

L'anisotropie magnétique joue un rôle dans la formation des boucles d'hystérésis observées dans les matériaux magnétiques lorsqu'elles sont mesurées dans différentes directions. Les aimants permanents, par exemple, nécessitent un degré élevé d'anisotropie magnétique pour maintenir l'aimantation dans la direction souhaitée. En revanche, les aimants doux présentent une faible anisotropie, ce qui permet de modifier facilement l'aimantation. Les différents types d'anisotropie magnétique sont les suivants :

- Anisotropie magnétocristalline : Elle résulte de la structure cristalline et de l'alignement préférentiel des moments magnétiques le long d'axes cristallographiques spécifiques.
- Anisotropie de forme : Elle est due à la forme et à la géométrie du matériau magnétique, ce qui entraîne des orientations différentes de l'aimantation en fonction de la forme de l'échantillon.
- Anisotropie de contrainte : Elle résulte des contraintes externes appliquées au matériau, qui peuvent affecter la direction préférée de l'aimantation.
- Anisotropie d'échange : Se produit aux interfaces entre les matériaux magnétiques, où l'interaction d'échange entre les couches voisines affecte l'orientation de l'aimantation.
- Anisotropie de surface : Elle provient de la surface du matériau, où l'absence d'atomes voisins d'un côté du matériau influence la direction préférée de l'aimantation.

Ces différentes formes d'anisotropie contribuent aux propriétés magnétiques globales et au comportement des matériaux, en affectant leur magnétisation, leur coercivité et d'autres caractéristiques magnétiques.

En effet, les anisotropies magnétiques ont un impact significatif sur diverses propriétés magnétiques. Voici quelques effets spécifiques de l'anisotropie magnétique :

- Force coercitive : L'anisotropie magnétique influence la force coercitive, qui est la résistance d'un matériau aux changements d'aimantation. Les matériaux à forte anisotropie magnétique ont tendance à avoir des forces coercitives plus élevées, ce qui nécessite un champ magnétique plus important pour les désaimanter.
- Pertes par hystérésis : L'anisotropie magnétique affecte la forme de la boucle d'hystérésis, qui représente la relation entre l'intensité du champ magnétique et l'aimantation. Les pertes d'hystérésis, également appelées pertes d'énergie, sont associées à la zone enfermée dans la boucle d'hystérésis. L'ampleur des pertes par hystérésis est influencée par l'anisotropie du matériau.
- Processus d'aimantation : L'anisotropie magnétique détermine la direction préférentielle de l'aimantation dans un matériau. Elle influe sur la facilité avec laquelle l'aimantation peut être alignée ou inversée dans différentes directions. La présence d'anisotropie peut conduire à des processus d'aimantation complexes, tels que le mouvement des parois des domaines, la nucléation des domaines et la rotation des domaines magnétiques.
- Structure du domaine : L'anisotropie magnétique influence la formation et la stabilité des domaines magnétiques, qui sont des régions d'aimantation uniforme. L'énergie d'anisotropie détermine l'orientation et la disposition des domaines magnétiques, ce qui affecte la structure globale du domaine et le comportement de la paroi du domaine.
- Forme de la boucle d'hystérésis : L'anisotropie magnétique contribue à la forme de la boucle d'hystérésis, qui représente la relation entre le champ magnétique appliqué et l'aimantation résultante. L'anisotropie peut entraîner des variations dans la pente, la largeur et la symétrie de la boucle d'hystérésis.
- Perméabilité : L'anisotropie magnétique affecte l'ampleur de la perméabilité, qui est une mesure de la facilité avec laquelle un matériau peut être magnétisé en réponse à un champ magnétique appliqué. Les matériaux anisotropes peuvent présenter des valeurs de perméabilité différentes selon les directions.

Globalement, les anisotropies magnétiques ont une influence profonde sur le comportement magnétique et les performances des matériaux. La compréhension et le contrôle de ces anisotropies

sont essentiels pour adapter les propriétés magnétiques des matériaux à des applications spécifiques, telles que les dispositifs de stockage magnétique, les capteurs et les supports d'enregistrement magnétique.

#### *d. L'anisotropie magnétocristalline*

L'anisotropie magnétocristalline est une propriété intrinsèque des matériaux magnétiques et résulte de l'interaction entre le mouvement orbital de l'électron et son spin (couplage spin-orbite). Elle est influencée par la structure cristalline et la symétrie du matériau. L'énergie d'anisotropie magnétocristalline représente l'énergie nécessaire pour changer la direction de l'aimantation en brisant le couplage spin-orbite et en réorientant la direction du spin. La symétrie cristalline détermine les directions d'aimantation préférées dans un matériau. Ces directions sont souvent appelées axes faciles, intermédiaires et durs, correspondant aux directions cristallographiques avec les moments magnétiques les plus élevés, intermédiaires et les plus faibles, respectivement, sous un champ magnétique appliqué.

Le processus d'aimantation et la réponse à un champ magnétique appliqué diffèrent selon la direction cristallographique dans laquelle le champ est appliqué. L'anisotropie reflète la symétrie cristalline et la compétition entre l'interaction cristal-champ électrostatique et le couplage spin-orbite. L'interaction dipôle-dipôle interatomique peut également contribuer à l'anisotropie magnétocristalline globale.

En comprenant et en contrôlant l'anisotropie magnétocristalline, il est possible de manipuler les directions d'aimantation préférées et d'optimiser les propriétés magnétiques des matériaux pour des applications spécifiques. Ceci est particulièrement important dans la conception de dispositifs et de technologies magnétiques où un contrôle précis du comportement de l'aimantation est souhaité.

L'anisotropie magnétocristalline fait référence à l'énergie nécessaire pour dévier le moment magnétique de son axe facile vers une direction arbitraire. Dans les cristaux uniaxiaux, l'énergie de magnéto-anisotropie ( $E_K$ ) peut être déterminée en tenant compte de certaines constantes et de certains paramètres liés à la structure cristalline et aux propriétés magnétiques. Il s'agit notamment de la constante d'anisotropie magnétocristalline ( $K_u$ ), qui quantifie la force de l'anisotropie, et des cosinus de direction ( $\theta$ ,  $\varphi$ ) qui définissent l'orientation du vecteur d'aimantation en coordonnées sphériques. L'énergie de magnéto-anisotropie ( $E_K$ ) peut être calculée à l'aide de l'équation [7]:

$$E_K = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots$$

Ici,  $\theta$  représente l'angle entre  $M_s$  et l'axe facile. En analysant l'énergie de magnéto-anisotropie, on peut déterminer les directions préférées de l'aimantation et comprendre le comportement de l'aimantation dans différentes orientations cristallographiques. La compréhension de l'anisotropie magnétocristalline est cruciale pour la manipulation et l'exploitation des propriétés magnétiques des matériaux pour diverses applications.

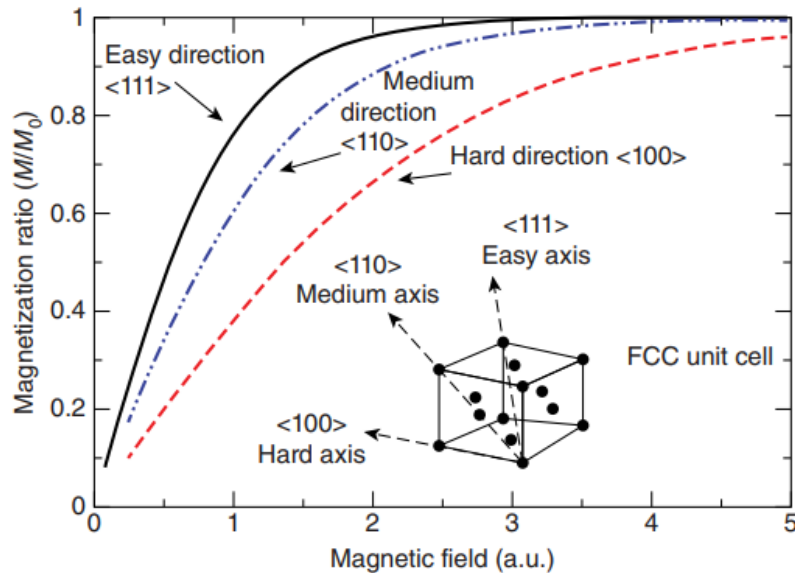


Figure 4. Différents axes d'aimantation possibles dans un cristal CFC cubique. Dans cet exemple,  $(111)$  est l'axe facile, et  $(100)$  est l'axe dur.

#### e. Anisotropie de forme

L'anisotropie de forme provient du champ de démagnétisation, qui dépend de l'orientation de l'aimantation à l'intérieur d'un échantillon. Contrairement à l'anisotropie magnétocristalline, l'anisotropie de forme n'est pas une propriété intrinsèque du matériau, mais est liée à la géométrie et à la forme de l'échantillon.

L'anisotropie de forme influence l'alignement de l'aimantation le long d'un axe particulier à l'intérieur d'une particule. Elle est observée dans les particules étendues plutôt que dans les échantillons sphériques. Dans un échantillon polycristallin, qui ne présente pas d'anisotropie cristalline macroscopique et dont les grains ont des orientations aléatoires, l'aimantation n'est pas affectée par la direction d'un champ appliqué. Toutefois, lorsque l'échantillon n'est pas sphérique, par exemple allongé ou rectangulaire, l'aimantation a tendance à s'aligner le long de l'axe long plutôt que le long de l'axe court.

Cette préférence s'explique par le fait que le champ de démagnétisation est plus fort le long de l'axe court, ce qui nécessite un champ appliqué plus important pour obtenir le même champ effectif à l'intérieur de l'échantillon. Par conséquent, la forme de l'échantillon influence la distribution du champ de démagnétisation, ce qui entraîne une anisotropie de forme et un alignement préférentiel de l'aimantation le long de l'axe allongé.

*f. L'anisotropie de contrainte*

L'anisotropie de contrainte est un type d'anisotropie qui résulte de changements dans les dimensions physiques d'un échantillon lorsqu'il est soumis à un champ appliqué de l'extérieur. Cet effet est connu sous le nom de magnétostriction ( $\lambda_s$ ) et se caractérise par un changement fractionnaire de la longueur ou de la dimension du matériau. L'anisotropie des contraintes peut être influencée par des facteurs externes tels que le refroidissement rapide, l'application d'une pression, le recuit dans un champ magnétique, la déformation plastique ou l'irradiation par faisceau d'ions.

La magnétostriction ( $\lambda$ ) est le résultat de la déformation, ou variation fractionnelle de la longueur, d'un matériau en réponse à des changements d'aimantation. Elle est étroitement liée aux propriétés anisotropes du matériau, y compris les variations de l'aimantation. La plupart des matériaux ferrimagnétiques présentent une réduction de longueur le long de certaines directions pendant l'aimantation, à l'exception des ferrites ferreuses. L'ampleur de la magnétostriction est une indication de la sensibilité du matériau aux contraintes mécaniques, qui peuvent survenir au cours des processus de synthèse et d'exploitation. Le contrôle de ces contraintes peut s'avérer difficile, mais il est crucial pour obtenir la qualité souhaitée des ferrites douces. Dans les matériaux magnétostrictifs, la magnétostriction et l'anisotropie magnétocristalline sont des comportements intrinsèques qui peuvent être influencés en sélectionnant les structures cristallines et la chimie appropriées, ce qui permet d'obtenir des propriétés magnétiques sur mesure adaptées à des applications spécifiques.

*g. L'anisotropie d'échange*

L'anisotropie d'échange est un phénomène relativement récent qui résulte de l'interaction entre un matériau antiferromagnétique et un matériau ferromagnétique. Cette interaction entraîne un alignement préférentiel des spins dans le système magnétique et est attribuée à l'interaction d'échange entre les deux matériaux. L'anisotropie d'échange a été reconnue comme jouant un rôle fondamental dans la technologie du stockage de l'information, car elle peut influencer les propriétés magnétiques et la stabilité des systèmes magnétiques. La compréhension et l'utilisation de

l'anisotropie d'échange ont ouvert de nouvelles possibilités pour le développement de dispositifs magnétiques avancés et l'amélioration des capacités de stockage des données.

#### *h. L'anisotropie de surface*

L'anisotropie de surface désigne le phénomène par lequel les propriétés magnétiques des particules sont influencées par leurs caractéristiques de surface, en particulier lorsque la taille des particules est réduite à l'échelle nanométrique. Dans ces petites particules, le rapport surface/volume devient significatif et les atomes ou les ions de surface peuvent présenter un comportement magnétique différent de celui du matériau en vrac. L'anisotropie de surface est souvent observée aux joints de grains, qui sont les interfaces entre les différentes régions cristallines d'un matériau. La présence d'une anisotropie de surface peut être attribuée aux effets du champ cristallin à la surface des particules, ce qui peut entraîner des écarts par rapport au comportement magnétique global. La compréhension et le contrôle de l'anisotropie de surface sont essentiels dans les systèmes nanomagnétiques, car ils peuvent avoir un impact significatif sur les propriétés magnétiques et les performances des dispositifs et des applications à l'échelle nanométrique.

#### **1.3.3.2 Propriétés extrinsèques**

Les propriétés extrinsèques ou étendues des matériaux magnétiques dépendent de la quantité de matière et sont influencées par les caractéristiques de la microstructure. La boucle d'hystérésis, les pertes magnétiques et la perméabilité sont des exemples de propriétés extrinsèques [7]. La microstructure, qui comprend des facteurs tels que les pores, la densité de frittage, la taille et la distribution des grains, joue un rôle crucial dans la détermination des propriétés des matériaux magnétiques. Si la composition chimique est importante, le contrôle de la microstructure est souvent plus crucial pour obtenir les propriétés souhaitées et des ferrites de haute qualité, en particulier pour les applications impliquant des fréquences élevées.

Les caractéristiques de la microstructure, telles que la porosité, la taille des grains et leur distribution, ont un impact significatif sur les propriétés magnétiques, en particulier sur la perméabilité initiale [17], [20]–[22]. Des études sur la ferrite de nickel et la ferrite de nickel-zinc ont montré que la taille des grains a une influence plus importante sur la perméabilité initiale que la porosité. Cependant, les effets de ces paramètres sur la perméabilité peuvent être complexes dans les ferrites molles. Par conséquent, le contrôle des caractéristiques de la microstructure devient encore plus important.

Dans les matériaux à structure fine, où il n'y a pas de parois de domaine à l'intérieur du grain, la perméabilité est obtenue par des processus de rotation. Toutefois, à l'état de domaine unique, la détermination de la taille critique des grains n'est pas simple. Lorsque la taille des grains augmente, le nombre de parois de domaine à l'intérieur des grains augmente également, et ces parois de domaine peuvent être affectées par des pores intergranulaires ou des joints de grains. La porosité joue un rôle dans la restriction du mouvement des parois de domaine et contribue au champ de démagnétisation. Par conséquent, le mouvement des parois de domaine est sensible à la fois à la distribution de la porosité et à la taille des grains. La présence de porosité aux joints de grains et à l'intérieur des grains peut affecter l'hystérésis, la coercivité et la perméabilité. Il est important de prendre en compte ces facteurs microstructuraux pour comprendre et contrôler les propriétés magnétiques des matériaux.

### **1.3.4 Types et caractéristiques des matériaux magnétiques**

#### **1.3.4.1 Introduction**

En général, les matériaux magnétiques à l'état polycristallin sont composés d'un grand nombre de cristaux minuscules et sont classés en différents groupes en fonction de leur type et de leur structure cristalline (Tableau 3).

Parmi eux, les ferrites constituent une vaste classe d'oxydes magnétiques aux caractéristiques remarquables, qui ont été étudiés et utilisés dans diverses applications au cours des dernières décennies. Leurs multiples fonctionnalités découlent de plusieurs points positifs, tels que la combinaison d'isolants électriques et de matériaux magnétiques avec une flexibilité remarquable dans le contrôle de leurs propriétés. Ces caractéristiques leur permettent d'être utilisés dans des applications allant de la protection du corps humain, comme dans les sciences de la vie et le traitement du cancer, aux dispositifs quotidiens tels que les appareils électroniques.

On pense que l'application des matériaux magnétiques dépend principalement de leur type, qu'ils soient doux ou durs. Ainsi, ce chapitre décrit brièvement les caractéristiques des matériaux magnétiques doux et durs en prenant en compte la formation de leur cycles d'hystérésis. Ces cycles d'hystérésis sont dérivés soit de la magnétisation en fonction du champ magnétique (M-H) pour les échantillons sous forme de poudre ou de liquide, soit de l'induction en fonction du champ magnétique (B-H), qui est obtenue à partir d'échantillons solides ou en pastille. Cela est suivi par l'étude des types de pertes magnétiques dans les matériaux magnétiques.

Tableau 3. Classification des matériaux ferritiques en fonction de la formule générale, de la structure cristalline et des substitutions.

Types	Structure cristalline	Formule générale	Substitutions
Grenat	Cubique	$\text{Ln}^{\text{III}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	$\text{Ln}^{\text{III}}$ : Eu, Gd, Tb, Tm, Lu, Y, Dy, Ho, Er, Sm...
Spinel	Cubique	$\text{A}^{\text{II}}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{A}^{\text{II}}$ : Zn, Mn, Ni, Mg, Co ...
Magnétoplumbite	Hexagonale	$\text{A}^{\text{II}}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	$\text{A}^{\text{II}}$ : Ba, Sr, Pb...
Orthoferrite	Perovskite	$\text{Ln}^{\text{II}}\text{FeO}_3$	$\text{Ln}^{\text{III}}$ : Ho, Er, Tm, Lu, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Sm...

### 1.3.4.2 Matériaux magnétiques doux et durs

Les ferrites, en fonction de leur capacité à maintenir l'hystérésis ou l'aimantation/désaimantation, peuvent être divisées en deux catégories : les ferrites douces et les ferrites dures.

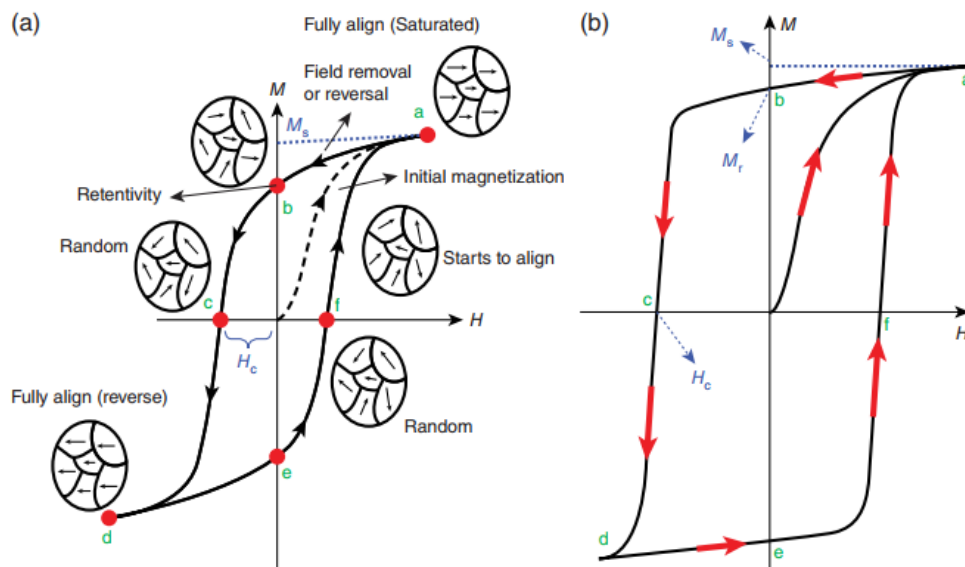


Figure 5. Boucle d'hystérésis M-H de (a) matériaux magnétiques doux et (b) matériaux magnétiques durs.

#### *a. Matériaux magnétiques doux*

En général, les matériaux de cette nature ont une formule chimique  $AB_2O_4$ , où les ions métalliques occupent généralement les sites A et B, appelés sites tétraédriques et octaédriques respectivement. Parmi ces matériaux, on trouve la ferrite de Ni, la ferrite de Zn, les ferrites de Ni-Zn,  $Fe_3O_4$  et les ferrites de Mn-Zn [18], [23], [24], qui sont considérés comme des aimants doux. Ces matériaux se magnétisent facilement en présence d'un champ magnétique appliqué et se démagnétisent lorsque ce champ est retiré. Ils se caractérisent par une coercivité relativement faible (généralement inférieure à 1000 A/m) (*Figure 5.a*). Leur faible densité de défauts cristallins et de contraintes de réseau facilite le déplacement des parois de domaine.

Les aimants doux présentent des propriétés magnétiques remarquables, telles qu'une haute résistivité électrique, une perméabilité élevée, une faible perte de puissance à haute fréquence, une température de Curie élevée et de faibles pertes d'hystérésis. Ces caractéristiques en font des matériaux polyvalents dans de nombreuses applications technologiques, notamment dans les communications par micro-ondes, en tant que matériaux de base pour les transformateurs et les inducteurs, ainsi que dans des domaines tels que les sciences médicales, la bio-ingénierie et l'environnement.

#### *b. Matériaux magnétique durs*

Les matériaux magnétiques durs sont caractérisés par leur capacité à maintenir leur aimantation même après la suppression du champ magnétique externe. Ils présentent ainsi une résistance élevée à la démagnétisation, ce qui les qualifie également comme des matériaux magnétiques permanents. Dans ces matériaux, la présence de défauts cristallins et de frontières entre les phases rend le déplacement des domaines difficile. Par conséquent, les rotations de domaines et les déplacements des parois de domaine sont minimales voire absents. Ces matériaux se distinguent par une coercivité intrinsèque supérieure à environ 10 kA/m et affichent une boucle d'hystérésis étendue [7] (*Figure 5.b*).

#### **1.3.4.3 Cycle d'hystérésis**

Le cycle d'hystérésis représente la magnétisation des matériaux en fonction des champs magnétisants et démagnétisants. On distingue le cycle d'hystérésis M-H, obtenu à partir de mesures sur des échantillons sous forme de poudre ou de liquide, et le cycle d'hystérésis B-H, obtenu à partir d'échantillons en pastille. L'aire intégrée sous le cycle d'hystérésis correspond à la mesure des pertes par hystérésis, qui sont principalement causées par la rotation irréversible des domaines et le

déplacement des parois de domaine. La forme du cycle dépend des propriétés magnétiques intrinsèques et extrinsèques de l'échantillon. La relation entre la magnétisation (M) et l'induction (B) peut être exprimée par l'équation suivante :

$$B = \mu_0(M + H)$$

Où  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$  H/m est la perméabilité du vide et H est le champ magnétique appliqué.

#### **1.3.4.4 Processus de formation du cycle d'hystérésis**

En l'absence d'un champ magnétique (champ nul), les moments magnétiques d'un matériau sont orientés de manière aléatoire autour ou le long des axes faciles. Cela signifie qu'il n'y a pas d'alignement spécifique des moments magnétiques. Cet état est considéré comme un "état initial". Lorsqu'un petit champ magnétique est appliqué, les moments magnétiques s'orientent lentement dans la direction du champ magnétique et augmentent l'aimantation (ligne en pointillés dans la *Figure 5*). Avec une augmentation supplémentaire du champ magnétique, l'aimantation augmente et atteint un point où aucune augmentation supplémentaire n'est obtenue. Cette aimantation maximale est appelée aimantation à saturation ( $M_s$  dans la courbe M-H et  $B_s$  dans la courbe B-H) (point a dans la *Figure 5*). On s'attend à ce que, en supprimant le champ magnétique appliqué, la courbe revienne au point O, mais cela se produit rarement. Cela signifie que la densité de flux/l'induction magnétique ne revient pas à une aimantation nulle ("état initial"). Ainsi, un champ magnétique inverse est appliqué pour démagnétiser les moments magnétiques et les faire perdre leur alignement le long des axes faciles de l'ordre cristallographique préféré. Dans cette situation, la valeur du champ magnétique appliqué est identique à celle utilisée pour l'aimantation, mais dans une direction opposée. On pense que tous les moments magnétiques perdent leur alignement le long des axes faciles et reviennent à « l'état initial » en l'absence de champ magnétique. Certains moments magnétiques demeurent dans la direction des axes durs même en l'absence de champ magnétique appliqué. La valeur de l'aimantation à ce moment est appelée rémanence ou rétention (point b). À ce point, la force d'aimantation est nulle, mais certains flux magnétiques demeurent dans le matériau, ce qui constitue une rémanence ou une rétention. Elle représente une aimantation résiduelle dans le matériau en l'absence d'un champ externe appliqué. Ces moments magnétiques restants sont maintenus par une anisotropie magnétocristalline. Une grande quantité d'énergie « l'énergie d'anisotropie magnétocristalline » est nécessaire pour réaligner tous les moments magnétiques à leur position d'origine. Pour réduire le flux à zéro, un petit champ magnétique

inverse est appliqué, et les courbes se déplacent vers le point "c". La quantité de champ magnétique utilisée pour aligner les moments magnétiques dans la direction des axes faciles est appelée coercivité. Les domaines ont été suffisamment inversés par la force magnétisante inversée de telle manière que le flux net à travers le matériau soit nul. La force nécessaire pour éliminer l'aimantation résiduelle de l'échantillon est appelée force coercitive. Avec une augmentation ultérieure du champ magnétique dans la direction négative, l'échantillon serait à nouveau magnétiquement saturé, mais dans la direction inverse (point "d").

Lors de l'inversion de la direction du champ magnétique du point a au point d (*figure 5*), les changements dans la structure des domaines s'inversent également. Le domaine unique est tourné avec le champ inverse, ce qui est suivi par les domaines dont les moments magnétiques sont alignés avec la nouvelle formation de champ et leur croissance au détriment des anciens domaines. L'élément clé de cette description est la résistance au déplacement des parois de domaine qui se produit en réponse à l'augmentation du champ magnétique dans la direction opposée, ce qui donne un décalage de M par rapport à H ou une hystérésis. Lorsque le champ appliqué atteint zéro, il reste une certaine fraction volumique nette de domaines orientés dans l'ancienne direction, ce qui met en évidence l'existence de la rémanence. Cela est suivi par une force coercitive ( $H_c$ ) au point c. À mesure que le champ appliqué se poursuit dans la direction inverse, la saturation est finalement achevée dans le sens inverse, ce qui est attribué au point d. Une deuxième inversion du champ jusqu'au point de saturation initiale (point a) complète la boucle d'hystérésis symétrique et produit à la fois une rémanence négative ( $-M_r$ ) et une coercivité positive ( $+H_c$ ).

En supprimant le champ magnétique, la courbe se déplace vers le point "e", ce qui crée le même niveau d'aimantation résiduelle obtenu dans l'autre direction. Le graphique (*figure 5*) ne revient pas à sa forme originale en raison de la nécessité de certaines forces pour éliminer l'aimantation résiduelle. La boucle tend à être complétée lorsque la courbe parcourt différents chemins du point "f" jusqu'à la saturation.

#### **1.3.4.5 Orientation des domaines dans les directions favorables au champ appliqué**

La *figure 6* illustre une courbe initialement aimantée (ligne en pointillés) dans la courbe M-H ou B-H. L'aimantation (M) augmente lentement au début de l'application d'un champ magnétique, puis plus rapidement, avant de se stabiliser et de devenir indépendante de H. Par la suite, un état est atteint où une augmentation supplémentaire du champ magnétique appliqué

n'entraîne pas une augmentation supplémentaire de l'aimantation dans l'échantillon ; cet état est appelé aimantation de saturation ( $M_s$ ) ou densité de flux de saturation ( $B_s$ ) dans la boucle d'hystérésis B-H. Étant donné que la perméabilité ( $\mu$ ) est définie par la pente de la courbe M-H selon l'équation :  $M = \mu H$ , la pente de la courbe M-H pour  $H = 0$  est considérée comme une propriété intrinsèque du matériau, appelée perméabilité initiale ( $\mu_i$ ). La variation de la taille et de la forme des domaines peut être observée par le déplacement des frontières entre les domaines lorsque le champ magnétique est appliqué. La *figure 6* illustre de manière schématique les configurations des domaines à différentes étapes de magnétisation le long de la courbe M-H. Initialement, les moments magnétiques des domaines sont orientés de manière aléatoire car il n'y a pas de champ magnétique net ( $M$  ou  $B$ ). En présence d'un champ magnétique externe appliqué, les domaines orientés dans des directions favorables au champ croissent aux dépens de ceux qui sont orientés de manière défavorable. Ce processus se poursuit avec l'augmentation de l'intensité du champ jusqu'à ce que l'échantillon macroscopique devienne un seul domaine, presque parfaitement aligné avec le champ magnétique. La saturation est atteinte lorsque ce domaine unique s'aligne avec le champ magnétique par rotation.

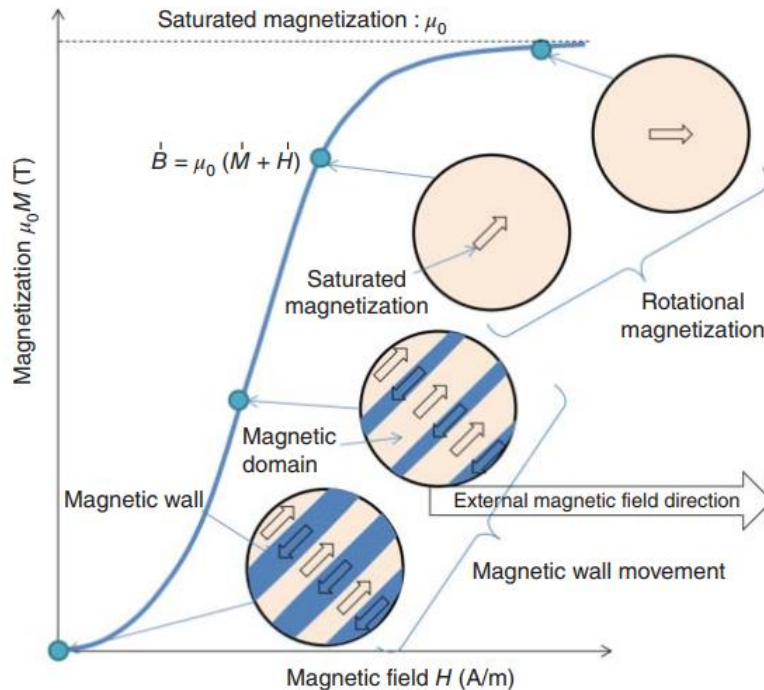


Figure 6. Structure du domaine magnétique et processus d'aimantation.

### **1.3.5 Mesures de caractéristiques magnétiques**

#### **1.3.5.1 Cycle d'hystérésis M-H**

Un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) est généralement utilisé pour caractériser le comportement magnétique des échantillons. Le VSM fonctionne sur la base de la loi d'induction de Faraday et détecte la génération d'un champ électrique résultant d'un champ magnétique variable. Le principe de fonctionnement du VSM consiste à placer l'échantillon dans un champ magnétique constant. Ce champ magnétique constant a pour effet de magnétiser l'échantillon en alignant les domaines magnétiques ou les spins magnétiques individuels avec le champ, si l'échantillon est magnétique. Une aimantation plus importante se produit lorsque le champ constant est plus intense. La présence de l'échantillon crée également un champ magnétique autour de lui, connu sous le nom de champ magnétique parasite. Lorsque l'échantillon est déplacé vers le haut et vers le bas, le champ magnétique parasite varie dans le temps, et il est détecté par un ensemble de bobines de détection.

Les cycles d'hystérésis obtenus à l'aide d'un VSM ou d'un dispositif d'interférence quantique supraconducteur (SQUID) sont appelées courbes ou boucles d'hystérésis M-H. Cet équipement permet la mesure automatique de la courbe de magnétisation fondamentale. Il fournit également des graphiques d'hystérésis magnétique dans l'état statique des matériaux magnétiques, ainsi qu'une mesure précise des paramètres du comportement magnétique statique tels que la coercivité ( $H_c$ ), l'aimantation de saturation ( $M_s$ ) et la rémanence ( $M_r$ ). La mesure de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué est une mesure dépendante du temps du moment magnétique d'un échantillon lorsque le magnétisme est augmenté et diminué de manière hystérétique. La courbe M-H fournit des informations sur la quantité intrinsèque de moment magnétique. Elle ne mesure pas directement l'effet du champ magnétique appliqué. Pour effectuer une mesure de la boucle d'hystérésis à température ambiante, par exemple, le champ magnétique est progressivement augmenté jusqu'à 1 kOe par incréments de 100 Oe, puis jusqu'à 10 kOe par incréments de 1 kOe. Un champ magnétique inverse est appliqué avec les mêmes paliers de champ jusqu'à -10 kOe. Enfin, le champ magnétique est porté à une valeur plus élevée, comme 12 kOe, pour réaliser une mesure complète de la boucle d'hystérésis. La  $M_s$  est déterminée en examinant le moment magnétique de l'échantillon au champ magnétique appliqué le plus élevé. Les valeurs de  $H_c$  et  $M_r$  sont estimées en plaçant respectivement le point correspondant sur l'axe des abscisses et sur l'axe des ordonnées, là où l'aimantation est nulle dans un champ appliqué [25].

### 1.3.5.2 Cycle d'hystérésis B-H

Un cycle d'hystérésis B-H peut être obtenu en utilisant, par exemple, un hystérésigraphe statique MATS 2010 de Linkjoin Technology. À partir de la courbe B-H, les principaux paramètres mesurables incluent la coercivité ( $H_c$ ), l'induction de saturation ( $B_s$ ), la densité de flux ( $B_r$ ) et les pertes magnétiques. La mesure est effectuée sur des échantillons de forme toroïdale à température ambiante. L'échantillon est préparé en enroulant un fil de cuivre autour de l'échantillon avec 60 spires pour le bobinage secondaire ( $N_2$ ) et 10 spires pour le bobinage primaire ( $N_1$ ). Ensuite, les échantillons sont connectés à l'hystérésigraphe B-H, et les données de la courbe sont affichées sur l'écran. La courbe B-H fournit des informations sur une caractéristique extrinsèque du matériau, en prenant en compte l'influence du champ magnétique. Ainsi, pour les applications techniques, la courbe B-H fournira des informations plus précises ou détaillées [25].

### 1.3.6 Pertes magnétiques

Lorsque les matériaux magnétiques sont soumis à un champ magnétique externe, une partie de l'énergie est dissipée sous forme de chaleur. En général, on distingue trois mécanismes principaux de pertes d'énergie dans ces matériaux :

- Les pertes par courants de Foucault, également appelées pertes diélectriques, sont induites par les courants induits qui circulent à travers le matériaux ferrite.
- Les pertes résiduelles qui résultent de l'amortissement intrinsèque du matériau.
- Les pertes d'hystérésis qui sont causées par les sauts irréversibles des parois de domaines magnétiques.

La perte de puissance totale ( $P_y$ ) des ferrites est obtenue en combinant ces trois types de pertes selon la relation suivante :

$$P_y = P_e + P_r + P_h$$

Où les termes du côté droit représentent respectivement les pertes par courants de Foucault, les pertes magnétiques résiduelles et les pertes d'hystérésis.

Les pertes magnétiques dans les ferrites peuvent être classées en pertes résiduelles, pertes d'hystérésis et pertes par courants de Foucault. Pour les pertes dans le noyau de ferrite (R) par unité de fréquence (f) et d'inductance (L), elles peuvent être exprimées de la manière suivante :

$$\frac{R}{fL} = ef + hH + r$$

Où H est l'intensité du champ magnétique, et e, h et r sont les coefficients respectifs des pertes par courants de Foucault, des pertes d'hystérésis et des pertes résiduelles. Les pertes de noyau sont les pertes les plus faibles dans le noyau aux niveaux d'induction élevés, et elles sont utilisées dans les applications de puissance des ferrites, telles que les disques durs. On peut séparer les différentes pertes en traçant R/fL en fonction de f pour différentes intensités de champ, ou R/fL en fonction de H à différentes fréquences, puis en déterminant les coefficients e, h et r à partir des intersections et des pentes des courbes correspondantes.

### 1.3.6.1 Pertes par courants de Foucault

Le mécanisme de perte par courants de Foucault est dû aux pertes résistives créées par le courant induit dans les matériaux ferromagnétiques lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique alternatif. Pour limiter le flux des courants de Foucault et réduire leurs pertes, on utilise généralement des tôles en fer-silicium dans la plupart des équipements électriques. Les pertes par courants de Foucault augmentent avec le carré de la fréquence à des fréquences élevées. Lorsqu'un champ magnétique alternatif est appliqué à un matériau magnétique, une force électromotrice (fem) est induite dans le matériau lui-même selon la loi de l'induction électromagnétique de Faraday. Étant donné que le matériau magnétique est conducteur, la fem génère des courants à l'intérieur du matériau, appelés courants de Foucault. Les courants de Foucault se produisent lorsque le conducteur est soumis à une variation du champ magnétique. Étant donné que ces courants ne produisent pas de travail utile, ils engendrent des pertes dans le matériau magnétique, connues sous le nom de pertes par courants de Foucault. Les pertes par courants de Foucault ( $P_e$ ) peuvent se produire dans tous les types de matériaux, mais elles sont plus élevées dans les matériaux magnétiques en raison de leur perméabilité plus élevée et de la plus grande variation d'induction,  $\Delta B$  [26]. Le facteur de perte par courants de Foucault  $(\tan\delta_e)/\mu$  est directement lié à l'inverse de la résistivité,  $\rho$ . L'effet des courants de Foucault dépend fortement de la résistivité du matériau, qui affecte la résistance dans la boucle des courants de Foucault [27]. Étant donné que les ferrites présentent une résistivité élevée, les courants de Foucault sont réduits. Cependant, à mesure que la fréquence augmente, les pertes par courants de Foucault deviennent plus importantes et réduisent considérablement les performances des matériaux magnétiques.

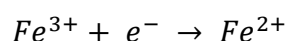
La tension induite lors de la magnétisation cyclique des matériaux, qui est inversement proportionnelle au champ magnétique alternatif, entraîne la génération d'un courant magnétique. Un courant circulaire se produit dans le matériau en raison de la valeur induite, créant des champs magnétiques de sens opposé à celui du champ magnétique initial. La tension induite correspond à la variation du flux (B) par rapport au temps. L'effet des courants de Foucault dépend généralement de la résistivité du matériau, qui peut affecter la résistance dans la boucle des courants de Foucault. Cela peut être exprimé par l'équation suivante [15]:

$$P_e = C B^2 \frac{f}{\rho}$$

Où  $P_e$  représente les pertes par courants de Foucault,  $f$  est la fréquence,  $\rho$  est la résistivité,  $B$  est la densité de flux et  $C$  est la constante de proportionnalité. Cette équation suggère que ces pertes sont cruciales et dominantes par rapport aux autres pertes à des fréquences élevées. Ces pertes sont réduites en augmentant la résistivité du matériau. Elles diminuent avec l'augmentation de la résistivité de l'échantillon.

Les courants de Foucault générés par le champ magnétique alternatif sont limités par leur résistivité intrinsèque élevée. On estime que les pertes dues aux courants de Foucault sont inversement proportionnelles à la résistivité électrique du ferrite spinelle [16]. Les caractéristiques chimiques et microstructurelles des ferrites peuvent modifier significativement leur résistivité électrique. Sa valeur varie en fonction des conditions expérimentales et se situe généralement entre 10 et 1011  $\Omega \cdot \text{cm}$ . Une résistivité de 10  $\Omega \cdot \text{cm}$  a été rapportée pour les ferrites de Ni-Zn lorsqu'ils contenaient 0,42% en poids d'oxyde ferreux [17]. L'influence de la microstructure sur la résistivité peut être décrite en termes de comportement composite des ferrites. La résistance à l'écoulement des électrons varie de l'intérieur des grains aux limites des grains. Les limites des grains se comportent comme des isolants et entravent l'écoulement des électrons, tandis que les grains se comportent comme des semi-conducteurs. Ainsi, on s'attend à ce que la résistivité électrique des matériaux ferrites diminue avec la réduction du nombre de limites de grains par croissance des grains [18]. La diminution de la résistivité électrique du matériaux ferrite de Ni-Zn peut également être attribuée aux ions divalents de fer formés par perte de zinc à haute température de frittage, ce qui améliore la conductivité et réduit la résistivité.

La conduction électrique dans les ferrites spinelles se fait par le mécanisme de saut de polarons. Cela signifie le déplacement des électrons, accompagné d'une déformation élastique correspondante, entraîne la conduction électrique. Les sauts d'électrons se produisent entre différents cations du même atome situés sur des sites cristallographiquement équivalents du réseau. Il est donc nécessaire de prêter attention aux cations présents dans le réseau qui présentent un comportement multivalent. Dans les ferrites de Ni-Zn, le caractère multivalent a été observé pour les cations de fer selon la réaction suivante :



Pour obtenir une résistivité élevée dans les ferrites de Ni-Zn, il est donc essentiel de contrôler de près la présence des cations  $Fe^{2+}$  et de les maintenir à un minimum. Cela peut être réalisé en utilisant une basse température de frittage et un frittage à haute pression d'oxygène [28]–[30].

### **1.3.6.2 Pertes résiduelles**

Les pertes résiduelles sont liées aux relaxations magnétiques et aux résonances qui se produisent dans les matériaux magnétiques. Ces pertes sont principalement causées par les excitations des parois de domaine, entraînant une relaxation magnétique. Deux types de résonance magnétique peuvent se produire : la résonance rotationnelle et la résonance des parois de domaine. Ces pertes deviennent plus importantes à bas champ magnétique et à basses fréquences, tandis que leur impact diminue à mesure que le champ magnétique et la fréquence augmentent. Les pertes résiduelles jouent un rôle important dans les applications à haute fréquence, contribuant à plus de 80 % des pertes totales du matériau magnétique à des fréquences supérieures à 500 kHz [26].

Pour réduire les pertes résiduelles, il est nécessaire de réduire autant que possible la taille des grains dans les ferrites [26]. Cela peut être réalisé en utilisant des poudres ultrafines et en frittant à une température plus basse et pendant des périodes plus courtes.

Ces pertes sont observables au niveau microscopique à partir de la position du moment magnétique dans le matériau. Elles sont principalement causées par l'absorption et la dissipation d'énergie sous forme de chaleur lors des relaxations magnétiques. Les pertes résiduelles sont principalement dues aux processus de diffusion dans la structure du réseau magnétique.

### **1.3.6.3 Pertes par hystérésis**

Les pertes par hystérésis sont liées au comportement non linéaire des matériaux ferromagnétiques. Elles se produisent lorsque les domaines magnétiques subissent des rotations et que les parois de domaine se déplacent de manière irréversible lors de l'application et de la suppression d'un champ magnétique externe. Ces pertes se manifestent sous forme de chaleur générée à l'intérieur du matériau magnétique. Elles sont influencées par des facteurs tels que les anisotropies magnétiques, la forme du matériau, la porosité, les inclusions non magnétiques et la taille des grains.

Pour réduire les pertes par hystérésis, il est important de minimiser les obstacles au mouvement des parois de domaine. Cela peut être réalisé en réduisant la concentration de ces parois et en favorisant une croissance uniforme des grains. De plus, une faible contrainte, une faible anisotropie magnétocristalline, une faible magnétostriction et une aimantation de saturation élevée contribuent également à la réduction des pertes par hystérésis [26].

Les pertes par hystérésis sont proportionnelles à la fréquence, ce qui signifie qu'elles augmentent avec la fréquence du champ magnétique appliqué. Cependant, il est important de noter que les pertes par hystérésis ne représentent pas la seule forme de perte ou de dissipation d'énergie dans les applications en courant alternatif. D'autres mécanismes de perte, tels que les pertes par courants de Foucault et les pertes par effet Joule, peuvent également contribuer à la dissipation d'énergie dans les matériaux magnétiques.

## **1.4 Types et structures des matériaux ferrites**

### **1.4.1 Introduction**

Le minéral magnétique connu sous le nom de magnétoplumbite a été initialement décrit en 1925[31]. En 1938, sa structure cristalline a été identifiée comme étant de forme hexagonale, avec une composition chimique de  $\text{PbFe}_{7.5}\text{Mn}_{3.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{19}$ [32]. La structure de la magnétoplumbite s'est avérée être similaire au composé  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ , ou  $\text{PbM}$  pur. D'autres composés isomorphes ont été suggérés, notamment le  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Cependant, aucune étude structurale de ce matériau n'a été réalisée avant la Seconde Guerre mondiale, lorsque les laboratoires Philips ont commencé à développer des ferrites sous la direction de Snoek [33]. Le composé  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  est également connu sous divers noms tels que ferrite de baryum, hexaferrite, hexaferrite de baryum, ferroxdure, ferrite M et BaM.

Went et al.[34] ont démontré que ce composé présente une structure hexagonale. Des recherches ultérieures menées par Wijn et Braun [35], [36] sur le système BaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont permis de découvrir des composés hexagonaux plus complexes contenant des espèces de fer à la fois divalentes et trivalentes, tels que BaFe<sub>18</sub>O<sub>27</sub>. Jonker, Wijn et Braun [37] ont également découvert d'autres composés lorsque le système ternaire BaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MeO (Me étant un petit cation divalent) était chauffé à des températures de 1200 à 1400 °C. Les laboratoires Philips ont publié des rapports détaillés sur les principales phases de l'hexaferrite dans les années 1950, ce qui a conduit à la publication du livre de Smit et Wijn intitulé "Ferrites" en 1959 [37]. Le BaM et le spinelle cubique MeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sont considérés comme les membres finaux de ce système. Le tableau 4 présente les caractéristiques physiques des ferrites M et des ferrites cobalt-hexagonales, classées selon les découvertes des chercheurs.

Tableau 4. Caractéristiques physiques des principaux matériaux ferrites hexagonaux à température ambiante.

<i>Ferrite</i>	<i>Formule</i>	<i>Masse molaire (g)</i>	<i>Masse volumique (g.cm<sup>-3</sup>)</i>	<i>C (Å)</i>	<i>Type de magnétisation (Température ambiante)</i>
<i>BaM</i>	<i>BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub></i>	<i>1112</i>	<i>5.28</i>	<i>23.18</i>	<i>Uniaxiale</i>
<i>SrM</i>	<i>SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub></i>	<i>1062</i>	<i>5.11</i>	<i>23.03</i>	<i>Uniaxiale</i>
<i>Co<sub>2</sub>Y</i>	<i>Ba<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub></i>	<i>1410</i>	<i>5.40</i>	<i>43.56</i>	<i>Planaire</i>
<i>Co<sub>2</sub>Z</i>	<i>Ba<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub></i>	<i>2522</i>	<i>5.35</i>	<i>52.30</i>	<i>Planaire</i>
<i>Co<sub>2</sub>W</i>	<i>BaCo<sub>2</sub>Fe<sub>16</sub>O<sub>27</sub></i>	<i>1577</i>	<i>5.31</i>	<i>32.84</i>	<i>Conique</i>
<i>Co<sub>2</sub>X</i>	<i>Ba<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>28</sub>O<sub>46</sub></i>	<i>2688</i>	<i>5.29</i>	<i>84.11</i>	<i>Conique</i>
<i>Co<sub>2</sub>U</i>	<i>Ba<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>36</sub>O<sub>60</sub></i>	<i>3624</i>	<i>5.31</i>	<i>36.16</i>	<i>planaire</i>

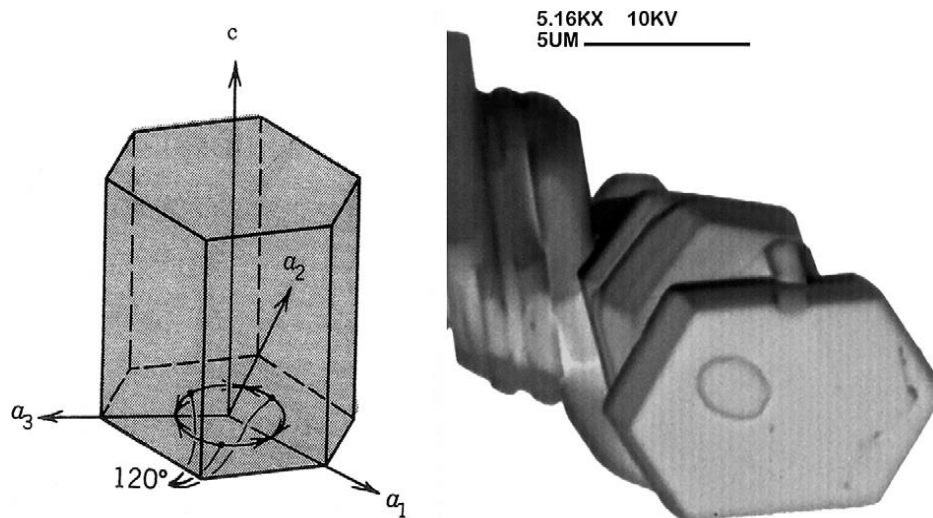


Figure 7. Cristal hexagonal, montrant les deux paramètres de réseau  $a$  et  $c$ , et image MEB de l'auteur d'un grain hexaferrite de  $\text{Co}_2\text{Z}$ .

Tous ces composés démontrent une structure cristalline hexagonale, caractérisée par deux paramètres du réseau cristallin : «  $a$  » est la dimension du plan hexagonal, tandis que «  $c$  » représente la hauteur du cristal (figure 7). Ils possèdent tous une orientation préférentielle d'aimantation en présence d'un champ magnétique, engendrant une anisotropie magnétocristalline, souvent alignée parallèlement à l'axe  $c$ , perpendiculaire au plan de base du cristal hexagonal. Cette anisotropie uniaxiale est fixe. En effet, l'aimantation dans la direction de l'axe  $c$ , et la déviation de cette direction ne peut se faire qu'au détriment de l'axe  $c$ . L'anisotropie uniaxiale peut aussi être déplacée de cette direction, mais au prix d'une énergie anisotrope élevée. Toutefois, certains composés contenant un cation divalent, notamment ceux renfermant du cobalt, se sont révélés présenter un plan de magnétisation spontanée. Certains de ces composés, nommés ferrites « *ferroplastiques* », affichent une magnétisation spontanée dans le plan de base, perpendiculaire à l'axe  $c$ . Il est désormais connu que ces composés englobent également des structures où le cône d'aimantation forme un angle compris entre  $0$  et  $90^\circ$  par rapport à l'axe  $c$ . Alors que l'orientation de l'aimantation peut facilement s'ajuster à l'intérieur du plan ou du cône sur un angle de  $360^\circ$ , elle demeure contrainte dans ce plan ou cône en raison d'une énergie magnétique d'anisotropie élevée.

### 1.4.2 Ferrites de type M

La présence du composé BaM,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , était connue depuis de nombreuses années, et sa température de fusion de  $1390^\circ\text{C}$  a été confirmée en 1936 [38]. Cependant, sa structure n'a été confirmée comme étant isomorphe à celle de la magnétoplumbite hexagonale qu'après une étude

et une caractérisation magnétique menées pour la première fois au début des années 1950 par Philips [39]. Au départ, le BaM était désigné sous le nom de ferroxdure, afin de le distinguer de la ferrite spinelle appelée ferroxcube [40]. À l'époque, il était considéré comme une ferrite atypique car il ne contenait ni cobalt ni nickel, mais il était caractérisé par une dureté magnétique élevée, avec une coercivité de 160-255 kA.m<sup>-1</sup>. Bien que son aimantation à saturation soit inférieure à celle des aimants en alliage existants, il était nettement moins coûteux à produire, présentait une résistivité électrique élevée de 10<sup>8</sup> Ω cm et une forte anisotropie magnétique uniaxiale le long de l'axe c [41]. La masse moléculaire du BaM est de 1112 g/mol, et sa densité maximale atteint 5,295 g.cm<sup>-3</sup> [42], bien que dans les céramiques réelles, la densité soit souvent réduite jusqu'à 90 % de la densité théorique. La dureté du BaM dans l'axe c a été calculée à 5,9 GPa [43] et mesurée à 6,0 GPa [44].

Le composé SrM, où le baryum est remplacé par un atome de strontium plus petit, présente une densité de 5,101 g.cm<sup>-3</sup> [42] et une masse moléculaire de 1062 g, mais partage la plupart des autres propriétés physiques avec le BaM [45]. L'ion Pb<sup>2+</sup> se situe entre la taille du baryum et celle du strontium, mais le plomb étant un atome beaucoup plus lourd que le baryum, le PbM possède une masse moléculaire de 1181 g/mol et une densité de 5,708 g.cm<sup>-3</sup> [42]. Le CaM non dopé n'a jamais été observé en tant que phase pure, mais il a été formé dans le verre par la méthode de cristallisation [46]. Une étude approfondie des propriétés thermiques des matériaux ferrites M polycristallins a été réalisée [47], et les valeurs sont répertoriées dans le tableau 5. Les valeurs de T<sub>c</sub> sont inférieures à celles rapportées pour les ferrites monocristallines et ont été déterminées à partir des pics dans les diagrammes de capacité thermique molaire standard.

*Tableau 5. . Quelques valeurs et propriétés physiques et thermiques pour les ferrites M polycristallines. δ = densité en g.cm<sup>-3</sup>. T<sub>m</sub> = point de fusion en K, α<sub>a</sub>, α<sub>c</sub> et α<sub>v</sub> = coefficients d'expansion thermique moyens pour l'axe a, l'axe c et le volume, en 10<sup>6</sup> K<sup>-1</sup>.*

	δ	T <sub>m</sub>	α <sub>a</sub>	α <sub>c</sub>	α <sub>v</sub>	a	c	V	T <sub>c</sub>
<i>SrM</i>	5.101	1692	8.62	16.08	33.50	5.8844	23.0632	691.6	732
<i>BaM</i>	5.295	1611	10.74	16.29	38.16	5.8876	23.1885	696.2	725
<i>PbM</i>	5.708	1538	10.80	18.34	40.46	5.8941	23.0984	694.9	718

### 1.4.3 Ferrites de type W

Les ferrites W ont pour formule générale  $BaMe_2Fe_{16}O_{27}$ , où Me représente généralement un métal de transition du premier groupe ou un autre cation divalent, et où le baryum peut être substitué par un autre métal du groupe 2. La première ferrite W rapportée était  $Fe_2W$  ( $BaFe_2Fe_{16}O_{27}$ )[39], mais elle était initialement fabriquée en phase mixte avec les ferrites M et X. Il a été découvert qu'une phase unique de  $Fe_2W$  était nécessaire pour obtenir des ferrites de qualité. Il a été observé que la phase unique de  $Fe_2W$  présentait une aimantation préférentielle le long de l'axe c de la structure cristalline hexagonale, mais elle affichait une conductivité électrique nettement plus élevée que le BaM en raison de la présence des ions  $Fe^{2+}$ . Sa dureté calculée le long de l'axe c est de 5,5 GPa[43].

Tous les ferrites W présentent une anisotropie uniaxiale, à l'exception de la ferrite  $Co_2W$  ( $BaCo_2Fe_{16}O_{27}$ )[42], qui possède une masse moléculaire de 1581 g et une densité de  $5,31 \text{ g.cm}^{-3}$ . [41] Elle présente un cône d'aimantation préférentielle à un angle constant de  $70^\circ$  par rapport à l'axe c dans la plage de température de  $-273 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ . À partir de ce point, cette anisotropie bascule vers l'axe c avec l'augmentation de la température jusqu'à devenir uniaxiale à  $280 \text{ }^\circ\text{C}$ , et l'aimantation reste alignée le long de l'axe c avec une augmentation ultérieure de la température. [48]

### 1.4.4 Ferrites de type X

Les ferrites X ont été découvertes pour la première fois en 1952 en tant que phase mixte avec la ferrite M ou W. Leur formule chimique est  $Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46}$ , où Me représente un métal de transition divalent appartenant à la première rangée ou un autre cation divalent. La première ferrite X signalée était  $Fe_2X$ , où  $Me = Fe^{2+}$  [49]. On a également observé qu'elle présentait une anisotropie magnétique uniaxiale le long de l'axe c, ainsi qu'une densité de  $5,29 \text{ g.cm}^{-3}$  [42]. Toutes les ferrites X montrent cette anisotropie uniaxiale à température ambiante, à l'exception de  $Co_2X$  (masse moléculaire = 2688 g), dont le cône d'aimantation forme un angle de 74 degrés avec l'axe c [50]. Bien qu'elle ressemble à la ferrite W, la ferrite X n'a pas d'anisotropie magnétique uniaxiale. Toutefois, comme la ferrite W à laquelle elle ressemble, son cône d'aimantation change pour adopter une orientation parallèle à l'axe c à une température plus élevée, précisément  $143 \text{ }^\circ\text{C}$  [51].

### 1.4.5 Ferrites de type Y

Les ferrites Y ont été les premiers ferroxplanes à être découverts, et il est maintenant établi que quasiment tous les ferrites Y présentent une orientation magnétique privilégiée perpendiculaire à l'axe c à température ambiante [42]. La formule chimique des ferrites Y est  $Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$ , où Me correspond à un petit cation divalent. Les deux premiers matériaux ferrites Y à avoir été créés sont  $Zn_2Y$  et  $Co_2Y$ . Le  $Co_2Y$  affiche une masse moléculaire de 1410 g et une densité de  $5,40 \text{ g.cm}^{-3}$  [40].

À température ambiante, le  $Co_2Y$  manifeste une anisotropie magnétique dans le plan, mais celle-ci se métamorphose en un cône de magnétisation en dessous de  $58^\circ\text{C}$ . Entre cette température et le point de Curie, l'anisotropie demeure dans le plan préférentiel [42]. Le  $Cu_2Y$  se démarque en tant que seul ferrite Y présentant une direction d'aimantation uniaxiale prédominante [52].

### 1.4.6 Ferrites de type Z

Les ferrites Z possèdent une composition de  $Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$  et ont été découverts simultanément avec les ferrites Y de ferroxplana [42]. Le  $Co_2Z$  présente une masse moléculaire de 2522 g et une densité maximale de  $5,35 \text{ g.cm}^{-3}$  [40]. Tous les matériaux ferrites Z présentent une anisotropie uniaxiale parallèle à l'axe c, à l'exception du  $Co_2Z$ , qui adopte une structure planaire à température ambiante, mais présente une anisotropie magnétique complexe avec au moins quatre états anisotropes distincts.

À basse température, le  $Co_2Z$  affiche un cône d'aimantation facile, formant un angle constant de  $65^\circ$  par rapport à l'axe c, jusqu'à  $103^\circ\text{C}$ . Entre cette température et  $53^\circ\text{C}$ , l'angle augmente progressivement jusqu'à  $90^\circ$ , tandis que l'aimantation préférentielle demeure dans le plan basal, jusqu'à ce qu'elle bascule vers l'axe c à une température comprise entre  $207$  et  $242^\circ\text{C}$  [40], [53].

### 1.4.7 Ferrites de type U

Les ferrites U, avec une formule chimique de  $Ba_4Me_2Fe_{36}O_{60}$ , ont été découverts en même temps que les autres ferrites hexagonales mentionnés précédemment. Cependant, leur caractérisation structurale et magnétique n'a été réalisée que récemment. Les densités du  $Co_2U$  et du  $Zn_2U$  ont été calculées respectivement à  $5,44$  et  $5,31 \text{ g.cm}^{-3}$ . Tous ces ferrites présentent une

anisotropie uniaxiale, à l'exception du  $\text{Co}_2\text{U}$ , qui exhibe une anisotropie planaire à température ambiante. Le  $\text{Co}_2\text{U}$  a une masse moléculaire de 3622 g [40].

#### 1.4.8 Autres structures d'hexaferrite

Plus de 70 membres différents de la famille des ferrites hexagonaux ont été identifiés, étant liés aux ferrites W ou Z. La majorité d'entre eux sont des composés extrêmement volumineux et complexes. Le plus grand composé ferrite découvert jusqu'à présent possède la formule  $\text{Ba}_{70}\text{Me}_{86}\text{Fe}_{444}\text{O}_{802}$  et une masse moléculaire de 52450 g (52,45 kg) [54].

### 1.5 Structure des matériaux ferrite

Tous les matériaux ferrites hexagonaux possèdent des structures cristallines complexes et très similaires [42], qui peuvent être interprétées de différentes manières, comme résumé dans le tableau 6. De manière simplifiée, ils peuvent tous être considérés comme des combinaisons moléculaires des trois composés de ferrite : S (spinelle,  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$ ), M ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) et Y ( $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ). La ferrite W,  $\text{BaMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ , peut être vue comme la combinaison de  $M + 2S$ , la ferrite X ( $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ ) est égale à  $W + M = 2M + 2S$ , la ferrite Z ( $\text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ) est égale à  $M + Y$ , et la ferrite U ( $\text{Ba}_4\text{Me}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$ ) est égale à  $Z + M = 2M + Y$ . Des images HRTEM de l'empilement de ces couches ont été publiées par Sudakar et al.[55]. Les autres matériaux ferrites hexagonaux plus grands sont composés de manière similaire. L'ion  $\text{Ba}^{2+}$  joue un rôle important, tout comme l'ion  $\text{O}^{2-}$ , et le baryum remplace toujours un atome d'oxygène quelque part dans la structure cristalline. Étant donné que l'ion baryum est légèrement plus petit que l'ion oxygène, il entraîne une déformation du réseau autour de lui. L'ion baryum peut être substitué par un autre métal divalent de taille appropriée, tel que le strontium ou le plomb, afin de maintenir la structure sans trop de distorsion. Les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Me}^{2+}$  sont beaucoup plus petits et s'insèrent dans les interstices entre les positions des ions oxygène. De manière similaire aux spinelles inverses, les ions divalents et trivalents occupent des sites octaédriques et tétraédriques dans la structure oxygène, ainsi que le site bipyramidal trigonal présent dans les hexaférrites contenant le bloc R.

Un cristal hexagonal est décrit à l'aide de quatre indices de Miller : h, j, k et l. L'axe principal du cristal est aligné le long de la direction (0001) et est appelé l'axe c. Les trois autres axes traversent le plan basal (0001) en formant des angles de  $120^\circ$  les uns par rapport aux autres. Le paramètre de réseau « c » correspond à la longueur de l'axe c, tandis que le paramètre de réseau

« a » représente une dimension dans le plan basal. Dans le cas des ferrites, seuls deux paramètres de réseau, c et a, sont nécessaires pour déterminer les dimensions du cristal. Ces paramètres définissent la structure cristalline hexagonale et sont importants pour caractériser les propriétés et les comportements des ferrites.

Tableau 6. Comparaison de diverses descriptions des unités moléculaires des matériaux ferrites hexagonaux.

<i>Ferrite</i>	<i>Formule chimique</i>	<i>Unité moléculaire</i>
<i>S</i>	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	<i>S</i>
<i>M</i>	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	<i>M</i>
<i>W</i>	$\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$	<i>M</i> + 2 <i>S</i>
<i>X</i>	$\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$	2 <i>M</i> + 2 <i>S</i>
<i>Y</i>	$\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$	<i>Y</i>
<i>Z</i>	$\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$	<i>Y</i> + <i>M</i>
<i>U</i>	$\text{Ba}_4\text{Co}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$	<i>Y</i> + 2 <i>M</i>

### 1.5.1 Ferrites Spinelle

Une approche plus précise pour décrire les structures hexagonales des ferrites est de les considérer comme étant composées de trois blocs distincts, en relation avec les unités mentionnées précédemment, ce qui permet une meilleure correspondance avec leurs cellules unitaires et leurs compositions chimiques. Ces blocs présentent également des caractéristiques magnétiques spécifiques qui peuvent être combinées pour obtenir les aimantations de saturation de l'ensemble du matériau ferrite. Les structures des blocs et de chaque ferrite sont discutées séparément dans les sections suivantes [42].

Une autre manière de visualiser ces structures est de les envisager comme des plaques cubiques d'oxygène empilées de manière étroite, avec des ions métalliques plus petits occupant les interstices octaédriques et tétraédriques, similairement à la structure spinelle. La structure spinelle se compose de couches d'oxygène qui se répètent selon un motif ABCABC tous les trois plans verticaux, avec un espacement d'environ 2,30 Å. Dans la structure spinelle, les interstices entre ces

couches cubiques sont alternativement remplis de trois sites octaédriques et d'un site octaédrique avec deux sites tétraédriques pour chaque groupe de quatre atomes d'oxygène. Les couches de spinelle forment des plaques d'épaisseur quatre ou six couches d'oxygène. Entre les deux couches extérieures de ces plaques, seuls les sites octaédriques sont occupés par les atomes métalliques [40].

Les plaques de spinelle sont connectées par deux types de couches contenant du baryum, qui présentent toutes deux une structure hexagonale à empilement serré, répétée toutes les deux couches verticales, formant un réseau ABAB. La couche  $B_1$  est une couche hexagonale simple à empilement serré située entre deux plaques de spinelle. Elle comporte un atome de baryum remplaçant l'un des quatre atomes d'oxygène, tandis que les autres atomes d'oxygène forment deux ensembles de triangles. Les atomes métalliques se trouvent dans le plan central d'un triangle et à mi-chemin entre les centres des autres ensembles de triangles, au-dessus et en dessous de la couche. Les couches  $B_1$  contiennent des plaques de spinelle, ce qui donne une séquence de couches hexagonales étroitement rapprochées. La couche  $B_1$  est présente dans les ferrites M, W, Z et X [42].

La couche  $B_2$  est formée de deux couches hexagonales étroitement empilées situées entre deux plaques de spinelle. Chaque couche  $B_2$  contient deux atomes de baryum, un atome de baryum d'une couche étant en contact avec trois atomes d'oxygène de l'autre couche. Les sites octaédriques entre les atomes d'oxygène contiennent les ions métalliques plus petits. Il existe également d'autres sites d'ions métalliques à une distance d'une couche au-dessus et en dessous, ainsi qu'en face de chaque atome de baryum, juste à l'extérieur du plan. Les couches  $B_2$  forment un réseau hexagonal serré uniquement avec les couches de spinelle adjacentes. Elles se trouvent dans les ferrites Y et Z.

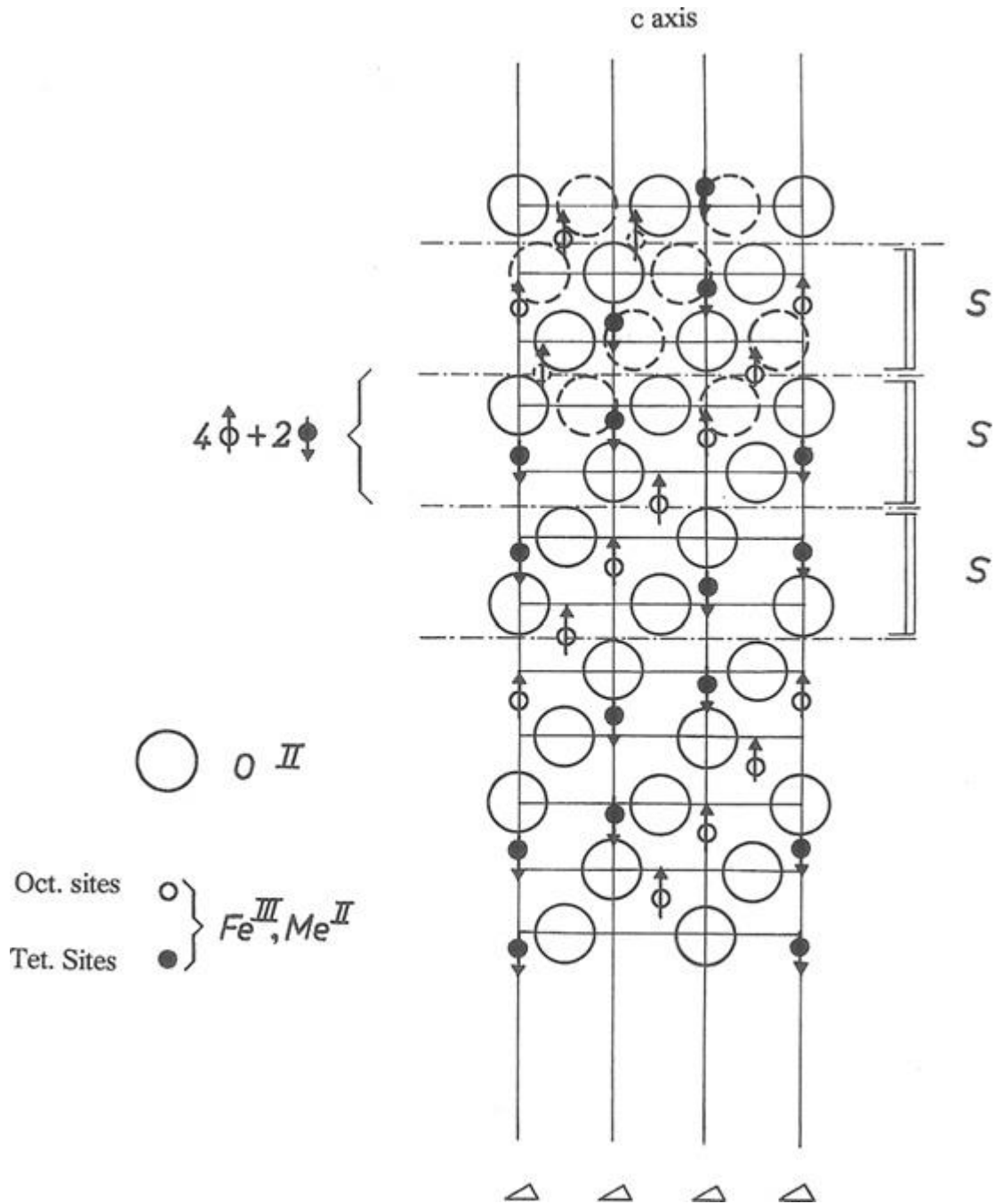
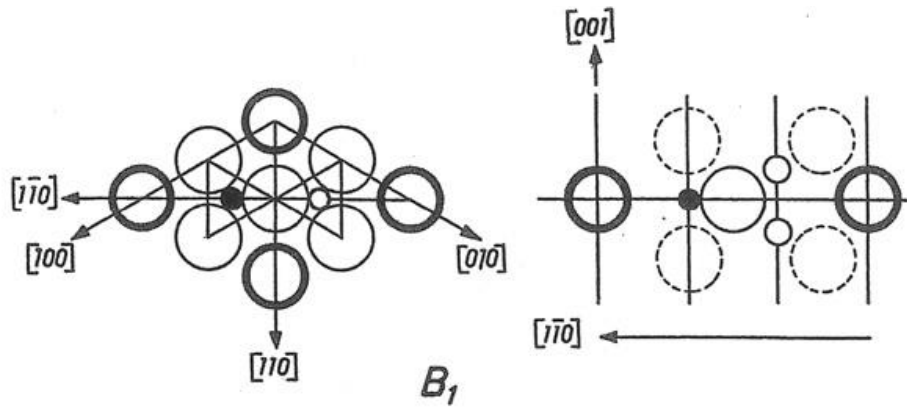
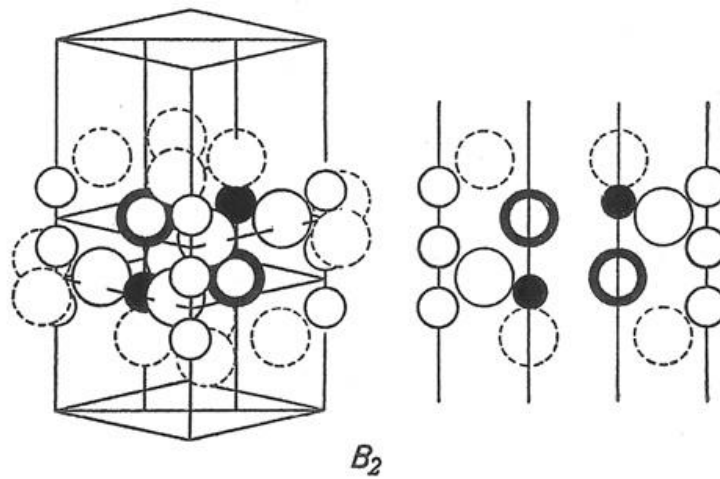


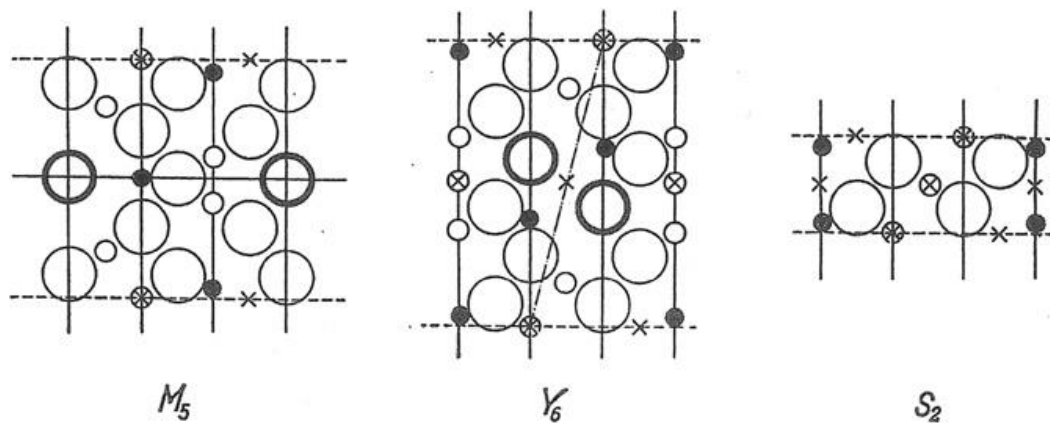
Figure 8. Vue en coupe de la structure du spinelle, montrant le bloc S,  $Me_2Fe_4O_8$  (deux cellules unitaires du spinelle).



Cross sectional view of the  $B_1$  layer



Perspective and cross sectional views of the  $B_2$  layer



Cross sectional view of the  $M_5$ ,  $Y_6$ , and  $S_2$  units

Figure 9. Vue en coupe de la couche  $B_1$  (en haut), vues en perspective et en coupe de la couche  $B_2$  (au milieu), et vue en coupe des unités  $M_5$ ,  $Y_6$  et  $S_2$  (en bas).

Cette représentation clarifie les structures des ferrites hexagonaux en utilisant des blocs distincts pour combiner les couches de spinelle et les couches contenant du baryum. Trois unités principales sont utilisées pour construire n'importe quel matériau ferrite hexagonal :  $S_2$ , correspondant à deux couches de spinelle ;  $M_5$ , constituée d'une couche  $B_1$  intercalée entre quatre couches de spinelle (ferrite M) ; et  $Y_6$ , composée de deux couches  $B_2$  prises en sandwich entre quatre couches de spinelle (ferrite Y). Cette illustration permet une meilleure compréhension des relations entre les différentes structures.

Il est également précisé que la description des structures hexagonales peut être améliorée en considérant ces structures comme étant constituées de trois blocs distincts, en relation avec les unités mentionnées précédemment.[26], [42] Ces blocs présentent des caractéristiques magnétiques spécifiques qui peuvent être combinées pour obtenir les aimantations de saturation de l'ensemble du matériau ferrite. Les structures des blocs et de chaque ferrite sont discutées en détail dans les sections suivantes.

### **1.5.2 Blocs S, R et T**

Le bloc S se compose de deux unités de spinelle et a donc la formule unitaire  $Me_2Fe_4O_8$ , où Me représente un ion métallique divalent, et est équivalent à l'unité  $S_2$  (Fig.). Ainsi, chaque bloc S se compose de deux couches de quatre atomes d'oxygène avec trois atomes métalliques entre chaque couche, dans quatre sites octaédriques où le cation est entouré de six anions d'oxygène et deux sites tétraédriques où quatre anions d'oxygène entourent le cation[40].

Le bloc R est constitué de trois couches hexagonales étroitement empilées, comprenant chacune quatre atomes d'oxygène, mais l'un des atomes d'oxygène de la couche centrale est remplacé par un atome de baryum de taille similaire, ce qui donne la formule unitaire  $BaFe_6O_{11}$ . Le seul atome de baryum dans le bloc crée une asymétrie dans certains des sites de cations, ce qui se traduit par cinq sites octaédriques et aucun site tétraédrique car ils sont repoussés dans les sites octaédriques par l'atome de baryum volumineux. [40] De plus, il y a un site trigonal bipyramidal à cinq coordinations dans lequel le cation est entouré de cinq anions d'oxygène, une position unique que l'on ne retrouve que dans le bloc R (*figure 10*).

Le bloc T est composé de quatre couches d'oxygène, où un atome de baryum remplace un atome d'oxygène dans les deux couches du milieu, donnant ainsi la formule unitaire  $Ba_2Fe_8O_{14}$  (*figure 10*). De nouveau, il correspond à l'unité  $Y_6$  avec les couches supérieure et inférieure

supprimées. Étant donné la présence de deux grands atomes de baryum placés en face l'un de l'autre dans des couches adjacentes, à la fois le baryum et les cations qui auraient occupé les sites trigonaux bipyramidaux à cinq coordinations sont repoussés dans des directions opposées. Cela entraîne une réduction des sites trigonaux bipyramidaux à cinq coordinations en sites tétraédriques à quatre coordinations, donnant ainsi deux sites tétraédriques et six sites octaédriques [40].

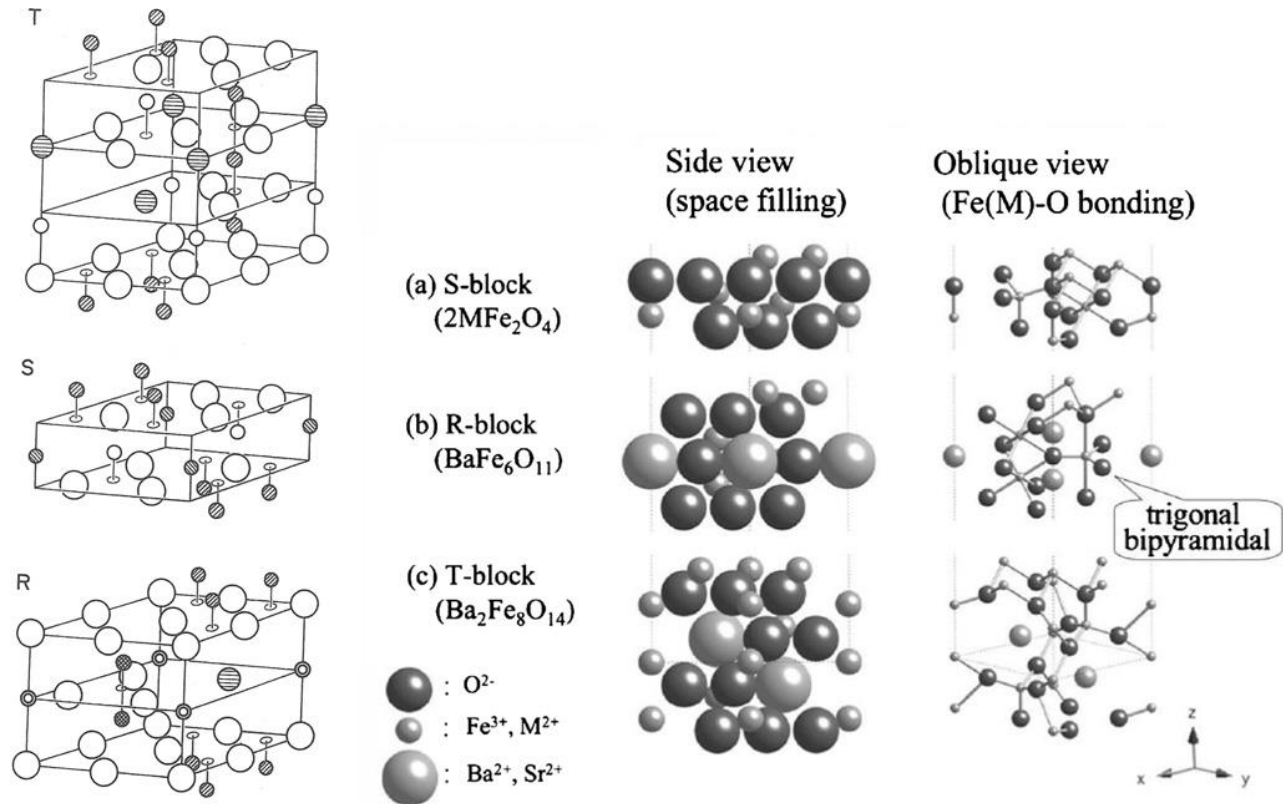


Figure 10. Vue en perspective, vue du remplissage de l'espace et vue de la bille et du bâton des blocs S, R et T.

Les structures des ferrites hexagonales sont généralement composées de multiples unités moléculaires de ferrite. Les ferrites M, W et Z contiennent deux unités moléculaires, tandis que les ferrites X et Y en contiennent trois, et le ferrite U n'en contient qu'une seule. En raison de la complexité et de la grande taille de ces cellules unitaires, les mailles élémentaires de ces ferrites peuvent être de taille considérable. Les différentes représentations de la cellule unitaire sont résumées dans le tableau.

### 1.5.3 Structure des ferrites type M

L'unité moléculaire de la ferrite M est composée d'un bloc S et d'un bloc R, avec une superposition de couches hexagonales et cubiques. Le plan basal contenant l'atome de baryum agit comme un plan miroir, ce qui entraîne une rotation de  $180^\circ$  des deux blocs S situés au-dessus et au-dessous du bloc R par rapport à l'axe c. Un bloc R miroir, R\*, est nécessaire pour maintenir la structure, ce qui explique pourquoi la cellule unitaire nécessite deux unités moléculaires M, donnant ainsi la formule  $SRS^*R^*$  pour la cellule unitaire. Ici, \* représente une rotation de  $180^\circ$  du bloc autour de l'axe c (*figure 11a*). Les paramètres du réseau pour BaM sont de 23,17 Å pour la longueur de l'axe c et de 5,89 Å pour a, la largeur du plan basal. Le paramètre a reste constant pour tous les matériaux ferrites hexagonaux à base de baryum. Le rapport entre la hauteur et la largeur est de 3,94, ce qui indique une grande anisotropie cristalline dans BaM, qui est encore plus prononcée dans les autres matériaux ferrites hexagonaux. Les *figures 11b* et *11c* présentent des vues en perspective de la structure, tandis que la *figure 11d* montre les polyèdres de la structure M, y compris le site bipyramidal du bloc R. L'empilement des blocs R et S dans la structure M est illustré dans la *figure 11e*. Le SrM a des paramètres de réseau légèrement plus petits en raison de la taille réduite de l'ion  $Sr^{2+}$ , avec  $c = 23,03$  Å et  $a = 5,86$  Å. Sinon, il présente la même structure et la même disposition de cellules unitaires que BaM. Pour PbM, l'ion  $Pb^{2+}$  étant également plus petit que  $Ba^{2+}$ , les paramètres de réseau sont  $c = 23,02$  Å et  $a = 5,88$  Å [40].

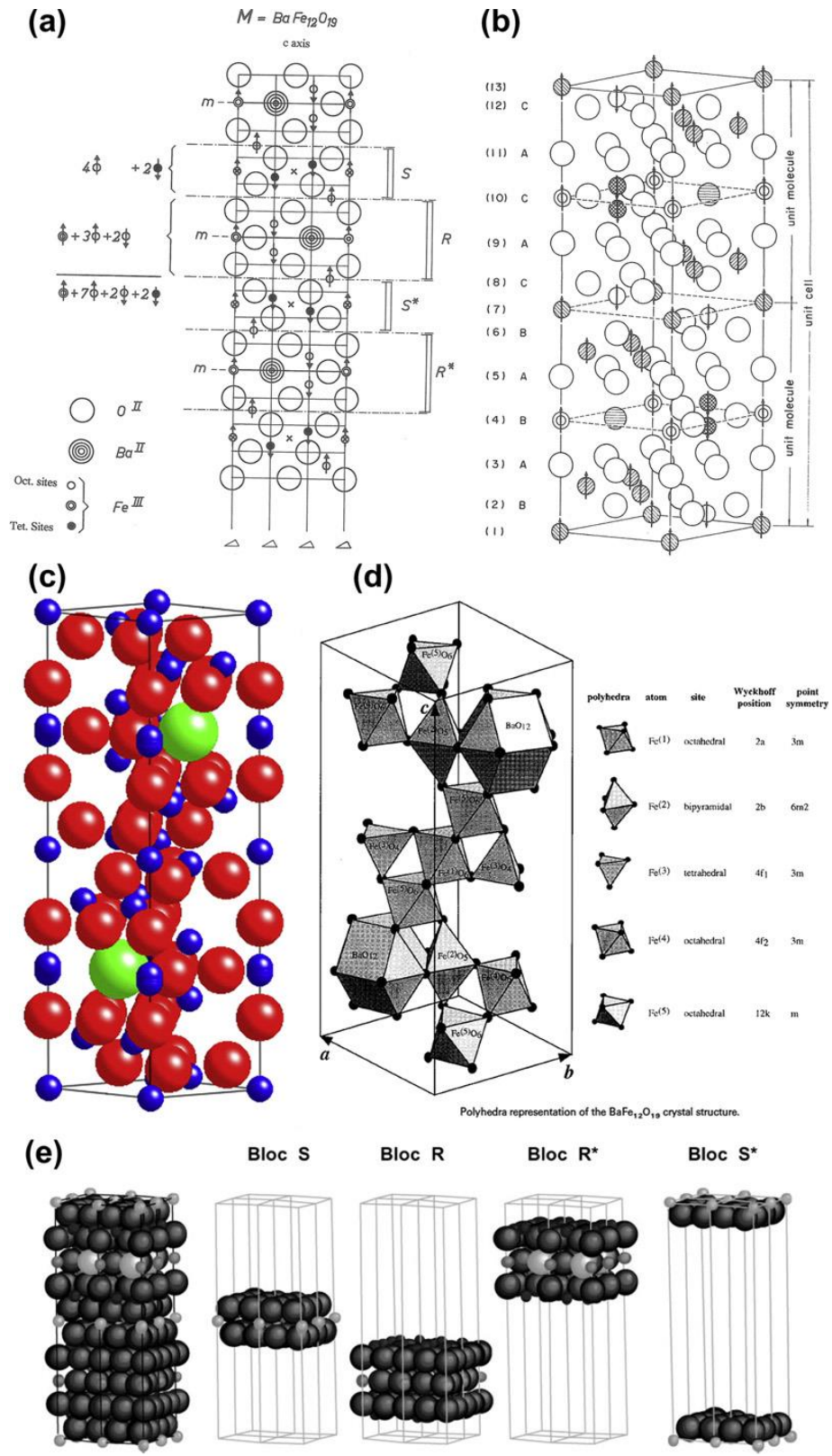


Figure 11. (a) Vue en coupe de la structure de la ferrite M ( $BaFe_{12}O_{19}$ ), (b) et (c) Vues en perspective de la cellule unitaire M, (d) Les polyèdres de la cellule unitaire M, (e) La séquence d'empilement RSR\*S\*.

### 1.5.4 Structure des ferrites type W

L'unité moléculaire de la ferrite W est constituée de deux blocs S et d'un bloc R, ce qui la distingue de la structure M, bien qu'elle présente des similitudes. Dans le cas de la ferrite W, il y a deux blocs S au-dessus et au-dessous du bloc R, mais le bloc R conserve un plan de miroir. Par conséquent, la cellule unitaire est formée de deux unités moléculaires W, donnant la formule  $SSRS^*S^*R^*$ . La longueur de la cellule du  $Fe_2W$  est de 32,84 Å et elle appartient au groupe spatial  $P6_3/mmc$ . La structure de la ferrite W est représentée dans la *figure 12* [40].

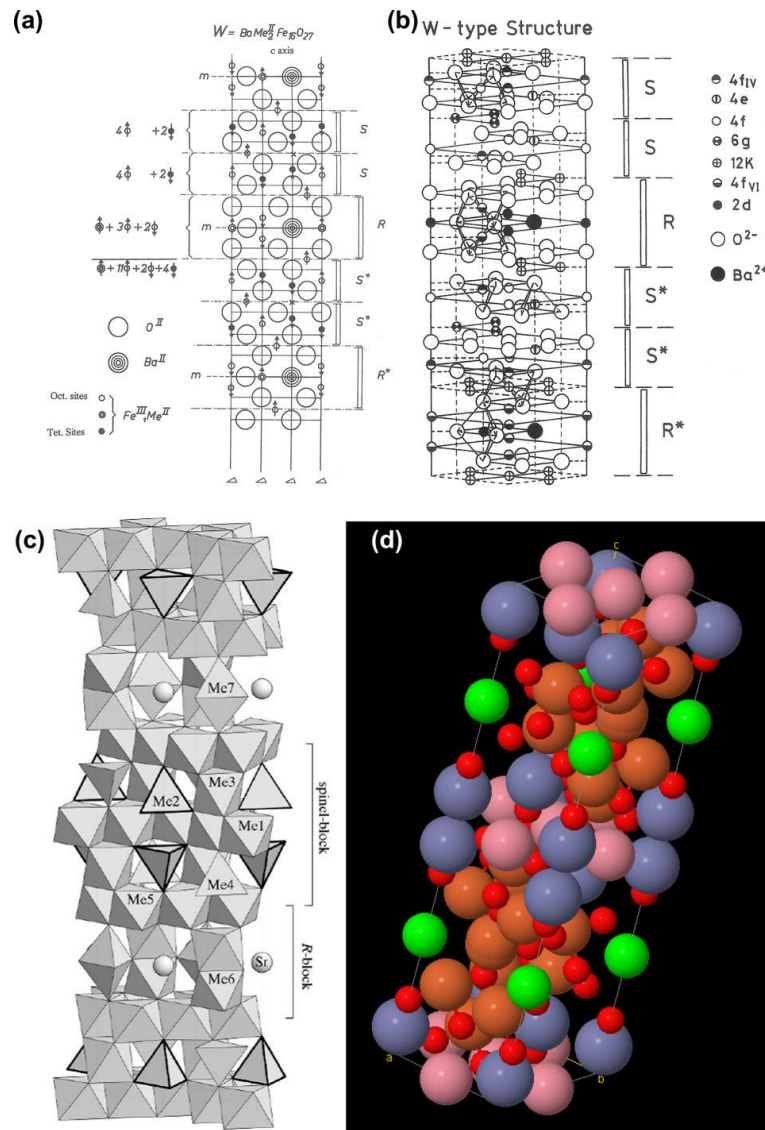


Figure 12. (a) Vue en coupe de la structure de la ferrite W ( $BaMe_2Fe_{16}O_{27}$ ), (b) Vue en perspective de la structure W, (c) polyèdres de la ferrite W (Me1-7 représentent les sept polyèdres différents de  $SrZnCoW$ ), (d) modèle 3-D d'une maille élémentaire de ferrite W.

### 1.5.5 Structure des ferrites type X

La structure X est très similaire à celle de W, car elle est composée d'une unité moléculaire M et d'une unité moléculaire W, comme indiqué dans la *figure 13*. Cela donne une structure SRS\*S\*R\*, où les blocs correspondant à la section W sont tournés de 180° par rapport à ceux de la section M. La cellule unitaire de la structure X est formée de trois unités moléculaires identiques, ce qui conduit à une structure cristalline 3(SRS\*S\*R\*). Les paramètres de la cellule unitaire sont caractérisés par une longueur c de 84,11 Å, et la structure X appartient au groupe spatial R3m [49].

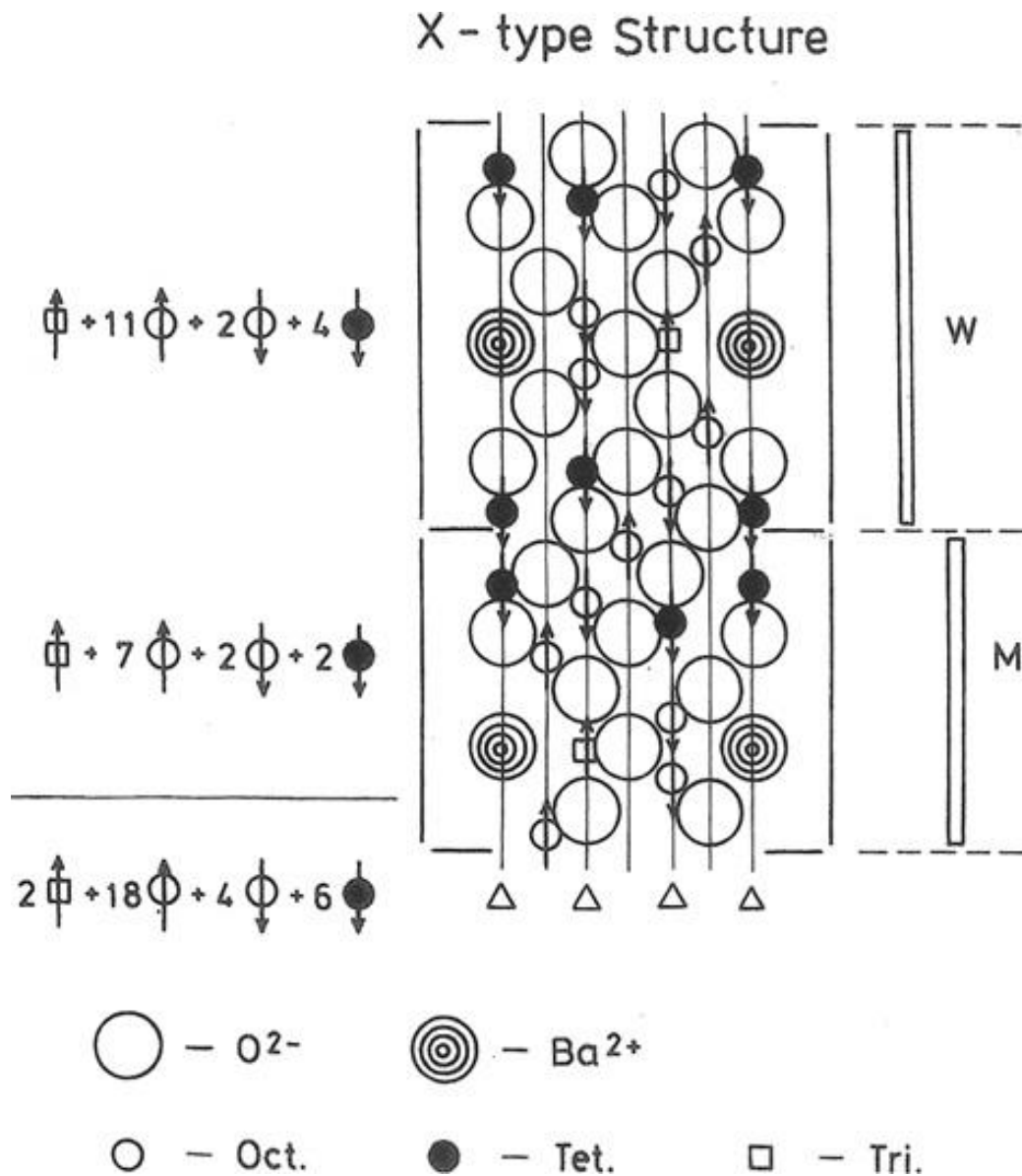


Figure 13. Vue en coupe de la structure de la ferrite X ( $Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46}$ ).



### 1.5.7 Structure des ferrites type Z

L'unité moléculaire de la ferrite Z est formée de l'unité Y combinée à l'unité M, ce qui correspond à ST + SR. Dans le bloc R, il y a un plan miroir et une distance de répétition de 11 couches d'oxygène. Par conséquent, pour construire une cellule unitaire de ferrite Z, deux unités moléculaires sont nécessaires, avec une unité tournée de 180 degrés autour de l'axe c par rapport à l'autre. Cela donne la structure STSRS\*T\*S\*R\*, avec une longueur d'axe c de 52,30 Å. La ferrite Z appartient au groupe spatial P6<sub>3</sub>/mmc [40]. Des vues en perspective de la cellule unitaire sont également fournies dans la *figure 15*.

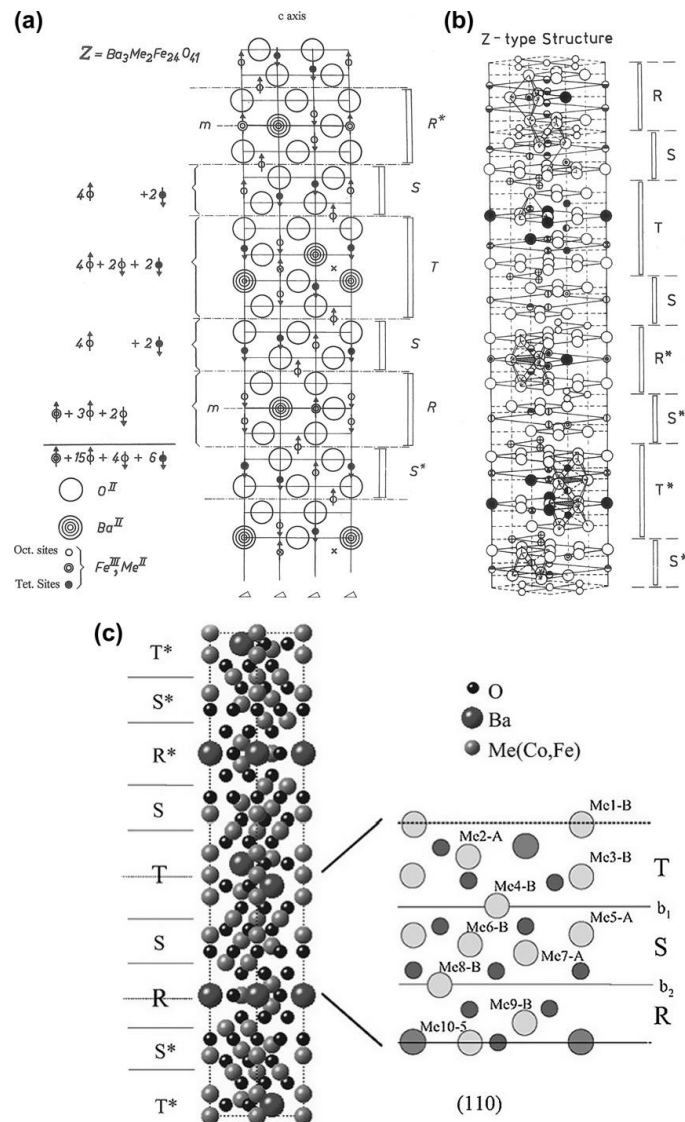


Figure 15. (a) Vue en coupe de la structure de la ferrite Z ( $Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$ ), (b) et (c) Vues en perspective de la structure Z, montrant également les dix positions de Wyckoff pour les cations, Me1-Me10.

### 1.5.8 Structure des ferrites type U

La structure de la ferrite U est formée par la combinaison des unités moléculaires Z + M ou M + Y + M, ce qui donne la structure en blocs SRS\*R\*S\*T (figure 16). Initialement, de manière inhabituelle, la cellule unitaire était constituée d'une seule unité moléculaire, avec une longueur d'axe c de 38,16 Å [54], où les blocs R et S de la section Z étaient tournés de 180° par rapport à la section M. Cependant, de nos jours, il est plus couramment admis que la structure est composée de trois unités moléculaires, avec une longueur d'axe c de 113 Å et une largeur d'axe a de 5,88 Å [56]. Les images HRTEM ont clairement révélé la séquence d'empilement MMY de la ferrite U, ainsi que les défauts d'empilement où la structure cristalline est interrompue par l'incorporation de blocs Y supplémentaires (figure 16) [56]. Les blocs R, S et T répétitifs de la ferrite Sr<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>U sont clairement visibles sur la STEM HAADF de la figure 12. Étant donné que l'ion Sr<sup>2+</sup> est plus petit que l'ion Ba<sup>2+</sup>, les paramètres de réseau de la ferrite Sr<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>U sont a = 5,86 Å et c = 112,3 Å, avec le groupe spatial R3m [57].

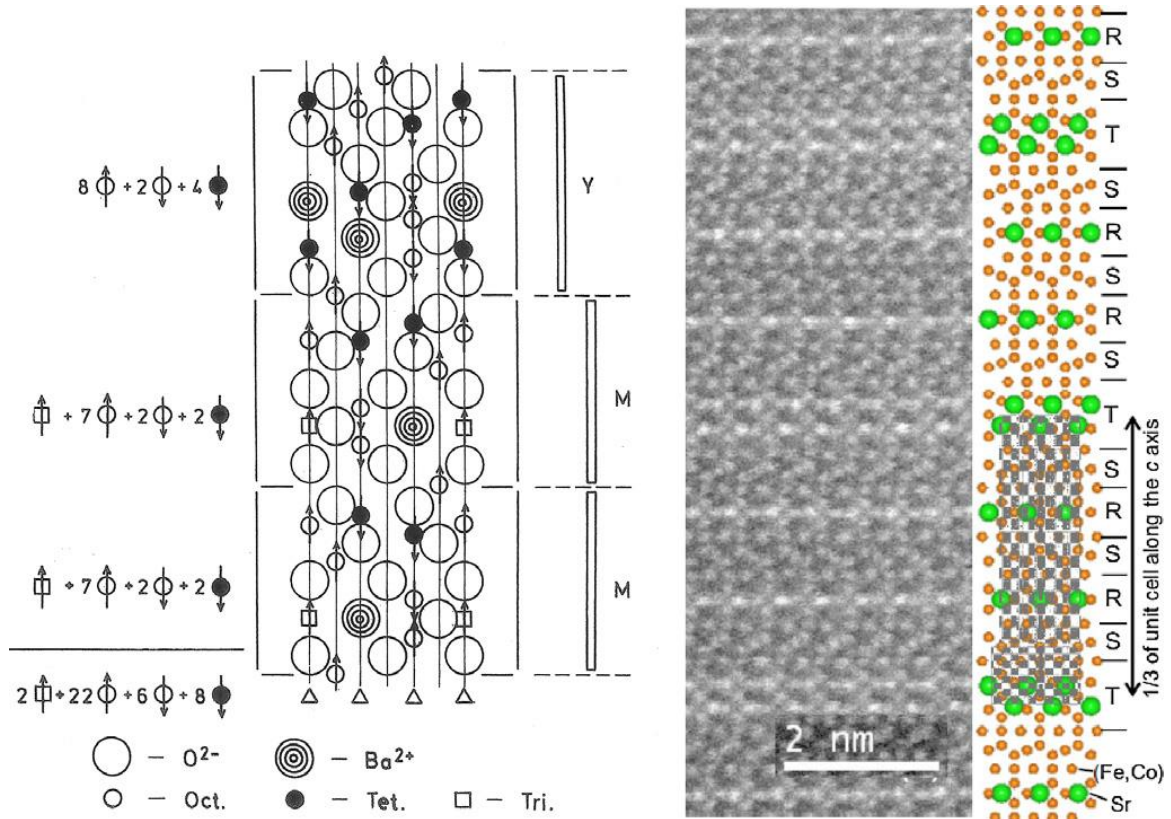


Figure 16. Gauche : coupe transversale de la structure de la ferrite U (Ba<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>Fe<sub>36</sub>O<sub>60</sub>), droite : image TEM à balayage annulaire à champ sombre (HAADF-STEM) de Sr<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>U le long de la direction [110], avec le diagramme de la structure correspondante.

## 1.6 Méthodes de synthèse des ferrites

Récemment, un certain nombre de techniques de synthèse ont été mises au point pour la préparation de nanoparticules de ferrite, mais à ce jour, il n'existe aucune méthode universelle de synthèse des nanoparticules de ferrite et chaque méthode de synthèse présente des avantages et des inconvénients. Ces méthodes de synthèse sont regroupées en deux grandes catégories, à savoir "top-down" et "bottom-up". Au cours de la technique "top-down = descendante", les matériaux sont pulvérisés pour former de minuscules particules, tandis que dans la technique "bottom-up = ascendante", les ions sont combinés chimiquement pour former les particules. Il existe plusieurs méthodes de synthèse pour l'option "ascendante", notamment la co-précipitation, la solvothermale, l'hydrothermale, le sol-gel, la pyrolyse par pulvérisation de flamme, la décomposition thermique, le dépôt de vapeur, les techniques sonochimiques, les techniques assistées par micro-ondes. Les techniques de synthèse "descendantes" sont le broyage mécanique et l'ablation par laser pulsé. Ces techniques de synthèse présentent de nombreux avantages, tels que des rendements plus élevés, un temps de réaction plus court, une meilleure sélectivité, des conditions de réaction plus douces et une réaction propre.

### 1.6.1 Synthèse par Co-précipitation

La synthèse de nanoparticules de ferrite par la méthode de co-précipitation (*figure 17*) est la plus pratique, la plus économique et la plus rapide, elle permet une production de masse élevée et est fréquemment utilisée parmi toutes les autres méthodes afin d'obtenir des particules de taille uniforme. Dans cette méthode, des solutions aqueuses contenant un mélange de métaux de transition divalents et trivalents ont été mélangées. Les sels contenant du Fe(III) sont généralement utilisés comme source d'ions métalliques trivalents et l'expérience est normalement menée en milieu alcalin. En ajustant et en contrôlant le pH de la solution, il est possible de synthétiser des nanoparticules de ferrite de qualité supérieure. Le pH de la solution est généralement ajusté à l'aide d'une solution d'ammonium. La méthode de co-précipitation a été utilisée dans plusieurs études de recherche pour la synthèse de nanoparticules de ferrite spinelle [58]–[62].

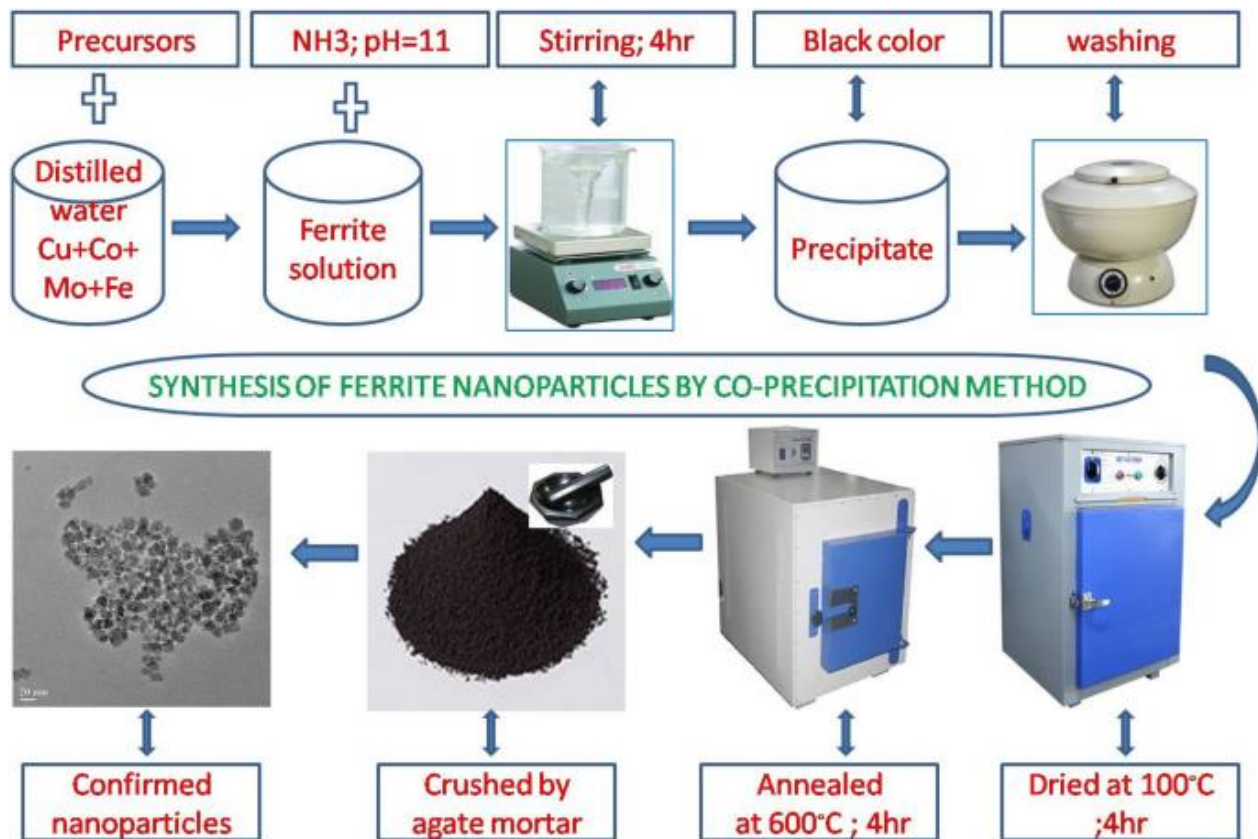


Figure 17. Synthèse de ferrite par la méthode de Co-précipitation.

### 1.6.2 Synthèse hydrothermale

Dans cette méthode de synthèse, les sels solubles contenant des métaux de transition divalents et trivalents sont dissous séparément et mélangés (figure 18). Ensuite, des solvants organiques tels que l'éthylène glycol ou l'éthanol sont ajoutés goutte à goutte dans les mélanges de solutions aqueuses et sous agitation continue afin d'obtenir une solution homogène. La solution est ensuite chauffée sous haute pression dans un autoclave. La méthode hydrothermale est l'une des méthodes les plus prometteuses pour la production à grande échelle de nanoparticules de ferrite. La synthèse de nanoparticules de bonne qualité avec une taille et une distribution de taille contrôlées peut être obtenue en sélectionnant le bon mélange de solvants et en variant les paramètres tels que la pression, la température et le temps de réaction [63]–[66].

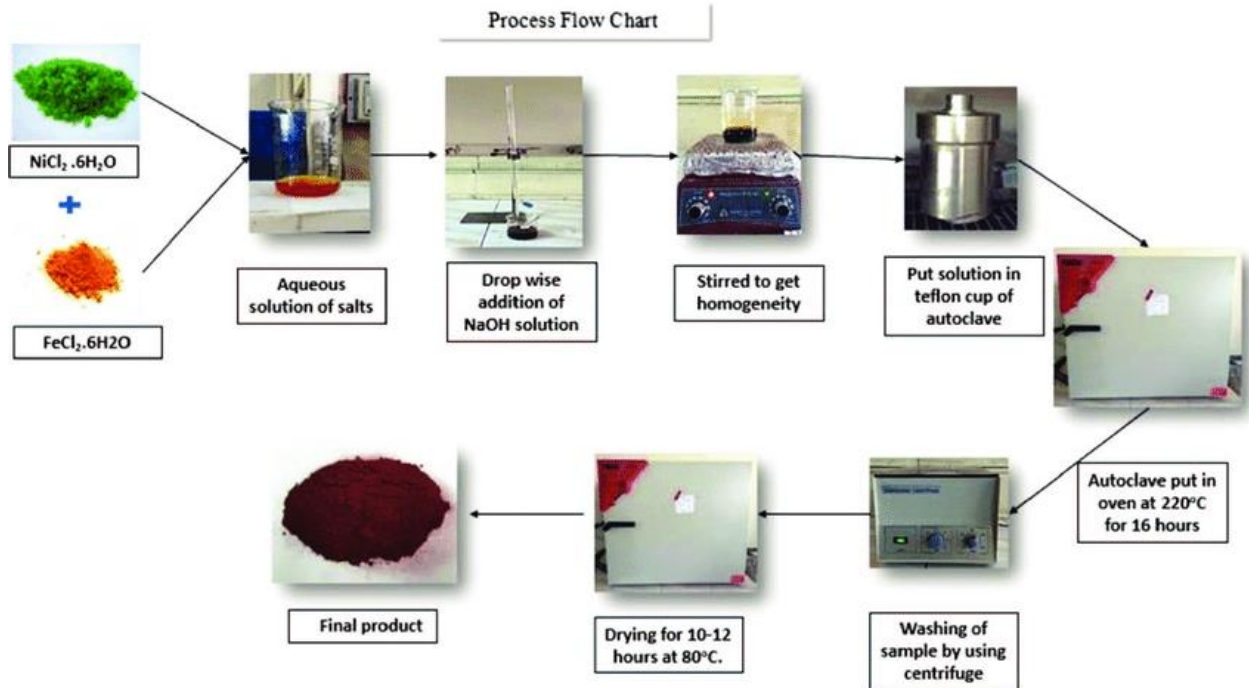


Figure 18. Synthèse de ferrites par voie hydrothermale.

### 1.6.3 Méthode Sol-Gel

La méthode sol-gel (figure 19) est largement utilisée pour la synthèse des nanoparticules de ferrite spinelle, dans laquelle la solution d'alcoxyde de métal subit des réactions d'hydrolyse et de polymérisation par condensation pour former un gel et toutes les impuretés volatiles sont éliminées par le traitement thermique après la réaction de synthèse. Les avantages de cette méthode sont les suivants : elle est peu coûteuse, simple, permet d'obtenir une distribution étroite de la taille des particules et est réalisée à basse température sans nécessiter d'équipement spécial. Cependant, il faut veiller à mieux contrôler les paramètres de réaction tels que la concentration du sol, la vitesse d'agitation et la température de recuit. La principale limitation est le manque de pureté du produit final et donc la nécessité d'un traitement thermique après la synthèse de l'échantillon de ferrite pour atteindre une grande pureté. Néanmoins, le contrôle de la composition, la taille des particules, l'homogénéité et la distribution des particules peuvent être obtenus par la méthode sol-gel [67]–[70].

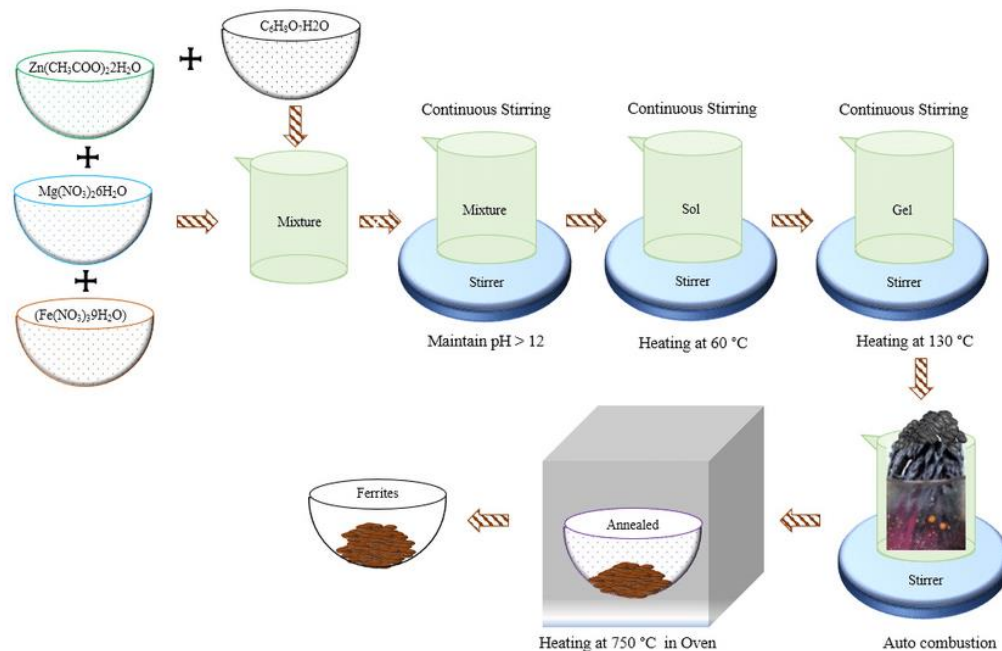


Figure 19. Synthèse de ferrites par la méthode Sol-Gel.

### 1.6.3 Décomposition thermique

La méthode de décomposition thermique est l'une des méthodes les plus simples pour la synthèse de nanoparticules de ferrite. Cette méthode implique la décomposition thermique de précurseurs organométalliques tels que les acétylacétonates et les carbonyles métalliques en présence de solvants organiques et de surfactants pour la synthèse de nanoparticules de ferrite. En fonction du type de matériaux précurseurs, on peut utiliser une température élevée ou basse. La forme et la taille des nanoparticules de ferrite peuvent être contrôlées en ajustant la température.

#### Méthode de microémulsion

Dans la technique de synthèse par microémulsion, On utilise généralement une dispersion isotrope thermodynamiquement stable de deux liquides non miscibles stabilisés par des molécules tensioactives. Par exemple, l'utilisation d'éthers de polyoxyéthylène comme agent de surface non ionique, de n-butanol comme coagent de surface et de n-hexane comme phase huileuse. L'un des principaux avantages de la technique de synthèse par microémulsion est qu'elle offre la possibilité de synthétiser diverses nanoparticules de ferrite en modifiant la nature du surfactant, du cofactant, des conditions de réaction et du rapport huile-eau.

#### **1.6.4 Synthèse par voie électrochimique**

La méthode de synthèse électrochimique des nanoparticules est similaire à la méthode de coprécipitation, la différence entre ces deux méthodes est que les sources d'ions sont dues à la scarification de l'électrode anodique par le processus d'oxydation. Une fois l'électrode (anode) oxydée et libérée dans la solution de surfactant, les ions interagissent entre l'interface électrode-électrolyte et forment les nanoparticules de ferrite correspondantes. La grande pureté du produit et le contrôle de la taille des particules sont les avantages de la méthode électrochimique par rapport aux autres méthodes de synthèse. La pureté de l'échantillon et la taille des particules sont obtenues en optimisant la distance entre les électrodes ou en contrôlant le courant. En particulier, dans une solution aqueuse, la densité du courant et la distance entre les électrodes influencent considérablement la cristallinité et la taille des particules. La cristallinité des particules synthétisées pourrait être améliorée en réduisant la distance entre les électrodes. Ainsi, en augmentant le courant ou en diminuant la distance entre les électrodes, la taille des particules tend à augmenter. Cependant, des facteurs tels que le pH, la densité du courant, la concentration de l'électrolyte, la distance entre les électrodes doivent être correctement calculés et le choix des électrodes doit être calculé afin d'obtenir la qualité requise des nanoparticules de ferrite destinées à être synthétisées.

#### **1.6.5 Synthèse par voie mécanique**

Le broyage mécanique est une méthode typique pour la préparation de nanoparticules de ferrites à l'aide d'un agitateur à haute énergie, de broyeurs à tambour ou de billes. Cette méthode est un exemple d'approche "descendante" pour la synthèse de nanoparticules de ferrite. Le principal avantage de la méthode de broyage mécanique est qu'elle offre la possibilité d'augmenter les quantités de matériaux pour diverses applications, tandis que son principal inconvénient est la contamination des nanoparticules pendant le broyage. Cette méthode de synthèse est utilisée de manière significative pour obtenir des nanoferrites avec des particules de taille 35nm à 85 nm.

### **1.7 Applications des matériaux ferrites**

En raison de leur coût abordable, les aimants en ferrite sont largement utilisés dans divers domaines, offrant une gamme étendue d'applications, allant des outils de maintien magnétique aux moteurs et générateurs. Ils ont progressivement remplacé d'autres matériaux magnétiques dans les systèmes existants, qu'ils nécessitent ou non des modifications. Les ferrites sont particulièrement prisées dans les applications statiques où des champs de démagnétisation faibles sont impliqués.

Par exemple, ils sont utilisés pour remplacer les aimants à noyau central métallique coûteux dans les systèmes de haut-parleurs, ce qui permet des économies significatives. De plus, leur haute coercivité ( $H_c$ ) a ouvert la voie à de nouveaux développements, notamment dans les applications dynamiques où des champs de démagnétisation périodiques élevés sont présents. Les ferrites se démarquent parmi les matériaux magnétiques les plus couramment utilisés, comprenant des métaux ferromagnétiques, des alliages et des céramiques ferrimagnétiques. Parmi eux, les ferrites hexagonales sont particulièrement répandues et polyvalentes, illustrant leur utilisation dans de multiples domaines.

Outre leur utilisation comme aimants permanents, les ferrites ont également des applications dans d'autres domaines tels que les micro-ondes, les mémoires à bulles magnétiques, l'enregistrement sur bande magnétique et la magnéto-optique. Les ferrites de type M sont particulièrement intéressantes pour les dispositifs à micro-ondes tels que les isolateurs, les filtres et les circulateurs. À des fréquences inférieures à 20 GHz, ces dispositifs utilisent généralement du grenat ou de la ferrite de spinelle en combinaison avec des aimants de polarisation. Cependant, à des fréquences élevées, le champ de polarisation requis devient difficile à atteindre ( $>570$  kA/m). Les ferrites de type M sont alors privilégiées en raison de leur champ anisotrope élevé, qui agit comme un champ de polarisation intégré, permettant une résonance à une fréquence d'environ 50 GHz dans un champ magnétique plus faible. Pour une couverture de fréquence plus large, différentes substitutions peuvent être réalisées en modifiant le champ magnétique appliqué.

### **1.7.1 Utilisation dans les appareils électriques et à micro-ondes**

La demande croissante de dispositifs de traitement des signaux dans divers domaines tels que les communications mobiles, les radars de détection, les satellites GPS, les communications sans fil, la défense, l'aérospatiale et l'automobile a connu une croissance exponentielle dans le monde d'aujourd'hui. De plus, les fréquences de fonctionnement passent progressivement des micro-ondes aux ondes millimétriques. Dans ce contexte, les ferrites dures jouent également un rôle essentiel dans ce domaine, en fonction des applications spécifiques.

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

combiner les avantages des ferrites, tels que leurs propriétés magnétiques uniques, avec les capacités de traitement et de contrôle des semi-conducteurs. Elle offre ainsi des performances améliorées et une meilleure efficacité des dispositifs à micro-ondes, répondant aux exigences croissantes des applications modernes.

Dans l'ensemble, les ferrites dures continuent de jouer un rôle clé dans le domaine des dispositifs de traitement des signaux, en contribuant à l'amélioration des performances des systèmes de communication et à l'évolution des technologies des micro-ondes vers les ondes millimétriques.

### **1.7.2 Dépollution et décontamination par photocatalyse**

L'avènement de l'industrialisation et du progrès technologique a engendré une série de problèmes, et la question cruciale du traitement des eaux usées doit être abordée à l'échelle mondiale. Les eaux usées présentent souvent une contamination par des colorants hautement toxiques, représentant une menace pour la santé humaine, les écosystèmes et l'environnement dans son ensemble. Le rejet excessif de déchets colorés dangereux, tels que l'orange de méthyle (MO), le bleu de méthyle et la rhodamine B (RhB), dans les sols et les réservoirs d'eau constitue un risque environnemental majeur. Chaque année, des millions de tonnes de teintures sont produites, dont une proportion significative est directement déversée dans l'environnement au cours du processus de teinture. Cette pollution industrielle des colorants a des répercussions graves sur l'air, le sol, l'eau, les animaux, les plantes, les êtres humains et les autres organismes vivants. Les colorants présents dans les eaux usées peuvent entraîner de graves maladies, notamment le cancer, des lésions de l'ADN, la sclérose et des maladies cardiaques. Par conséquent, il est impératif de trouver des solutions efficaces pour dégrader les colorants contenus dans les eaux usées.

Différentes méthodes sont utilisées pour la dégradation des colorants, telles que l'adsorption, l'osmose inverse, la filtration et la photocatalyse. La photocatalyse, qui est préférée à l'adsorption, repose sur l'utilisation de photocatalyseurs capables d'oxyder les colorants en générant des radicaux hydroxyles sous l'effet de l'énergie solaire absorbée. Ainsi, la photocatalyse permet de dégrader efficacement les colorants, ainsi que les produits pharmaceutiques et les pesticides hautement stables et non biodégradables, contrairement aux méthodes conventionnelles. Cette approche de la photocatalyse hétérogène fait appel à l'utilisation de nanoparticules semi-conductrices capables d'absorber les photons de la lumière incidente, induisant ainsi des réactions

d'oxydation-réduction pour dégrader efficacement les polluants. De nombreux types de photocatalyseurs ont été synthétisés pour améliorer l'efficacité de la dégradation des colorants. Parmi les matériaux couramment utilisés comme photocatalyseurs, on trouve les oxydes métalliques semi-conducteurs, les sulfures métalliques semi-conducteurs, les hétérostructures et les matériaux semi-conducteurs magnétiques (tableau 7).

Un exemple de matériau magnétique pouvant également jouer un rôle de photocatalyseur est l'hexaferrite. Bien que les hexaferrites monophasés de type M présentent souvent une activité photocatalytique inférieure à celle des matériaux photocatalytiques connus, ils possèdent la particularité d'absorber un large spectre de lumière visible, ce qui suscite un intérêt pour leur activité dans cette région du spectre électromagnétique, comme en témoigne le tableau 7.

Ainsi, il est crucial de s'attaquer aux problèmes environnementaux liés au traitement des eaux usées contaminées par des colorants toxiques. Les méthodes de dégradation, telles que la photocatalyse, offrent des perspectives prometteuses pour éliminer efficacement ces polluants, tandis que des recherches continues sont menées pour améliorer l'activité des photocatalyseurs, y compris les ferrites, dans le domaine de la dégradation des colorants.

### **1.7.3 Aimants permanents**

Le néodyme est une source majeure utilisée dans la fabrication d'aimants permanents, mais sa disponibilité limitée et la dépendance à une source de production relativement unique ont entraîné une augmentation de 500 % de son coût récemment, avec une tendance à la hausse continue. Face à ces défis, les ferrites dures ont émergé sur le marché comme une alternative. Bien que les aimants permanents en ferrite hexagonale ne possèdent pas les mêmes performances que ceux en néodyme, ils présentent l'avantage d'être moins coûteux et plus faciles à fabriquer. Ainsi, ils sont utilisés dans diverses applications telles que celles illustrées dans la figure.

Ces dernières années, les ferrites dures ont connu une forte progression sur le marché mondial des alliages, avec une production atteignant 80 000 tonnes. Les ferrites de type M sont couramment utilisées dans des domaines tels que les haut-parleurs, les éoliennes, les essuie-glaces et d'autres petits moteurs électriques. Alors que la rareté et le coût croissant des aimants au néodyme posent des problèmes, les ferrites dures deviennent des alternatives économiquement attrayantes pour ces applications, malgré leurs propriétés légèrement inférieures, notamment dans le contexte des petites éoliennes.

### **1.7.4 Enregistrement et stockage des données**

Pour assurer le stockage des données, il est nécessaire de disposer d'un matériau présentant une rémanence élevée. Dans les systèmes numériques, chaque bit est enregistré sous la forme d'un 0 ou d'un 1. Cependant, pour les mémoires à faible capacité de réenregistrement, il est préférable d'avoir une faible coercivité et une magnétisation de saturation élevée. C'est là que les hexaferrites, particulièrement populaires, entrent en jeu pour les mémoires magnétiques à haute densité. Ces ferrites sont chimiquement stables et mécaniquement solides, offrant des valeurs élevées de magnétisation à saturation. On les appelle également ferrites orientées.

Les ferrites orientées sont couramment utilisées dans les enregistrements longitudinaux et perpendiculaires, où l'anisotropie magnétique du matériau est alignée de manière spécifique. Dans le cas de l'enregistrement longitudinal, le support magnétique est généralement constitué de particules aciculaires de taille de domaine unique. En revanche, pour l'enregistrement perpendiculaire, le support est un film mince polycristallin dont les grains sont alignés parallèlement au mouvement du disque.

Ainsi, les ferrites orientées jouent un rôle essentiel dans le stockage des données, grâce à leur combinaison de faible coercivité et de magnétisation de saturation élevée. Elles sont largement utilisées dans les mémoires magnétiques à haute densité, permettant une capacité de stockage accrue.

Tableau 7. Quelques exemples de photocatalyseurs hexaferrites.

Photocatalyseur	Polluants	Conditions expérimentales	Efficacité	Réf.
BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	MG	Soleil du Pakistan ; 882-890 W.m <sup>-2</sup> ; 0,05 g.L <sup>-1</sup> ; 10 ppm ; 60 min	37 %	[71]
BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> dopé au Nb et au Cu			93 %	
BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	RXD	250 W Hg lampe (λ <sub>max</sub> 254 nm); 300 W Hal. Lampe (350–1100 nm); pH 3– 10; 0.2–1.4 g.L <sup>-1</sup> ; 40 ppm; 240 min	100% (Hg lampe); 90% (Hal. lampe)	[72]
SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	MB	0 W UV light; 50 ppm; 120 min	46%	[73]
CdFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	MO, MB, MV	400 W UV light; 1 g.L <sup>-1</sup> ; 5 ppm; 70 min	19%. MO; 0%. MB; 0%. MV	[74]
CdFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> /CdTiO <sub>3</sub>			70%. MO; 61%. MB; 55%. MV	
Ba <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> Fe <sub>12-y</sub> Cr <sub>y</sub> O <sub>19</sub> (x = 0–0.7; y = 0–0.6)	CV	(881–892 W.m <sup>-2</sup> sunlight); 1 g.L <sup>-1</sup> ; 10 ppm; 60 min	~65.5%	[75]
BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> /TiO <sub>2</sub> (10–30% TiO <sub>2</sub> )	Procion Red MX-5B	4 × 8 W UV bulbs (λ <sub>max</sub> 365 nm); 0.2 g.L <sup>-1</sup> (with respect to TiO <sub>2</sub> ); 10 ppm; 300 min	75% deg. (BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> ); 96% deg. (BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> /30%TiO <sub>2</sub> )	[76]
BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> /TiO <sub>2</sub>			60% deg. (BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> /30%TiO <sub>2</sub> après un traitement thermique de 500 °C traitement thermique) ; 70 % de deg. (BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> /30% TiO <sub>2</sub> sans traitement thermique) ;	[77]
SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> /TiO <sub>2</sub>	MB	UV light (λ <sub>max</sub> 254 nm) or vis light (λ > 420 nm); pH 7; 2 g.L <sup>-1</sup> ; 10 ppm; 300 min	95% deg. (UV) and 99% deg. (vis) for SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> /80% TiO <sub>2</sub>	[78]

MB: Bleu de méthylène, RXD: hexogène, MO: Orange de méthyle, MV: Violet de méthyle, CV : Crystal Violet.

### **1.7.5 Applications des nanoparticules de ferrites à base de Cobalt dans le domaine biomédical**

Les applications biomédicales bénéficient grandement des nanoparticules magnétiques, et parmi elles, les nanoparticules d'oxyde de fer ont été particulièrement étudiées au cours de la dernière décennie en raison de leur composition élémentaire qui les rend à la fois biocompatibles et biodégradables. Cependant, il y a eu récemment un intérêt croissant pour d'autres nanomatériaux magnétiques, tels que les ferrites spinelles, qui offrent des propriétés magnétiques améliorées telles que la coercivité et l'anisotropie, tout en préservant les avantages inhérents aux nanoparticules d'oxyde de fer. Ces avancées visent à optimiser l'utilisation des nanoparticules magnétiques dans des applications biomédicales diverses.

Parmi les différents types de ferrites spinelles, les nanoparticules de ferrite de cobalt ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) sont parmi les plus étudiées dans le domaine. Elles présentent des caractéristiques magnétiques remarquables et sont explorées pour leur potentiel dans des domaines tels que l'imagerie médicale, la thérapie ciblée, la délivrance de médicaments et la bio-ingénierie. Les nanoparticules de ferrite de cobalt offrent une stabilité magnétique élevée et une réactivité chimique adaptée à l'environnement biologique, ce qui en fait des candidats prometteurs pour des applications biomédicales avancées.

Les ferrites spinelles sont généralement des matériaux magnétiques doux, mais le  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  présente des caractéristiques uniques qui le rendent particulièrement intéressant dans le domaine biomédical. Il se distingue par sa forte anisotropie magnéto-cristalline, sa coercivité élevée à température ambiante et son excellente aimantation à saturation (80 emu/g). De plus, pour les nanoparticules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  de taille inférieure à 10 nm, on observe un comportement superparamagnétique qui augmente avec la réduction de la taille des particules.

Le dopage des ferrites de cobalt avec du zinc, du manganèse ou du nickel, ainsi que la distribution cationique dans la structure cristalline, et les méthodes de synthèse influencent les propriétés magnétiques des nanoparticules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , telles que l'efficacité hyperthermique et l'aimantation à saturation. De plus, les nanoparticules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  présentent des propriétés physico-chimiques et une dureté mécanique qui leur confèrent une stabilité et une colloïdalité améliorées dans des conditions physiologiques. Contrairement au  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , les ferrites spinelles évitent les interactions indésirables avec l'hémoglobine dues à la présence d'atomes de fer, ce qui leur permet de pénétrer plus efficacement dans les tissus et d'être plus compatibles avec le sang.

Ces caractéristiques magnétiques ajustables et les propriétés matérielles impressionnantes des nanoparticules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  les distinguent des autres matériaux magnétiques tels que les oxydes de fer ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) dans le domaine de la nanotechnologie biomédicale [79]. De nombreuses équipes de recherche ont exploré l'utilisation des nanoparticules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  en bio-ingénierie et en biotechnologie, et des résultats prometteurs ont été rapportés dans des domaines tels que la nanodétection, la bioséparation et la purification, l'administration ciblée de médicaments, l'imagerie par résonance magnétique (IRM) et l'hyperthermie magnétique. Cependant, les revues scientifiques traitant des aspects actuels des nanoparticules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et de leurs perspectives futures dans le domaine biomédical sont encore limitées [80].

En résumé, les nanoparticules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  offrent une gamme étendue de propriétés et d'applications prometteuses dans le domaine biomédical. Leur utilisation permet de développer des technologies biotechnologiques avancées, ouvrant la voie à de nouvelles opportunités dans le diagnostic, le traitement et la compréhension des maladies.

#### **1.7.5.1 Biocapteurs**

Les applications de biodétection utilisant des nanoparticules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ont suscité un intérêt considérable en raison de leur capacité à s'orienter en réponse à un champ magnétique externe. Ces nanoparticules peuvent être dispersées dans la solution contenant les analytes ciblés ou immobilisées sur la surface d'un transducteur pour une détection ultérieure. Généralement, les nanoparticules sont fonctionnalisées avec des molécules ciblées telles que des anticorps qui interagissent avec les analytes, et le transducteur génère un signal détectable.

Les recherches sont particulièrement actives dans le domaine des biocapteurs pour la détection hautement sensible de l'antigène carcinoembryonnaire (CEA), dans le but de faciliter un diagnostic précoce et plus fiable du cancer. Le CEA est une glycoprotéine surexprimée dans le cancer colorectal et est couramment utilisée comme marqueur pour surveiller les patients atteints de cette maladie. Une étude réalisée par Chen et al. [81] a développé un immunocapteur basé sur une microbalance à cristal de quartz, utilisant des nanoparticules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@SiO_2$  immobilisées à la surface, conjuguées à des anticorps anti-CEA pour la détection piézoélectrique de l'antigène CEA. Avec un temps d'incubation de 25 minutes, l'immunocapteur a montré une limite de détection de 0,5 ng/ml, un rapport signal-bruit de 3 et une large gamme linéaire de détection (2,5-55 ng/ml).

Un autre exemple concerne la détection du peptide natriurétique N-terminal pro-cerveau (NT-proBNP), un indicateur diagnostique et pronostique de l'insuffisance cardiaque. Une équipe de recherche dirigée par He et al. [82] a développé un nouveau type d'immunocapteur basé sur un sandwich, utilisant des nanoparticules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  fonctionnalisées à l'or ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Au$  NPs) conjuguées à des anticorps pour la détection du NT-proBNP. Cet immunocapteur a montré une large gamme de détection (de 1 fg/ml à 1 ng/ml) et une sensibilité élevée (limite de détection de 0,75 fg/ml), ainsi qu'une bonne reproductibilité (*figure 20*).

Ces exemples démontrent les possibilités prometteuses des nanoparticules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  dans le domaine de la biodétection, en offrant des performances de détection sensibles et spécifiques pour des biomarqueurs importants tels que le CEA et le NT-proBNP. Ces avancées contribuent à la mise au point de nouvelles technologies de diagnostic et de surveillance médicale.

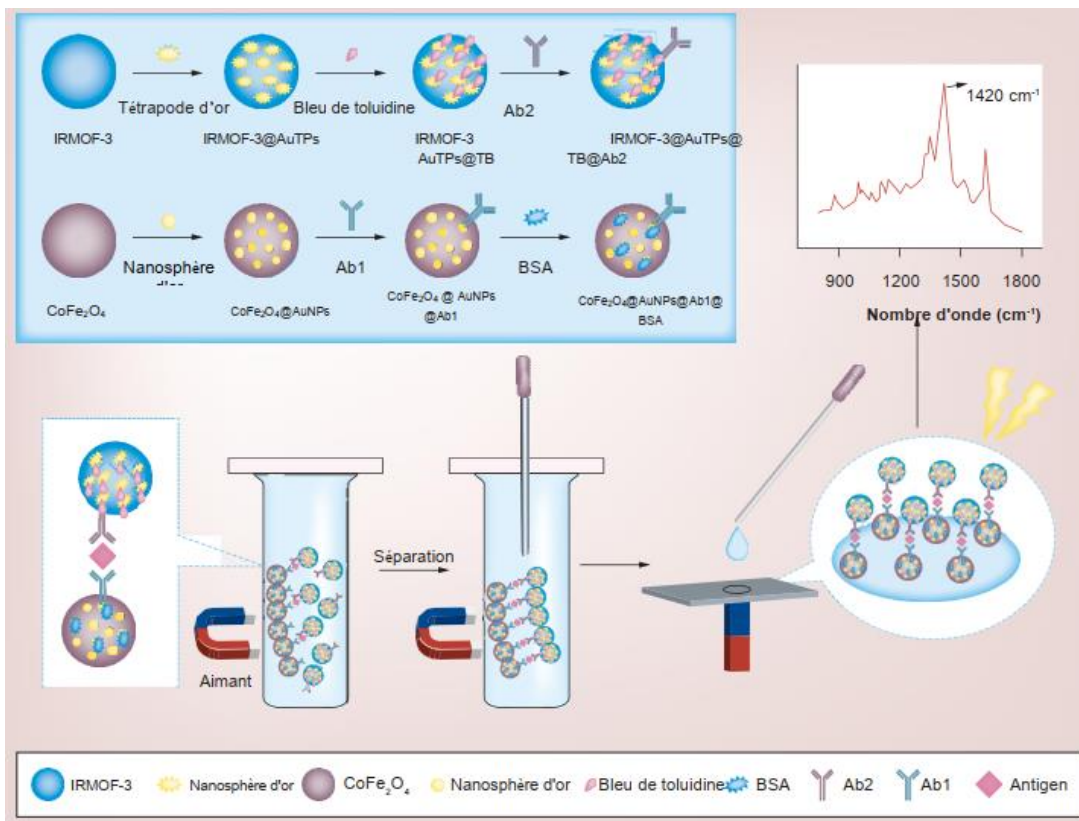


Figure 20. . Principe d'un biocapteur.

### 1.7.5.2 Imagerie par résonance magnétique (IRM)

L'imagerie par résonance magnétique (IRM) se distingue parmi les techniques d'imagerie médicale les plus captivantes, car elle offre la possibilité d'acquérir des renseignements à la fois

sur la structure et le fonctionnement du corps, tout en évitant l'usage de rayonnements ionisants. Parallèlement, les agents de contraste utilisés en IRM, qu'ils soient paramagnétiques (tels que les chélates de gadolinium) ou superparamagnétiques (comme les nanomatériaux à base d'oxyde de fer), ont connu des avancées significatives. Ces agents de contraste agissent en créant des champs magnétiques locaux, ce qui modifie les temps de relaxation des protons environnants et accroît la sensibilité de détection pour localiser précisément une cible.

Lorsqu'on injecte par voie intraveineuse des nanomatériaux à base d'oxyde de fer dans l'organisme, ils sont rapidement captés par les macrophages, les cellules responsables de l'élimination des agents pathogènes, des substances étrangères et des déchets présents dans le corps. Ainsi, les nanomatériaux ciblent spécifiquement ces cellules phagocytaires et permettent leur identification par IRM. Puisque les macrophages interviennent dans de nombreuses pathologies associées à une réaction inflammatoire, leur détection par IRM peut servir au diagnostic de ces affections et à l'évaluation de divers traitements. Parmi ces pathologies figurent, par exemple, les maladies cardiovasculaires telles que l'athérosclérose, ainsi que les épisodes inflammatoires consécutifs à un rejet de greffe ou à un accident vasculaire cérébral. Certains de ces agents de contraste IRM sous forme de nanomatériaux à base d'oxyde de fer sont déjà employés dans la pratique clinique chez l'homme, tandis que d'autres sont en cours d'évaluation.

Récemment, une équipe de chercheurs dirigée par Zhang et al. [83] a réalisé la synthèse de nanoparticules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{MnFe}_2\text{O}_4$  enrobées de poly(isobutylène-anhydride maléique) pour une utilisation combinée en imagerie par résonance magnétique (IRM) et en marquage fluorescent. Les tests ont été effectués *in vitro* en utilisant la lignée cellulaire gastrique humaine MGC-803, ainsi qu'*in vivo* sur des souris femelles BALB/c porteuses de tumeurs MGC-803. Les résultats obtenus ont démontré une fluorescence jaune vive dans les cellules, ce qui témoigne d'un marquage fluorescent réussi après une incubation de 6 heures. Au fil du temps, les nanoparticules ont réduit l'intensité du signal en IRM au niveau de la tumeur, atteignant la valeur T2 la plus basse 12 heures après l'injection. Ces observations indiquent que les nanoparticules pourraient être utilisées pour une double application, à savoir le marquage fluorescent et l'imagerie de contraste en IRM pondérée en T2. Divers groupes de recherche ont également obtenu des résultats prometteurs en termes d'imagerie par résonance magnétique à contraste élevé et d'imagerie multimodale, soutenant ainsi la recherche dans le domaine de l'imagerie multimodale et des théranostiques grâce à

l'utilisation des nanoparticules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  pour développer un nano-agent théranostique multifonctionnel ciblé (figure 21).

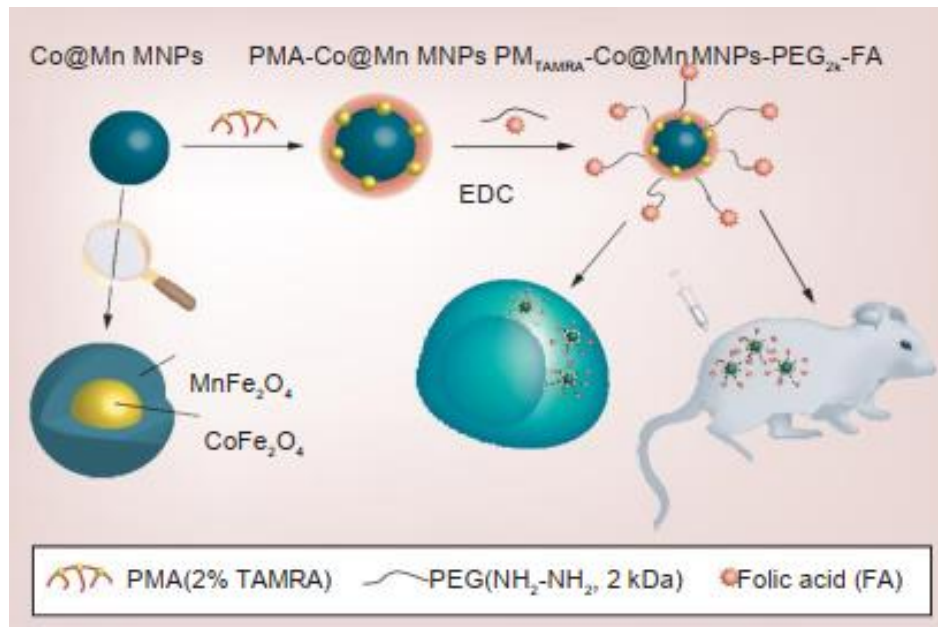


Figure 21. Principe du suivi par l'imagerie par résonance magnétique.

### 1.7.5.3 Hyperthermie

Les avancées récentes en nanotechnologie suscitent de grands espoirs quant à l'émergence de nouvelles approches de traitement du cancer, qui seraient à la fois plus efficaces, mieux ciblées et dépourvues d'effets secondaires indésirables. En effet, les nanomatériaux magnétiques, constitués d'un noyau en fer dur, ont été spécialement développés pour se lier sélectivement aux tumeurs, en particulier aux zones résistantes à la radiothérapie. Leurs caractéristiques magnétiques sont d'une grande utilité, leur conférant des propriétés supplémentaires par rapport aux nanomatériaux biodégradables classiques à base de silice. Ainsi, leur utilisation offre une double approche thérapeutique.

L'hyperthermie magnétique (MHT) consiste en l'administration de nanomatériaux suivie de l'application d'un champ de radiofréquence externe spécifiquement sur les nanomatériaux ciblant la tumeur. L'application du champ de radiofréquence élève la température des nanomatériaux, ce qui a pour effet d'augmenter également la température des cellules contenant ces nanomatériaux. Cette élévation de température induit la mort cellulaire par thermoablation. La thermoablation est actuellement la principale application biomédicale étudiée dans le cadre de l'utilisation des nanomatériaux à base de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Cette prédominance s'explique principalement par l'anisotropie

magnétique élevée des nanomatériaux à base de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , permettant ainsi un chauffage plus efficace à des dimensions extrêmement réduites par rapport aux autres nanomatériaux (*figure 22*) [84]. Il est important de prendre en compte certains paramètres magnétiques essentiels qui influencent grandement l'efficacité du chauffage. Le taux d'absorption spécifique (SAR) ou la puissance de perte spécifique, qui mesure la quantité d'énergie dissipée par unité de masse et de temps des nanomatériaux, donne une indication de l'augmentation de température induite par le champ appliqué, reflétant ainsi l'efficacité hyperthermique des nanomatériaux.

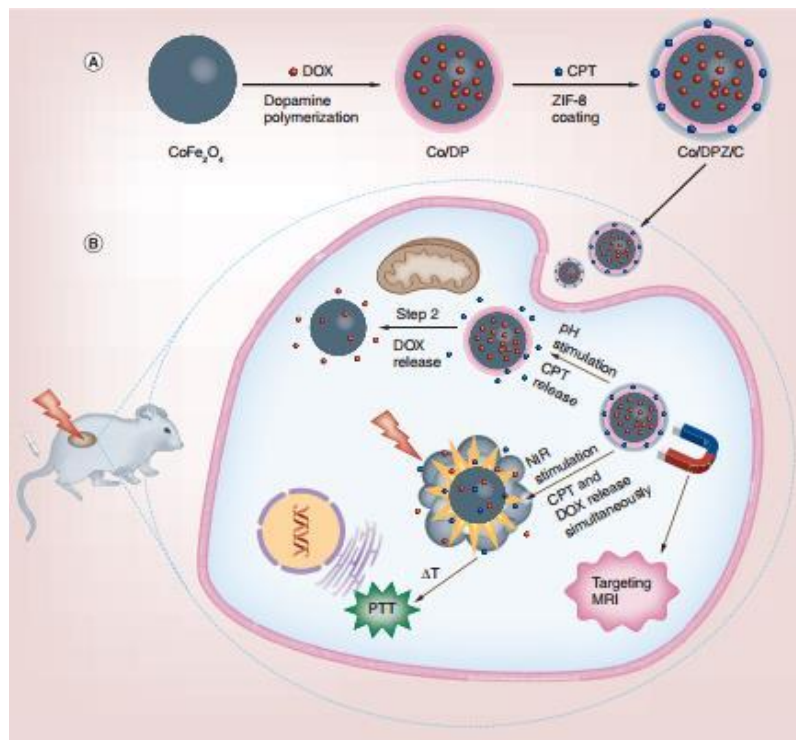


Figure 22. Principe d'Hyperthermie.

#### 1.7.5.4 Toxicité des nanoparticules de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Dans le domaine des applications médicales telles que le traitement du cancer, l'administration de médicaments et l'imagerie biomédicale, l'efficacité, la fonctionnalité et la sécurité des nanomatériaux jouent un rôle crucial. Il est essentiel de prendre en compte des aspects tels que l'absorption cellulaire, la cytotoxicité, la biodégradation, l'adsorption, la distribution, le métabolisme et l'élimination. Les préoccupations relatives à la toxicité des nanomatériaux de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , avec des concentrations variables de cobalt, ont fait l'objet de recherches approfondies. Il est intéressant de noter que des niveaux plus élevés de cobalt ont été associés à une diminution de la viabilité et de la capacité de prolifération cellulaire, ainsi qu'à une accumulation et à une mort

cellulaire, laissant supposer que les ions cobalt peuvent présenter des effets toxiques dans l'organisme. Par conséquent, l'absorption et l'accumulation cellulaires des nanomatériaux de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ainsi que leur effet sur la viabilité cellulaire ont été étudiées sur des cellules de fibroblastes de souris Balb/3T3, révélant une réduction des cellules viables à des concentrations supérieures à  $500 \mu\text{M}$  [85]. Dans une autre étude menée par Abudayyak et al.[86], la cytotoxicité des nanomatériaux de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a été évaluée sur quatre types de cellules différents : les cellules hépatiques (HepG2), les cellules du côlon (Caco-2), les cellules pulmonaires (A549) et les cellules neuronales (SH-SY5Y). Les résultats ont montré une cytotoxicité dépendante de la concentration ainsi qu'une réponse spécifique selon le type cellulaire aux nanomatériaux. Ces recherches soulignent que la toxicité des nanomatériaux de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  dépend fortement de la concentration, du type cellulaire et de la voie d'administration, et que l'administration de ces nanomatériaux doit être soigneusement planifiée pour éviter tout effet indésirable.

Pour améliorer la biocompatibilité des nanomatériaux de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , de nombreuses stratégies de modification chimique de surface sont en cours de développement. Parmi celles-ci, on peut citer la fonctionnalisation avec des amines telles que l'aminopropyl (triéthoxysilane) ou l'éthanolamine, le revêtement de surface avec différents nanomatériaux biocompatibles tels que la ferrite de cobalt revêtue de citrate, la silice mésoporeuse, ainsi que l'utilisation de polymères tels que l'alginate, le poly(alcool vinylique), le poly(acide acrylique) et le poly(éthanolimine), entre autres. Des recherches approfondies sont nécessaires pour étudier l'impact du dopage, de la structure et de la composition chimique des nanomatériaux de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sur les réponses cellulaires et tissulaires, ainsi que sur leur biodégradation et leur biodistribution chez des animaux entiers. Ces études permettront d'obtenir des informations fiables sur les propriétés biologiques des nanomatériaux de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [87].

---

***Chapitre 2.***  
***MÉTHODES DE SYNTHÈSE ET DE***  
***CARACTÉRISATION DES FERRITES***

---

## **2.1 Introduction**

Ce chapitre de la thèse explore les diverses méthodes de synthèse, telles que la méthode sol-gel et la méthode de co-précipitation, afin de développer une gamme de matériaux magnétiques à base de ferrites. Les principes et les détails de ces méthodes de synthèse seront expliqués en profondeur dans ce chapitre.

La deuxième section de ce chapitre se concentre sur les différentes techniques utilisées pour la caractérisation structurale, morphologique et magnétique des différents matériaux magnétiques à base de ferrites dans cette thèse. La caractérisation structurale des matériaux synthétisés sera effectuée à l'aide de la diffraction des rayons X, de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et de la spectroscopie Raman. La morphologie et la composition élémentaire des matériaux seront étudiées à l'aide de la microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse par dispersion d'énergie (EDS) ainsi que la microscopie électronique à transmission. Les propriétés magnétiques seront également étudiées à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).

## **2.2 Méthodes de synthèse des nanoparticules de ferrites**

La recherche sur les ferrites est largement axée sur l'évolution et l'amélioration des méthodes d'élaboration, en raison de la diversité des domaines d'application de ces matériaux. L'objectif est de trouver des méthodes d'élaboration rentables permettant d'obtenir des matériaux de taille et de forme contrôlées à l'échelle nanométrique, tout en présentant des propriétés magnétiques intéressantes.

Ce travail de recherche se concentre principalement sur l'élaboration et la caractérisation de nanomatériaux à base de ferrites dans le but de les utiliser dans des applications industrielles. L'accent est mis sur l'étude des propriétés et des performances de ces nanomatériaux, afin de comprendre leur comportement magnétique et d'évaluer leur potentiel dans différents domaines industriels.

### 2.2.1 Méthode de Sol-Gel

Le procédé sol-gel, abrégé de "solution-gélification", est une méthode de synthèse permettant de transformer une solution liquide contenant des précurseurs en un matériau solide. Cette transformation s'effectue en deux étapes distinctes. Tout d'abord, la synthèse du "sol" consiste à préparer une solution contenant les précurseurs nécessaires. Ensuite, la formation du "gel" se produit lorsque le sol subit une transition vers une structure solide tridimensionnelle. Ce processus peut être induit par des réactions chimiques ou des processus de polymérisation. Une fois le gel formé, il peut subir des traitements supplémentaires, tels que le séchage ou la calcination, pour obtenir un matériau solide aux propriétés spécifiques [88].

- Obtention du « Sol »

Le sol est une dispersion stable de particules colloïdales dans un liquide. La synthèse d'un sol se fait à température ambiante en ajoutant de l'eau à une solution organique acidulée ou basique contenant des précurseurs, ce qui déclenche la réaction d'hydrolyse. Par la suite, le sol peut évoluer en un gel tridimensionnel à viscosité infinie par des réactions de condensation. Ainsi, le processus sol-gel permet de transformer un sol liquide en un gel solide en utilisant l'hydrolyse et la condensation.

- Formation du « Gel »

Le gel est constitué d'un réseau solide qui retient des molécules de solvant que ce soit l'eau ou l'alcool, formant ainsi un système constitué de deux phases. Lorsque le solvant est de l'eau, on parle « d'aquagel » ou « d'hydrogel », tandis que dans le cas de l'alcool, on parle « d'alcogel » [89].

La fabrication d'un matériau à partir d'un gel implique une étape de séchage visant à éliminer le solvant du réseau polymérique. Ce processus de séchage peut entraîner une diminution du volume du matériau. Le séchage du gel nécessite que le solvant (alcool ou eau) puisse s'évaporer pendant la solidification du gel. L'évaporation du solvant se produit à travers les pores et les canaux présents dans le matériau.

Il existe deux méthodes principales de séchage :

- Les xérogels : le séchage se fait par évaporation à pression atmosphérique, permettant d'obtenir un matériau solide ou une poudre.
- Les aérogels : le solvant est évacué par évaporation supercritique, donnant un matériau qui possède une très faible densité.

Le recuit thermique, qui est distinct de la phase de séchage, joue un rôle essentiel dans la formation du matériau. Le recuit a pour objectifs principaux d'éliminer les composés organiques présents dans la solution initiale et de densifier le matériau. Les recuits sont généralement effectués à des températures comprises entre 300 °C et 1000 °C.

Le procédé sol-gel est largement utilisé en raison de ses nombreux avantages, notamment [90]:

- La possibilité d'obtenir des matériaux très purs.
- Un contrôle précis de la taille des pores.
- Des conditions chimiques douces.
- La miscibilité de différents matériaux.

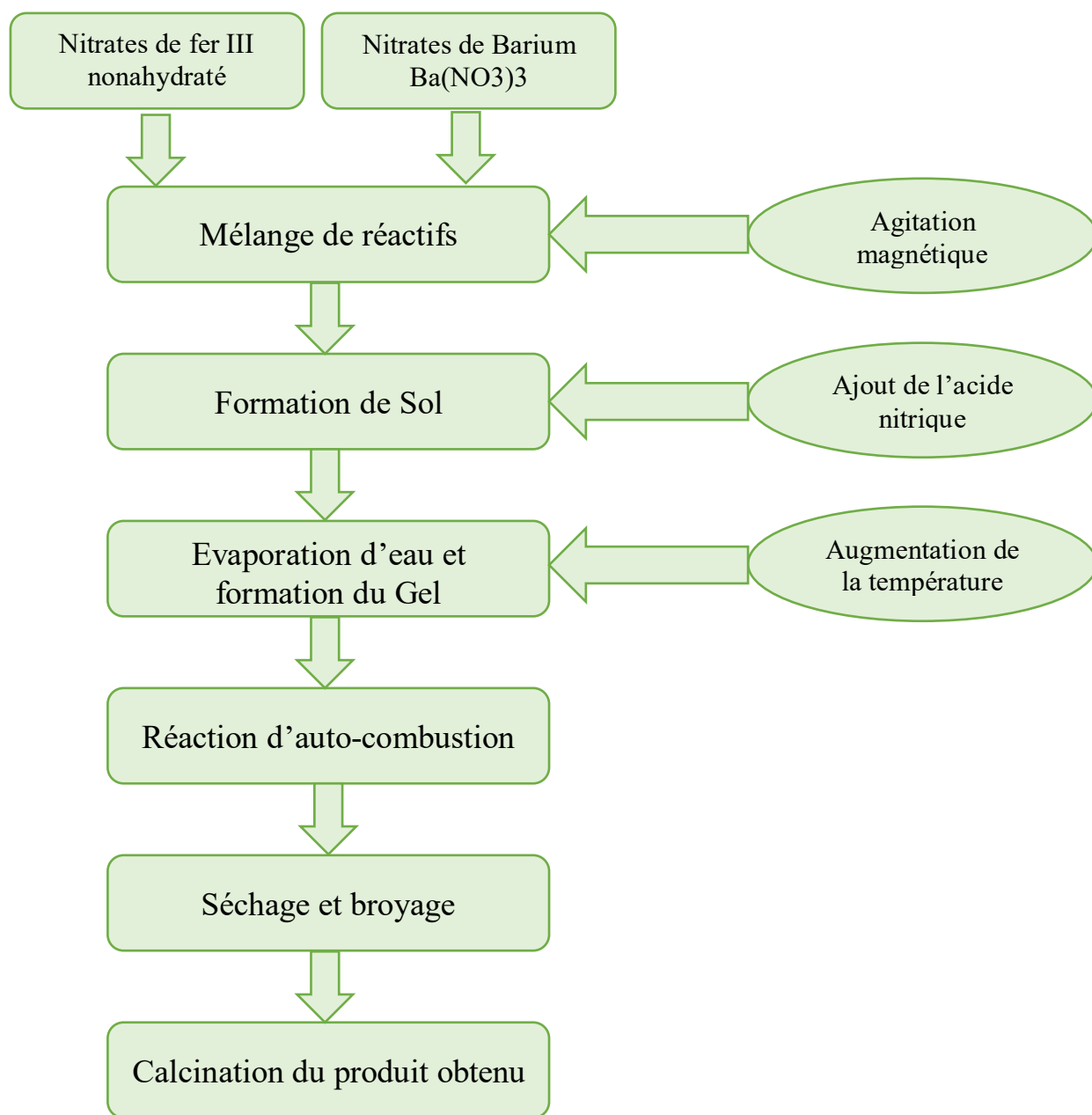


Figure 23. Protocole de synthèse des hexaferrites  $BaFe_{12}O_{19}$  par la méthode Sol-Gel.

### 2.2.2 Méthode de co-précipitation

La co-précipitation est une méthode de synthèse couramment utilisée dans l'industrie chimique pour obtenir des matériaux solides à partir de solutions liquides en milieu aqueux alcalin. Cette méthode implique la formation d'un produit insoluble sous forme de précipité solide par réaction de précipitation. Bien que ce procédé soit simple et rapide, il nécessite la prise en compte de plusieurs paramètres.

Initialement, une solution contenant un mélange de précurseurs des composants du matériau souhaité, tels que des chlorures, nitrates ou acétates, est préparée et homogénéisée sous agitation magnétique. Une seconde solution alcaline, généralement de l'hydroxyde de sodium (NaOH), est ensuite ajoutée à cette solution initiale. Pendant le chauffage, une agitation vigoureuse est maintenue, et le mélange est décanté en utilisant un aimant pendant un certain temps déterminé. Le précipité obtenu est ensuite séparé de la phase aqueuse par plusieurs rinçages successifs à l'aide d'eau distillée, suivi d'une filtration. Le processus se poursuit jusqu'à ce que la valeur moyenne du pH atteigne environ 7. Ensuite, le produit est séché dans une étuve à une température spécifique pendant une nuit. Pour obtenir des nanoparticules d'oxydes métalliques, le produit est ensuite calciné après refroidissement [90].

Les paramètres physico-chimiques du milieu sont ajustés pour contrôler la taille, la morphologie et la composition des nanoparticules magnétiques lors du processus de co-précipitation. Ces paramètres incluent le choix des sels utilisés (tels que les chlorures, nitrates, acétates et sulfates), le type de base, la concentration ionique des réactifs, le pH, ainsi que le temps et la température de la réaction. Ces variables influencent les vitesses des quatre étapes cinétiques de la co-précipitation :

- Formation d'un précurseur capable de se condenser.
- Apparition de germes par condensation.
- Croissance des germes par condensation.
- Vieillessement des particules.

La co-précipitation permet d'obtenir des oxydes métalliques magnétiques purs avec une composition chimique homogène. Cependant, il peut y avoir des résidus de synthèse adsorbés à la surface des grains, tels que des hydroxydes. Pour éliminer ces résidus ou phases secondaires, il est nécessaire de soumettre les matériaux à un traitement thermique appelé calcination. Ce processus implique un cycle thermique spécifique réalisé dans un four.

La co-précipitation est largement utilisée en raison de plusieurs avantages significatifs [91]:

- Simplicité de mise en œuvre : La méthode est facile à mettre en pratique.
- Coût de production réduit : Elle offre une production économique.

- Haut rendement de poudre avec des tailles de grains nanométriques : Elle permet d'obtenir un rendement élevé de poudre avec des dimensions à l'échelle nanométrique.
- Bonne reproductibilité : Les résultats obtenus sont reproductibles.
- Ajustement facile des paramètres : Les paramètres tels que le type de sels, les concentrations des réactifs et de la base, le pH, la température et la vitesse peuvent être facilement ajustés pour contrôler notamment le rendement.
- Contrôle de l'homogénéité des tailles et de la morphologie des cristallites : La méthode permet de contrôler de manière précise la taille et la forme des particules cristallines.
- Pureté et matériaux à grande surface spécifique à basse température : Elle permet d'obtenir des matériaux purs avec une grande surface spécifique, le tout à des températures relativement basses.
- Utilisation de solvants non toxiques (eau) : La co-précipitation utilise des solvants non toxiques tels que l'eau.

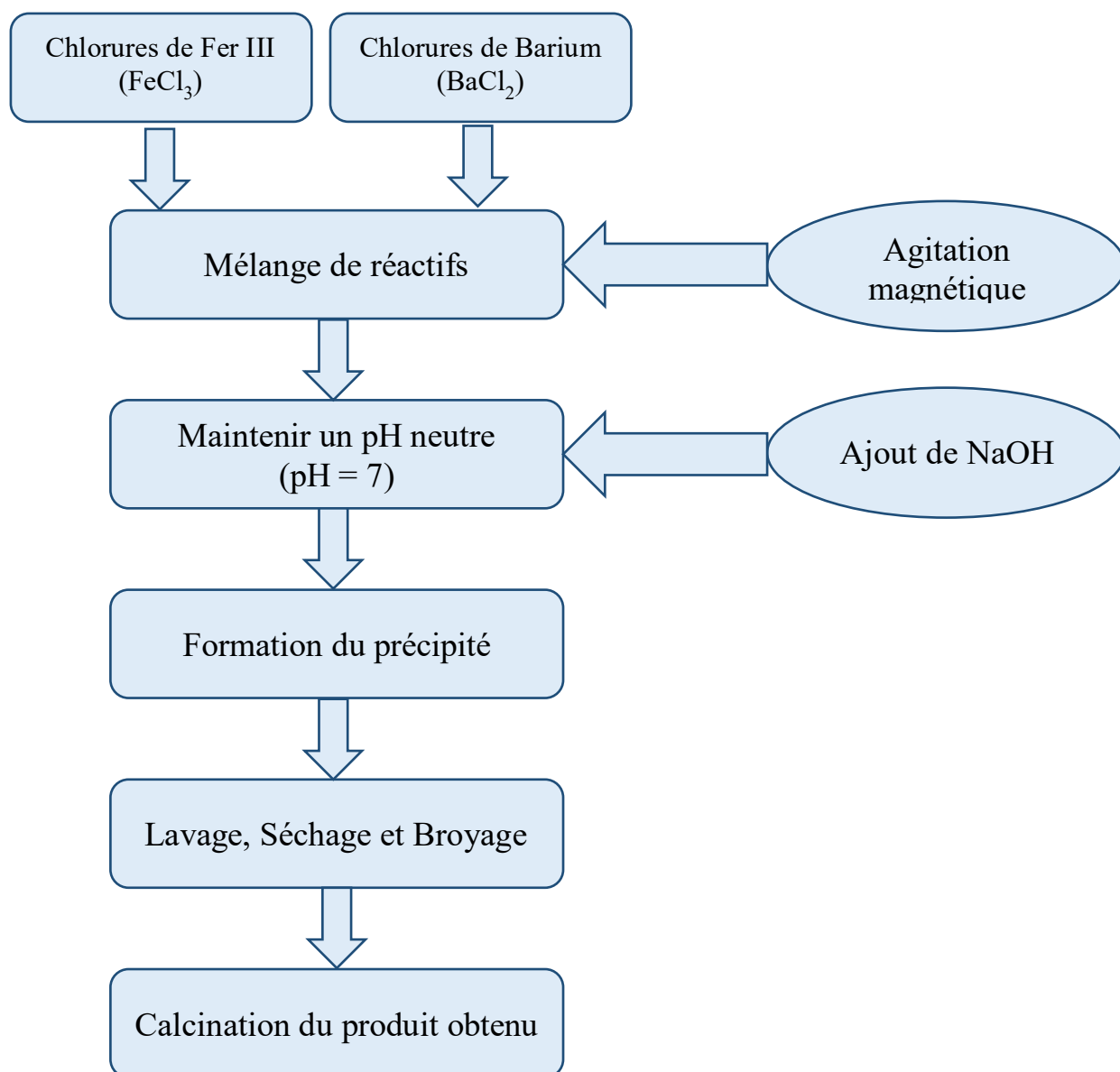


Figure 24. Protocole de synthèse des nanoparticules Hexaferrite  $BaFe_{12}O_{19}$ .

## 2.3 Techniques de caractérisation

### 2.3.1 Diffraction des rayons X

Une fois fabriqués, les échantillons sont soumis à une caractérisation par diffraction des rayons X. Cette méthode permet d'identifier les phases cristallines présentes dans le matériau et de déterminer leurs caractéristiques cristallographiques telles que les paramètres de maille, le groupe d'espace et le degré de cristallinité. La diffraction des rayons X fournit des informations précises

sur la structure atomique du matériau, permettant ainsi une analyse détaillée de sa composition et de ses propriétés cristallines [92].

### 2.3.1.1 Principe de la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est rendue possible grâce à la relation entre la longueur d'onde du faisceau de rayons X ( $\lambda$ ) et les distances entre les plans atomiques dans les solides cristallins. Les rayons X, dont la longueur d'onde est généralement comprise entre 0,2 et 2 Å, sont similaires aux distances interréticulaires atomiques.

Lorsque le faisceau de rayons X monochromatique entre en contact avec le cristal, il interagit de manière élastique avec le nuage électronique de chaque atome. Cette interaction entraîne la diffusion des rayons X, comme illustré dans la *figure 25*.

Les rayons X diffusés peuvent subir des interférences constructives et destructives, et les conditions pour obtenir des interférences constructives sont régies par la loi de Bragg (Eq1):

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

Où  $n$  est un entier représentant l'ordre de diffraction,  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement,  $d$  est la distance entre les plans atomiques et  $\theta$  est l'angle de diffraction.

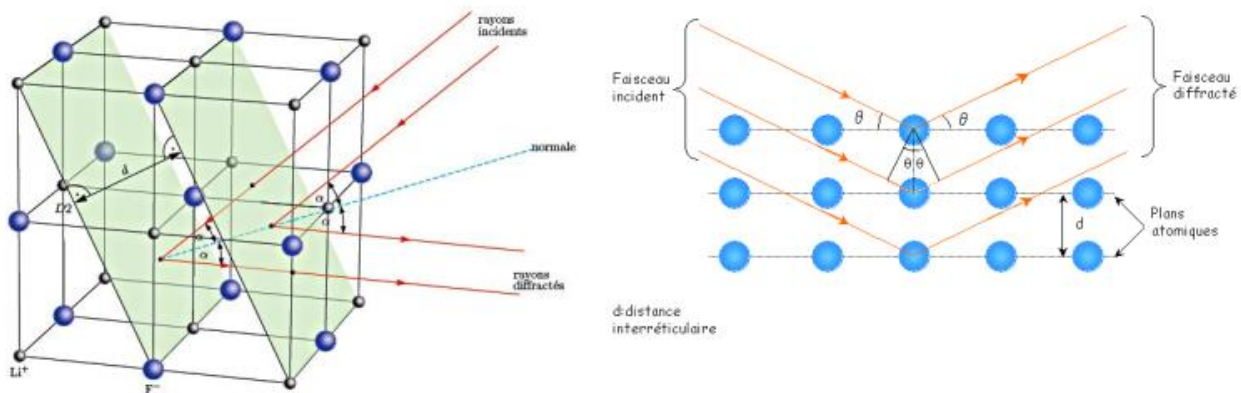


Figure 25. Schéma de réflexion d'une famille de plans réticulaires selon les conditions de Bragg.

Cette relation permet de déterminer la structure cristalline du matériau en mesurant les angles de diffraction des rayons X. Les pics de diffraction correspondants indiquent les distances

entre les plans atomiques et fournissent des informations précieuses sur la structure cristallographique du matériau étudié.

La diffraction des rayons X permet de déduire la disposition des atomes dans le réseau cristallin. Les directions des pics de diffraction sont déterminées par la taille et la forme de la maille élémentaire du matériau, tandis que les intensités des pics reflètent la distribution des atomes et leur numéro atomique. Toutefois, la plupart des solides se présentent sous forme de poudres composées de nombreuses petites cristallites orientées de manière aléatoire.

Lorsque des poudres sont exposées à un faisceau de rayons X, chaque ensemble de plans interréticulaires contribue à la diffraction selon la loi de Bragg, à condition qu'un certain nombre de cristallites soient orientées dans la bonne direction. Les positions et les intensités des pics de diffraction sont enregistrées par un détecteur, et le diffractogramme résultant représente graphiquement l'intensité des rayons X diffractés en fonction de l'angle  $2\theta$ .

Un diffractogramme typique contient des informations importantes :

- La forme et la largeur des pics renseignent sur les imperfections cristallines et les déviations par rapport à la structure idéale.
- L'intensité des pics est liée à la densité électronique à l'intérieur de la maille élémentaire, fournissant ainsi des indications sur la composition et la structure du matériau.
- La position des pics fournit des informations sur la symétrie de la maille élémentaire.

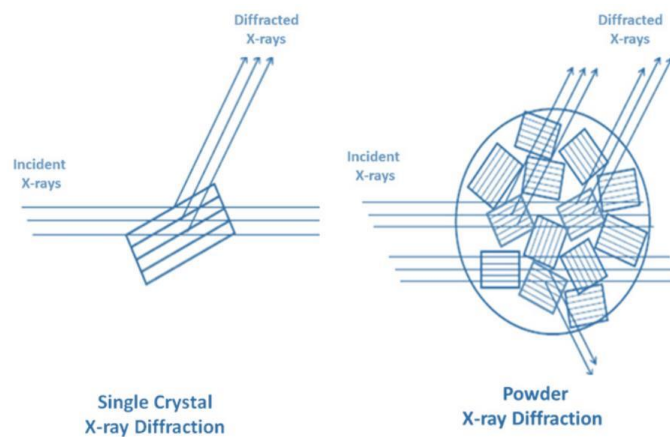


Figure 26. Diffraction des rayons X à partir d'un échantillon monocristal et d'un échantillon en poudre.

La diffraction sur poudre est basée sur l'idée que de nombreuses petites cristallites, orientées de manière aléatoire, contribuent à la diffusion des rayons X. Sous l'hypothèse d'une faible atténuation du faisceau de rayons X due à l'absorption et de négligeables effets d'extinctions, l'intensité des pics de diffraction peut être exprimée par la relation suivante :

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

Avec  $I_0$  : Intensité du faisceau incident.

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

$\lambda$ : longueur d'onde utilisée.  $P_{hkl}$  Facteur de polarisation pour un rayon incident non polarisé.

$L_{hkl}$  facteur de Lorentz

$H_c$  : longueur de corde.

$R$  : distance de l'échantillon au détecteur.

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

$v$ : volume de la maille élémentaire.

$M_{hkl}$  : facteur de multiplicité.

$V$  : volume de l'échantillon.

$F_{hkl}$  : facteur de structure.

Le diagramme de diffraction enregistre l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$  du faisceau incident et révèle des pics correspondant aux différentes familles de plans cristallins [hkl]. L'intensité des pics contient des informations cruciales sur l'arrangement structural, incluant la position des atomes dans la maille et les facteurs de déplacement atomiques (qu'ils soient isotropes ou anisotropes). En effet, l'intensité intégrée d'un pic de diffraction est directement liée au carré du module du facteur de structure  $F_{hkl}$ , qui est défini comme suit :

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

Dans cette équation,  $\lambda$  représente la longueur d'onde utilisée dans la diffraction. Le facteur de diffusion atomique  $f_j(\sin\lambda \theta)$  est spécifique à chaque atome  $j$  et dépend de l'angle de diffraction  $\theta$ . Les coordonnées  $x_j$ ,  $y_j$  et  $z_j$  représentent la position de l'atome  $j$  dans la maille cristalline.  $T$  désigne la température du matériau. Le terme  $B(T)$  exprime le carré de la déviation des atomes autour de leur position d'équilibre, également appelée agitation thermique, et dépend de la température  $T$ .

Depuis 1970, la caractérisation des poudres par diffraction des rayons X (DRX) est largement effectuée à l'aide de diffractomètres de poudre automatisés. Ces instruments utilisent principalement la méthode d'auto-focalisation géométrique de Bragg-Brentano, qui permet une collecte efficace des données de diffraction. La *figure 27* illustre ce principe de fonctionnement couramment utilisé dans ces diffractomètres.

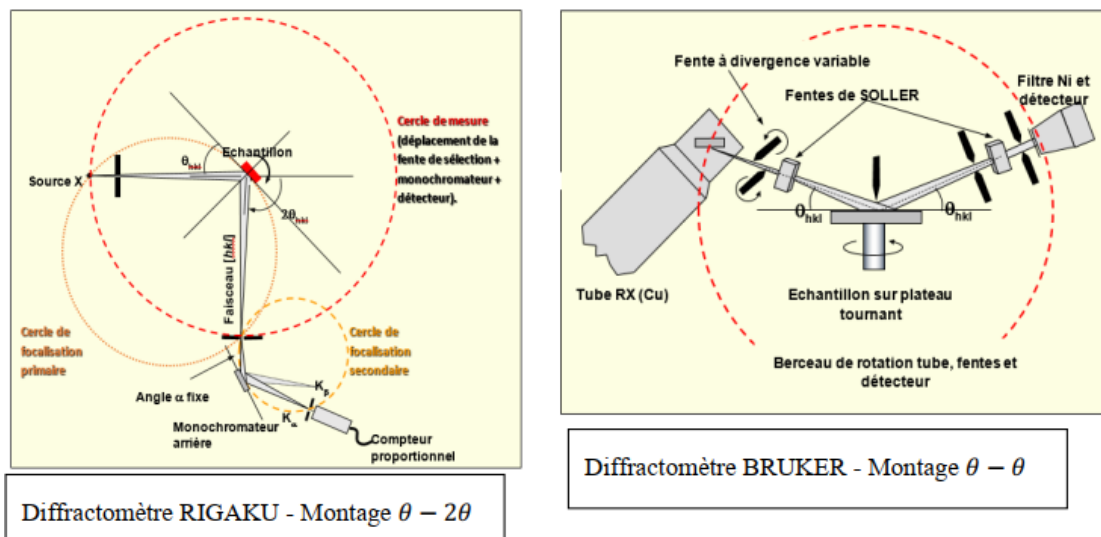


Figure 27. Représentation schématique du diffractomètre en géométrie Bragg-Brentano.

Dans un diffractomètre de poudre, l'échantillon est positionné sur une plaque plane, de préférence orientée horizontalement, au centre du cercle en pointillé. Les rayons X incidents générés par un tube à anode passent à travers au moins deux fentes avant d'atteindre l'échantillon, améliorant ainsi l'intensité diffractée et la résolution. Généralement, ces diffractomètres fonctionnent en mode  $\theta$ - $2\theta$ , où les deux faisceaux, incident et diffracté, forment un angle  $\theta$  avec la surface de l'échantillon, tandis que le faisceau diffracté forme un angle  $2\theta$  par rapport au faisceau incident. Le faisceau diffracté, monochromatique, est enregistré par un détecteur. Le goniomètre,

ainsi que son alignement, jouent un rôle critique dans le diffractomètre à poudre. De plus, la préparation de l'échantillon est d'une importance capitale pour garantir la qualité des données de diffraction des rayons X.

### **2.3.1.2 Détermination de la taille des cristallites selon la méthode de Debye-Scherrer**

La méthode de Debye-Scherrer est utilisée pour estimer la taille moyenne des cristallites dans un matériau cristallin à partir de données de diffraction des rayons X. Cette méthode repose sur la relation de Scherrer, qui relie la largeur des pics de diffraction à la taille des cristallites.

La largeur des pics de diffraction est mesurée à mi-hauteur et est généralement exprimée en radians ou en degrés. En utilisant la relation de Scherrer, qui prend en compte la longueur d'onde des rayons X utilisée, l'angle de diffraction, la largeur du pic et un facteur de forme empirique, on peut calculer la taille moyenne des cristallites. La *figure 28* présente l'estimation de la largeur à mi-hauteur ( $\beta$ ) relative à chaque raie, obtenue à partir de plusieurs profils de pic (Gaussien, Lorentzien, etc.). La formule de Scherrer est donnée par :

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où :

- D représente la taille moyenne des cristallites,
- K est le facteur de forme empirique (généralement pris entre 0,9 et 1,0),
- $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X utilisée,
- $\beta$  est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction,
- $\theta$  est l'angle de diffraction.

Il est important de noter que la méthode de Scherrer fournit une estimation de la taille moyenne des cristallites, mais ne prend pas en compte la distribution de taille des cristallites.

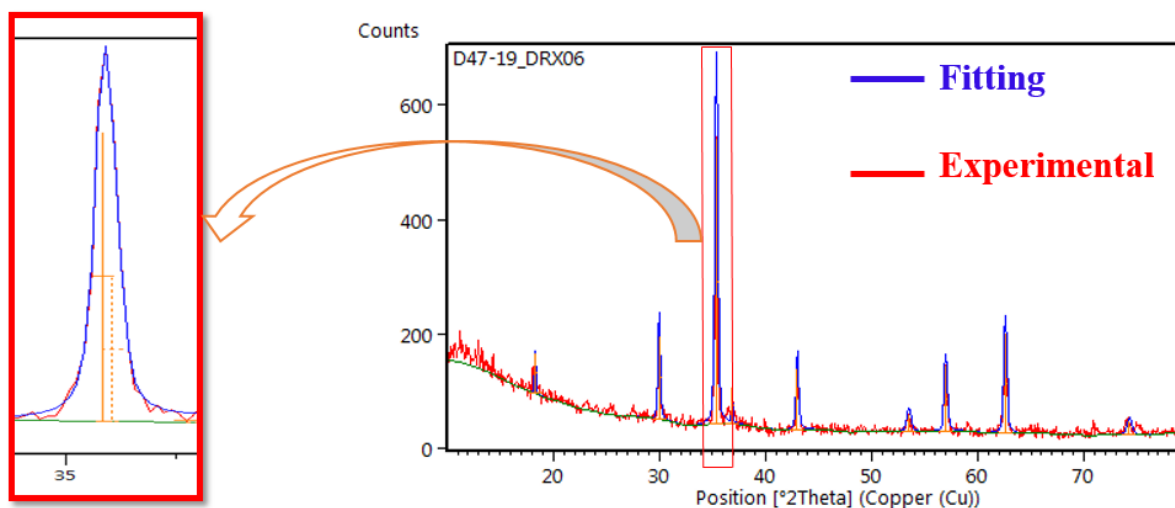


Figure 28. Méthode de détermination de la largeur à mi-hauteur FWHM.

La méthode de Scherrer est couramment utilisée en recherche et en caractérisation des matériaux pour évaluer la taille des cristallites dans différents types de matériaux cristallins, tels que les métaux, les céramiques et les composés semi-conducteurs. Cependant, il convient de noter que cette méthode est une approximation et peut être influencée par divers facteurs expérimentaux et structurels.

### 2.3.1.3 Appareillage

Les échantillons de poudre ont été analysés en utilisant un diffractomètre Philips X'Pert Pro MPD. Le diffractomètre est équipé d'un goniomètre vertical en configuration  $\theta$ - $\theta$  et d'un monochromateur arrière pour éliminer la raie  $K_{\beta}$  de l'anticathode de cuivre. Le faisceau de rayons X émis correspond à la raie  $K_{\alpha}$  du cuivre avec une longueur d'onde de  $1.54 \text{ \AA}$ . Les tubes sont alimentés par une tension de 45 kV et un courant de 40 mA. Les diffractogrammes ont été enregistrés dans le logiciel Highscore-plus et les scans ont été effectués à température ambiante dans une plage angulaire de  $10^{\circ}$  à  $70^{\circ}$  en  $2\theta$  avec un pas de  $0.066^{\circ}$ .



Figure 29. Diffractomètre Philips X'Pert Pro MPD.

#### 2.3.1.4 Affinement de la structure par la méthode Rietveld

La méthode de Rietveld est une technique d'analyse utilisée en diffractométrie des rayons X sur poudre. Elle a été développée en 1969 par le cristallographe néerlandais Hugo Rietveld [93]. Cette méthode implique la simulation d'un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique qui est ajusté pour correspondre au mieux au diffractogramme expérimental mesuré. La complexité du logiciel utilisé pour la simulation dépend des propriétés spécifiques étudiées et du nombre de paramètres à ajuster. Dans ce cas, le logiciel utilisé pour la simulation est le programme Fullprof.

Dans la procédure d'affinement par la méthode de Rietveld, une approche des moindres carrés est utilisée pour ajuster les profils observés et calculer la fonction de coût. Cette fonction de coût est généralement définie comme la somme des carrés des écarts entre les profils expérimentaux et les profils simulés, pondérée par les incertitudes expérimentales. L'objectif de l'affinement est de trouver les paramètres du modèle cristallographique qui minimisent cette fonction de coût, en utilisant des algorithmes itératifs tels que l'algorithme de Levenberg-Marquardt. Les paramètres du modèle qui sont ajustés comprennent les paramètres de maille, les positions atomiques, les paramètres thermiques et les facteurs d'occupation. Le processus d'affinement itératif se poursuit jusqu'à ce que la convergence soit atteinte et que les profils simulés correspondent étroitement aux profils expérimentaux selon la fonction suivante :

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

- $y_{\text{obs}i}$  représente l'intensité observée au pas  $i$  du diffractogramme.
- $y_{\text{calc}i}$  représente l'intensité calculée au pas  $i$  du diffractogramme.
- $w_i = 1/\sigma_i^2$  est le poids affecté à l'observable  $y_{\text{obs}i}$ .

Le processus de calcul dans l'affinement de Rietveld des spectres de DRX à l'aide du programme Fullprof se déroule en deux étapes principales :

a. Simulation du diffractogramme initial :

- Le modèle cristallographique est utilisé pour générer une simulation initiale du diffractogramme.
- Les positions des pics, les largeurs et les formes des raies sont estimées à partir des paramètres initiaux du modèle.
- Les intensités calculées sont obtenues en utilisant la fonction pseudo-Voigt qui combine les fonctions de Lorentz et de Gauss.
- Cette simulation initiale est comparée aux données expérimentales pour évaluer la correspondance et identifier les écarts.

b. Affinement des paramètres :

- Les paramètres du modèle cristallographique, tels que les positions des atomes, les facteurs de structure, les paramètres de réseau, les paramètres d'occupation, etc., sont ajustés pour minimiser la différence entre les intensités calculées et observées.
- Une procédure d'optimisation basée sur la méthode des moindres carrés est utilisée pour trouver les meilleurs paramètres du modèle.
- Les ajustements itératifs sont effectués en modifiant les paramètres et en recalculant les intensités calculées jusqu'à ce qu'une convergence satisfaisante soit atteinte.
- Les poids des raies, les paramètres instrumentaux et d'autres facteurs peuvent également être ajustés pour améliorer l'ajustement global.

Ces deux étapes permettent d'obtenir un modèle raffiné qui reproduit au mieux les données expérimentales et fournit des informations détaillées sur la structure cristalline de l'échantillon étudié.

Lors de l'affinement du diffractogramme de DRX sur poudre par la méthode de Rietveld, il est important de suivre certaines règles afin d'obtenir des résultats d'affinement précis. Tout d'abord, un modèle de départ qui représente au mieux la structure réelle du matériau étudié est sélectionnée à partir d'une banque de données ICDD, puis il est introduit dans le programme.

La qualité du traitement et la précision des résultats d'affinement sont évaluées à l'aide de différents facteurs d'accord. Ces facteurs d'accord permettent de vérifier la correspondance entre les intensités calculées et observées, ainsi que la cohérence entre les positions des pics de diffraction simulés et expérimentaux. Les principaux facteurs d'accord utilisés sont :

- Le facteur de Rietveld ( $R_{wp}$ ) : Il mesure la différence entre les intensités calculées et observées sur l'ensemble du diffractogramme. Un faible  $R_{wp}$  indique une bonne concordance entre les données expérimentales et les résultats de l'affinement.

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i \omega_i (Y_{obsi} - Y_{calci})^2}{\sum_i \omega_i (Y_{obsi})^2}}$$

- Le facteur de profil non pondéré :

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |Y_{obsi} - Y_{calci}|}{\sum_i I_{obsi}}$$

- Le résidu dû aux fluctuations statistiques, en l'absence d'erreurs systématiques, est également pris en compte.

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

- Le facteur de  $\chi^2$  (chi carré) : Il évalue la qualité de l'ajustement en prenant en compte à la fois les intensités et les positions des pics de diffraction. Un  $\chi^2$  faible indique une bonne adéquation entre le modèle calculé et les données expérimentales.

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

Où  $N-P+C$  est le nombre de degré de liberté.  $N$  est le nombre d'observations indépendantes.  $P$  est le nombre de paramètres ajustés.  $C$  est le nombre de contraintes entre ces paramètres.  $M$  est la fonction à minimiser.

En respectant ces règles et en obtenant des valeurs faibles pour ces facteurs d'accord, on peut considérer que l'affinement de Rietveld a été réussi et que le modèle cristallographique utilisé représente de manière précise la structure du matériau étudié.

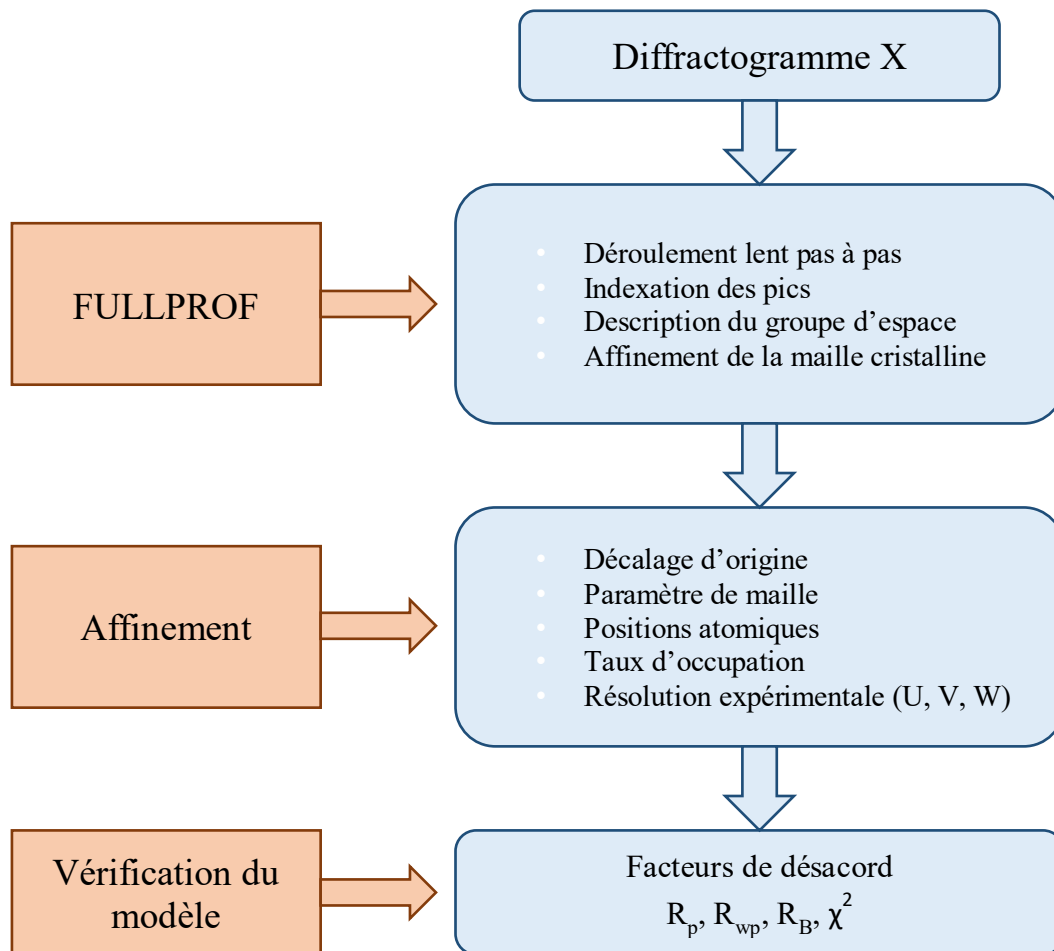


Figure 30. Etapes suivies lors d'un affinement par la méthode de Rietveld.

## 2.3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

### 2.3.2.1 Principe

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) est une technique d'analyse qui repose sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau étudié. Elle permet d'identifier les liaisons chimiques et les groupements moléculaires présents dans le matériau en détectant les vibrations caractéristiques.

Le principe de l'IR-TF repose sur l'interaction entre le rayonnement infrarouge et la matière. Lorsque le matériau absorbe le rayonnement infrarouge, les niveaux d'énergie de vibration et de rotation sont modifiés. La région infrarouge couvre une plage de longueurs d'onde de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant à la plage d'énergie de vibration des liaisons les plus courantes dans un matériau. Cependant, pour qu'une liaison vibre autour de sa position d'équilibre, elle doit avoir un moment dipolaire non nul. Ainsi, seuls les groupements dans le matériau avec un moment dipolaire non nul peuvent être actifs en infrarouge [94].

Il existe deux principaux types de vibrations. Les vibrations d'élongation ou de valence, qui correspondent à une variation de la longueur de la liaison, peuvent être de deux natures différentes : l'élongation symétrique ( $\nu_s$ ) et l'élongation asymétrique ( $\nu_{as}$ ), qui nécessite plus d'énergie que l'élongation symétrique.

Les vibrations de déformation correspondent à une variation des angles formés par les liaisons. On distingue quatre types de vibrations de déformation : la rotation (rocking) ( $\rho$ ), le cisaillement (bending) ( $\delta$ ), le balancement (wagging) ( $\omega$ ) et la torsion (twisting) ( $\tau$ ) [94], comme illustré dans la *figure 31*.

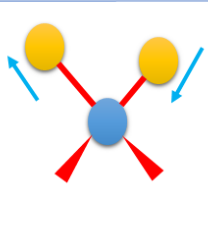
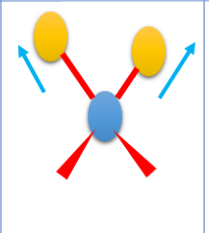
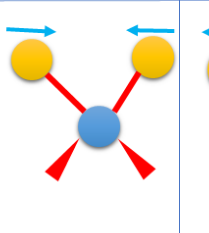
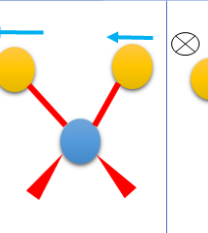
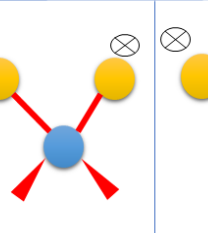
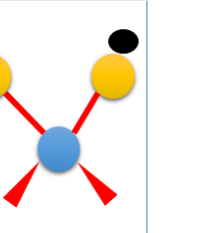
					
<b>Elongation Symétrique</b>	<b>Elongation Antisymétrique</b>	<b>Cisaillement</b>	<b>Rotation</b>	<b>Balancement</b>	<b>Torsion</b>
$\nu_s$	$\nu_{as}$	$\delta$	$\rho$	$\omega$	$\tau$

Figure 31. Différents modes de vibrations dans le domaine IR.

Dans la technique infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), le spectromètre utilisé se compose principalement de cinq composants :

- Une source lumineuse polychromatique : C'est une source qui émet un rayonnement infrarouge sur une large gamme de longueurs d'onde. Elle peut être une lampe à incandescence ou une source laser, par exemple.
- Un interféromètre (du type Michelson) : L'interféromètre Michelson est utilisé pour diviser le faisceau lumineux provenant de la source en deux faisceaux, l'un passant par le compartiment de l'échantillon et l'autre par une référence. Ces deux faisceaux sont ensuite réfléchis et recombinaés pour produire des interférences.
- Un compartiment d'échantillon : C'est l'endroit où l'échantillon à analyser est placé. Il peut s'agir d'une cellule spéciale, d'une plaque transparente ou d'un support approprié pour l'échantillon solide, liquide ou gazeux.
- Un détecteur : Le détecteur enregistre l'intensité du rayonnement infrarouge qui traverse l'échantillon. Il peut s'agir d'un détecteur à thermopile, d'un détecteur à bolomètre ou d'un détecteur à photoconducteur, entre autres.
- Un ordinateur pour le traitement informatique : L'ordinateur est utilisé pour effectuer le traitement informatique des données obtenues par le détecteur. Il utilise la transformée de Fourier pour convertir le signal enregistré en un spectre infrarouge, qui représente les différentes fréquences de vibrations présentes dans l'échantillon.

En combinant ces différents éléments, le spectromètre FTIR permet d'obtenir des spectres infrarouges détaillés qui fournissent des informations sur les liaisons chimiques et les groupements moléculaires présents dans le matériau analysé.

Le faisceau infrarouge émis par une source avec une gamme de longueurs d'onde de  $9600\text{ cm}^{-1}$  à  $20\text{ cm}^{-1}$  est dirigé vers un interféromètre de Michelson. Dans cet interféromètre, le faisceau est séparé par une séparatrice. La moitié du faisceau est dirigée vers le miroir fixe, tandis que le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé vers le miroir mobile.

Lorsque les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives se produisent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est ensuite réfléchi par les deux miroirs et atteint l'échantillon, où des absorptions spécifiques se produisent. Ensuite, le faisceau arrive sur le détecteur, où il est converti en un signal électrique.

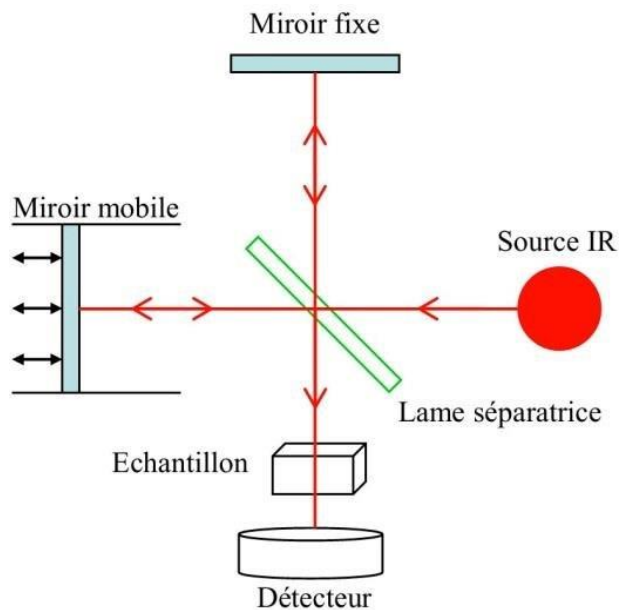


Figure 32. Principaux éléments d'un Spectromètre IRTF.

L'interférogramme obtenu est ensuite traité numériquement à l'aide d'un algorithme de transformée de Fourier rapide. Cela permet de traduire l'interférogramme en un spectre représentant la transmittance en fonction de la longueur d'onde. Ainsi, le spectre infrarouge final fournit des

informations sur les absorptions spécifiques du matériau à différentes longueurs d'onde, ce qui permet d'analyser les liaisons chimiques et les groupements moléculaires présents dans l'échantillon.

### **2.3.2.2 Appareillage**

Nous avons utilisé le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Bruker Alpha Platinum-ATR, avec une gamme spectrale de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  et une résolution maximale de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Les échantillons analysés étaient des poudres, et nous avons opté pour la méthode de réflexion totale atténuée (ATR) pour une analyse rapide et sans préparation complexe. Cet instrument nous a permis d'obtenir des informations précises sur les vibrations moléculaires des échantillons.



*Figure 33. Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier type Bruker Alpha Platinum-ATR.*

## **2.3.3 Spectroscopie Raman**

### **2.3.3.1 Principe**

La spectroscopie Raman est une technique optique non destructive complémentaire à la spectroscopie infrarouge, permettant de caractériser la structure des matériaux [95]. Lorsqu'un rayonnement monochromatique interagit avec la matière, une fraction de la lumière est diffusée dans toutes les directions de l'espace. La diffusion Rayleigh prédomine, où la lumière diffusée conserve la même fréquence que le rayonnement incident. Cependant, une petite partie de la

lumière diffusée présente une fréquence différente, appelée diffusion Raman [96]. Cette technique fournit des informations sur les vibrations moléculaires et les liaisons chimiques.

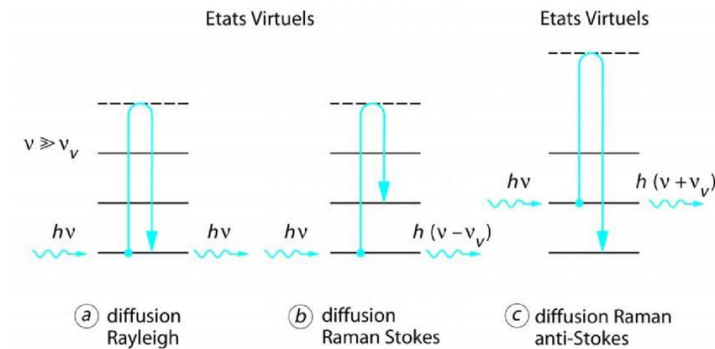


Figure 34. Différents types de diffusion Raman.

Il existe deux processus distincts de diffusion Raman : la diffusion Raman Stokes et la diffusion Raman anti-Stokes. Dans le premier cas, la fréquence du rayonnement diffusé est inférieure à celle du rayonnement incident, indiquant un gain d'énergie par le matériau. Dans le second cas, la fréquence du rayonnement diffusé est supérieure, correspondant à une perte d'énergie par le matériau. Ces variations d'énergie fournissent des informations sur les niveaux de rotation et de vibration du matériau. Dans la technique Raman, un rayonnement monochromatique, généralement un laser, est focalisé sur l'échantillon et le rayonnement diffusé est analysé à l'aide d'un spectromètre. Les intensités de la lumière diffusée sont ensuite mesurées par un détecteur, tel qu'une caméra CCD.

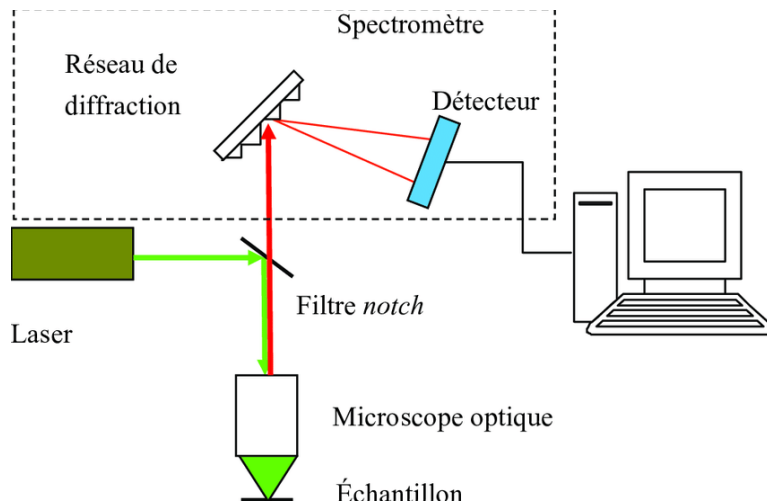


Figure 35. Schéma de fonctionnement d'un spectromètre Raman.

### 2.3.3.2 Appareillage

Les spectres de diffusion Raman ont été capturés à l'aide d'un spectromètre Raman de type Vertex 70 fabriqué par Bruker, en collaboration avec la microscopie au Centre National de Recherche Scientifique et Technique (CNRST) de Rabat (figure 36). Le spectromètre est connecté à une source laser Nd ayant une longueur d'onde de  $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$  et une puissance nominale de  $P=500$  millivolts. Un microscope est utilisé pour concentrer le faisceau laser incident sur la surface de l'échantillon. Deux filtres holographiques de type "Notch" sont employés pour bloquer le signal Rayleigh. Un détecteur en germanium hautement sensible recueille les informations de l'échantillon. Tous les spectres ont été enregistrés à température ambiante et dans une plage de balayage allant de  $200$  à  $1200 \text{ cm}^{-1}$ .



*Figure 36. Spectromètre Raman Vertex 70 Bruker.*

## **2.3.4 Spectroscopie UV-Visible**

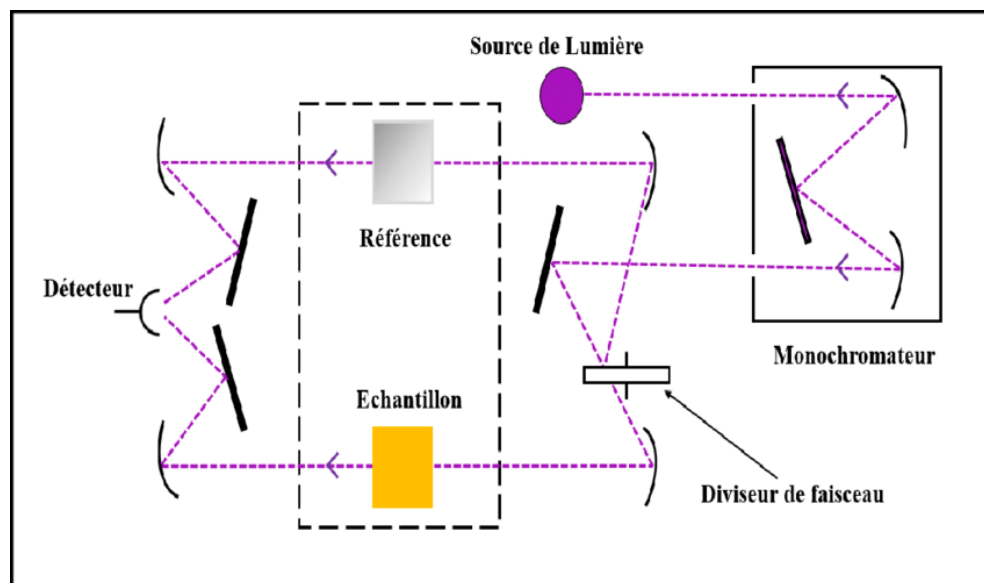
### **2.3.4.1 Principe**

La spectrophotométrie UV-Vis-IR est une méthode d'analyse optique qui se base sur l'interaction d'un rayonnement électromagnétique avec la matière sur une plage de longueurs d'onde allant de 200 à 1200 nm, couvrant l'UV jusqu'au proche infrarouge. L'absorption du rayonnement provoque une transition électronique entre deux niveaux d'énergie, où un électron passe d'un niveau électronique à un niveau excité d'énergie supérieure. Cette technique permet de mesurer la transmittance optique du matériau et de déterminer l'énergie de la bande interdite ( $E_g$ ).

Le spectrophotomètre comprend une source de lumière composée de deux lampes, fournissant une émission continue sur l'ensemble de la plage UV-Vis :

- Une lampe au deutérium émettant des longueurs d'onde de 180 à 400 nm (ultraviolet).
- Une lampe au tungstène permettant de sélectionner des longueurs d'onde de 400 à 800 nm (visible). Un monochromateur est utilisé pour sélectionner les longueurs d'onde, permettant ainsi de balayer toute la gamme en déplaçant ce monochromateur.
- Le faisceau de photons, à la longueur d'onde choisie, est guidé à travers un miroir qui assure la synchronisation du mouvement. Ensuite, le faisceau traverse l'échantillon et/ou la

référence, avant d'être dirigé vers un amplificateur qui compare l'intensité de sortie à celle de l'émission. Le fonctionnement du spectrophotomètre est illustré dans la *figure 37*.



*Figure 37. Schéma de principe du spectrophotomètre.*

Différentes approches sont utilisées pour déterminer la valeur du gap d'un matériau semi-conducteur, en particulier s'il est sous forme d'une couche mince. Généralement, le spectre d'absorption de l'échantillon est enregistré en mode transmission. Le gap optique est calculé en appliquant le modèle de Tauc dans la région de haute absorption, selon l'équation suivante :

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

Dans cette équation,  $\alpha$  est l'absorbance,  $h\nu$  est l'énergie photonique,  $E_g$  est le gap optique,  $A$  est une constante et  $n$  est une valeur qui dépend du type de gap du matériau (direct ou indirect). Pour un matériau à gap direct,  $n$  est généralement égal à  $1/2$  ou  $2/3$ .

#### **2.3.4.2 Appareillage**

Nous avons employé un spectrophotomètre Jasco V-630 UV-Vis-NIR pour nos analyses. Cet instrument offre une gamme spectrale allant de 190 à 900 nm. Les échantillons étudiés étaient sous forme de pastilles.

## 2.3.5 Microscopie électronique à balayage

### 2.3.5.1 Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie utilisant des faisceaux d'électrons pour visualiser les objets étudiés. Contrairement à la lumière, les électrons interagissent avec la matière, ce qui permet d'obtenir des images basées sur ces interactions. Les émissions électroniques de surface sont principalement utilisées pour former ces images, générées par un faisceau d'électrons à haute énergie. La MEB fournit des informations telles que la morphologie externe, la composition chimique et la structure cristalline de l'échantillon.

Un microscope électronique à balayage se compose de plusieurs composants, notamment un dispositif électronique qui génère le faisceau focalisé, un système de porte-échantillon, des détecteurs pour capturer les signaux émis par l'échantillon, et un écran vidéo pour visualiser les images. Le faisceau d'électrons est produit par un filament de tungstène chauffé par un courant, accéléré par une haute tension et focalisé par des lentilles électromagnétiques. Le système de balayage déplace périodiquement le faisceau à travers des bobines de déflexion, permettant de balayer la surface de l'échantillon selon une trame rectangulaire.

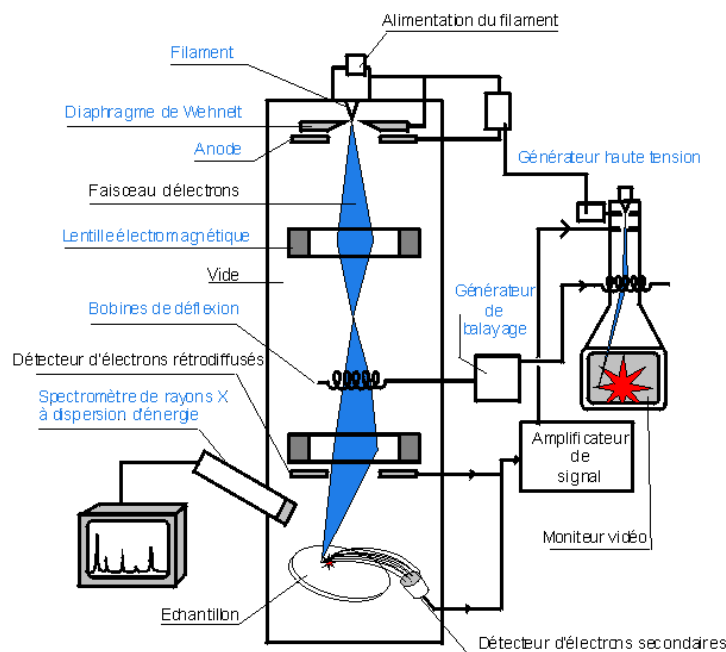
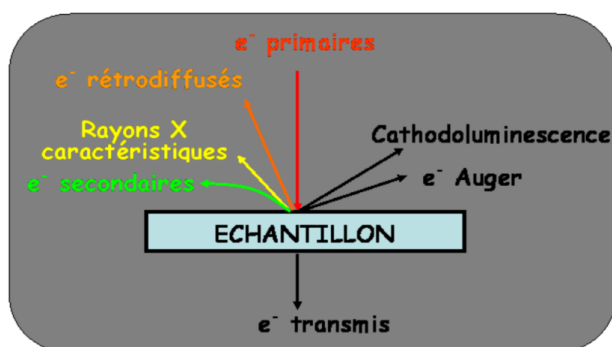


Figure 38. Principe du microscope électronique à balayage.

Le porte-échantillon permet d'insérer l'échantillon dans une enceinte contenant un système de pompage à haut débit, qui limite les entrées d'air lors de l'introduction ou de l'extraction de l'objet. Lorsque le faisceau d'électrons entre en contact avec la surface de l'échantillon, divers rayonnements sont émis (*figure 38*) :

- Électrons diffusés en arrière
- Électrons secondaires
- Électrons Auger
- Rayons X

Ces rayonnements émis peuvent être captés par un détecteur approprié, qui les transforme ensuite en signal électrique à partir duquel l'image est formée [97].



*Figure 39. Interaction entre le faisceau électronique et l'échantillon.*

### **2.3.5.2 Appareillage**

L'étude en microscopie électronique à balayage (MEB) a été menée au laboratoire de microscopie électronique à balayage du Centre National de Recherche Scientifique et Technique (CNRST) à Rabat. L'instrument utilisé est un Quattro ESEM équipé d'un canon à émission de champ (FEG) capable d'atteindre une tension d'accélération de 30 kV.



Figure 40. Microscope électronique à balayage Quattro ESEM.

Des photographies de l'instrument sont présentées dans la *figure 40*. La résolution de l'appareil est de 1,2 nm et sa plage de grossissement s'étend de 20X à 1 000 000X. Il est également équipé d'un spectromètre de dispersion d'énergie (EDS) avec une résolution de 129keV, ce qui permet d'effectuer une microanalyse des poudres [98].

Les échantillons étudiés dans cette thèse sont fixés sur un support de MEB en utilisant une pastille en carbone autocollante comme interface pour assurer une bonne conductivité des électrons.

### **2.3.6 Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)**

#### **2.3.6.1 Principe**

Le VSM (Vibrating Sample Magnetometer), également connu sous le nom de magnétomètre à échantillon vibrant, est un instrument de mesure magnétique utilisé pour obtenir les cycles d'hystérésis et déterminer avec précision l'aimantation d'un matériau sur une large plage de température et sous l'influence d'un champ magnétique externe. Cet appareil permet une caractérisation détaillée des propriétés magnétiques des matériaux.

Le magnétomètre à échantillon vibrant se compose principalement des éléments suivants :

- Un récipient cryogénique fonctionnant dans une plage de température allant de 77 K à 950 K.
- Un système de régulation thermique pour contrôler la température de manière précise.
- Un électroaimant qui génère des champs magnétiques variables de 0 à 2 T.
- Un support d'échantillon vibrant qui permet de maintenir l'échantillon en mouvement.

- Un ensemble de détection comprenant deux ensembles de bobines de détection qui jouent un rôle central dans la mesure du moment magnétique.
- Un système informatique qui automatise autant que possible les fonctions essentielles du magnétomètre.

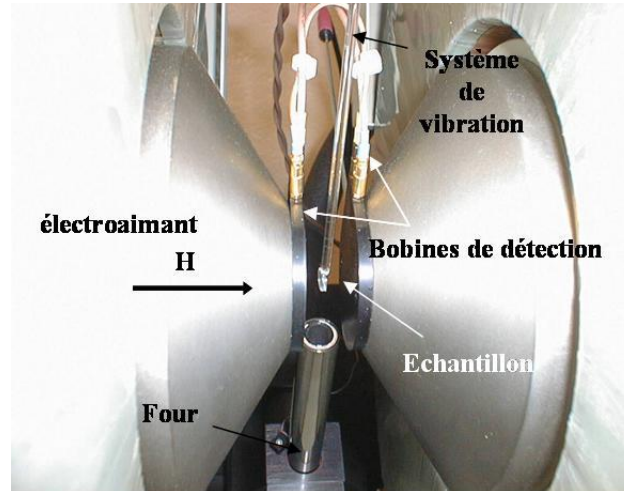


Figure 41. Principaux composants du VSM.

Avant de procéder à la caractérisation d'un échantillon, le système est préalablement étalonné en utilisant une sphère de référence dont le moment magnétique est bien connu. À l'aide du logiciel fourni par le fabricant, la valeur du moment magnétique de la sphère de nickel est introduite dans le menu de calibration pour effectuer l'étalonnage. Pour les caractérisations magnétiques, l'échantillon est placé sur un porte-échantillon entre les deux bobines de l'électroaimant, dans un champ magnétique homogène, à une température donnée (figure 41). Les variations du flux magnétique résultant du mouvement de l'échantillon sont détectées par les bobines de détection, qui les convertissent en une tension. L'amplitude du signal est proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon. L'acquisition du cycle d'hystérésis est réalisée en enregistrant point par point l'aimantation spécifique pour chaque valeur de champ magnétique appliqué. En supposant que le champ magnétique est statique, le moment magnétique spécifique  $\sigma$  ( $\text{Am}^2.\text{Kg}^{-1}$ ) peut être déterminé à partir de l'amplitude de la tension induite mesurée aux bornes des bobines de mesure (V) et de la fréquence de vibration de l'échantillon, en utilisant la relation suivante :

$$\sigma = \frac{M}{m} = C \frac{E}{mf}$$

Où  $C$  est une constante qui dépend du nombre de spires, de l'aire des bobines et de la géométrie du système de détection (à savoir une ou plusieurs bobines),  $E$  est l'amplitude de la tension induite et  $f$  est la fréquence de vibration de l'échantillon.

### 2.3.6.2 Appareillage

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant de modèle (VSM Micro Mag 3900, Princeton Measurements Corporation) dont le champ magnétique maximum est de 10 Oersteds. La méthode expérimentale repose sur la quantification de l'aimantation  $M$  en fonction du champ magnétique  $H$  appliqué à l'échantillon. La courbe obtenue est appelée cycle d'hystérésis  $M = f(H)$ . De plus, il est également possible de mesurer l'aimantation en fonction de la température  $M = f(T)$  en maintenant le champ appliqué constant afin de déterminer les températures de transition du matériau.

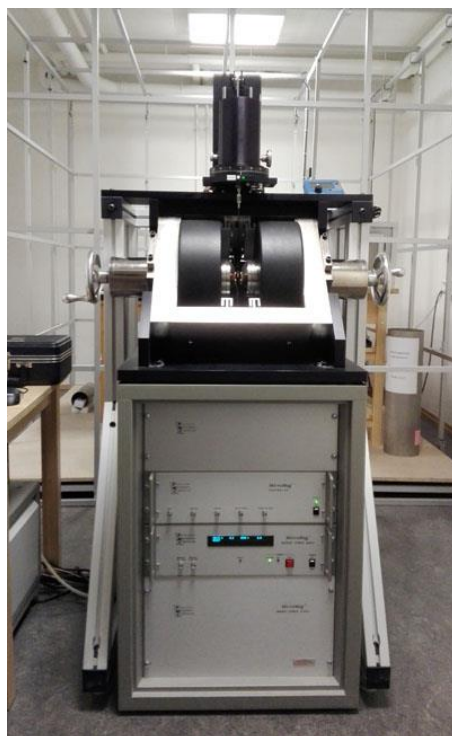


Figure 42. Magnétomètre à échantillon vibrant Micro Mag 3900.

---

***Chapitre 3.***  
***ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES PROPRIÉTÉS***  
***MAGNÉTIQUES ET STRUCTURALES D'UN MATÉRIAU***  
***DE FERRITE Ni-Co MULTI-DOPÉ AVEC DE L'ACIDE***  
***OLÉIQUE COMME REVÊTEMENT***

---

### 3.1 Introduction

La nano-chimie est devenue l'un des principaux domaines scientifiques en raison de ses nombreuses applications dans divers domaines [99]. Les nanomatériaux ont des applications dans des domaines tels que la miniaturisation de l'électronique, la catalyse, l'optique, la biologie et le secteur de l'énergie. En outre, les nanomatériaux permettent de créer des puces informatiques de nouvelle génération, de meilleurs matériaux d'isolation, d'éliminer les polluants, des batteries à haute densité énergétique, des aimants puissants, des capteurs à haute sensibilité et des automobiles plus économes en carburant [100], [101]. De nombreuses applications des nanomatériaux sont explorées chaque jour. C'est pourquoi les nanosciences sont devenues le centre d'intérêt de la science moderne des matériaux en raison de leur importance technologique potentielle, qui découle des propriétés physiques uniques des nanomatériaux [102]–[106].

Dans ce contexte, les nanoparticules de ferrite, qui sont une classe de composants d'oxyde magnétique contenant de l'oxyde de fer comme composant principal, ont de nombreuses applications dans les applications électroniques et les dispositifs de communication [107]. Les nanoparticules de ferrite ont des propriétés structurales, magnétiques et mécaniques uniques. Les nanoparticules ont une variété d'applications technologiques dans l'imagerie électromagnétique à haute performance, les ferrofluides, la haute densité et les dispositifs spintroniques [108]–[110]. La ferrite de cobalt est un matériau magnétique dur bien connu avec une coercivité et une magnétisation de saturation relativement élevées [111], tandis que la ferrite de nickel est un matériau mou avec une coercivité et une magnétisation de saturation faibles [112].

Les nanoparticules de ferrite mixte indiquent que la ferrite Ni-Co de structure spinelle est un système magnétique accordable [113]. Ses propriétés magnétiques peuvent être modifiées en remplaçant les ions des sites octaédriques et tétraédriques par différents éléments du tableau périodique. Des recherches récentes sur la substitution des sites Fe de la ferrite de Ni-Co par différents cations tels que Zn, Cu, Mn, Al, Cr, Cd, Li et Zr ont montré une modification des interactions magnétiques à l'échelle atomique et ont entraîné des propriétés magnétiques différentes [114]–[117]. Les propriétés magnétiques de la ferrite Ni-Co peuvent être modifiées avec succès par dopage avec des éléments de terres rares. Les électrons de la couche 4f sont à l'origine du magnétisme dans les ions des éléments de terres rares qui ont des propriétés magnétiques variées et dont les moments magnétiques vont de 0 ( $\text{La}^{3+}$ ) à  $10,5 \mu_{\text{B}}$  ( $\text{Dy}^{3+}$ ) [113], [118], [119].

Les propriétés magnétiques de la ferrite Ni-Co sont principalement dues à une interaction de super-échange prédominante entre les cations des sites tétraédriques et octaédriques par l'intermédiaire des ions oxygène, c'est-à-dire que le comportement magnétique est largement régi par le couplage de spin des électrons 3d [120]. L'interaction de super-échange prédominante entre les cations des sites tétraédriques et les cations des sites octaédriques est principalement à l'origine des propriétés magnétiques dans la structure spinelle [121]. L'une des méthodes utilisées dans la littérature pour améliorer ces interactions est le remplacement des ions Fe par une petite quantité de cations de terres rares qui peuvent sembler coupler des électrons 3d-4f dans une structure spinelle. En outre, d'autres propriétés magnétiques peuvent être modifiées (moment magnétique, constante d'anisotropie magnétocristalline, coercivité magnétique, etc).

D'après la littérature, plusieurs études mentionnent la synthèse de nanoparticules de ferrite substituées par des éléments de terres rares sous forme monophasée par plusieurs voies chimiques malgré la faible solubilité des terres rares dans la matrice en raison de la grande différence entre le rayon ionique des ions de terres rares et celui du  $\text{Fe}^{3+}$  [122], [123]. D'autres études confirment que la substitution d'éléments non magnétiques au Fe dans la structure spinelle peut générer des défauts magnétiques sans distorsion du réseau, ce qui améliore la force coercitive des nanoparticules [124].

L'un des principaux problèmes de la ferrite spinelle est le contrôle de la taille des nanoparticules en raison du taux de nucléation élevé, ce qui limite la préparation de nanomatériaux de taille spécifique pour des technologies telles que les applications magnétiques douces [121], [123]. Par conséquent, la substitution par plusieurs ions à grand rayon ionique peut limiter la nucléation en raison de l'énergie de formation de liaison élevée des éléments de substitution, ce qui favorise la formation de matériaux à l'échelle nanométrique.

Par conséquent, notre objectif est de modifier les propriétés physiques de la ferrite Ni-Co en la dopant simultanément avec plusieurs éléments selon la formule suivante  $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.59}\text{Mo}_{0.1}\text{Gd}_{0.2}\text{Sm}_{0.1}\text{Tb}_{0.01}\text{O}_4$  (Ni-Co-RE) recouverte d'acide oléique en une seule étape par la méthode de la co-précipitation. À notre connaissance, aucun travail similaire n'a été rapporté. Ces nanoparticules peuvent être utilisées pour des applications magnétiques douces telles que les dispositifs de mémoire et les applications d'hyperthermie.

## 3.2 Matériel et méthodes

### 3.2.1 Détails expérimentaux

Les nanoparticules magnétiques de ferrite  $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Gd}_{0.2}\text{Mo}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{Tb}_{0.01}\text{O}_4$  (Ni-Co-RE) ont été synthétisées par la méthode de co-précipitation. Les précurseurs de départ utilisés sont les chlorures ( $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et ( $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), ( $\text{FeCl}_3$ ), ( $\text{GdCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), ( $\text{MoCl}_5$ ), ( $\text{SmCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et ( $\text{TbCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Ils sont dissous dans un volume de 50 ml d'eau distillée. Deux solutions sont préparées séparément, une solution équimolaire de ( $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et de ( $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), puis une solution contenant ( $\text{FeCl}_3$ ), ( $\text{GdCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), ( $\text{MoCl}_5$ ), ( $\text{SmCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), et ( $\text{TbCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) avec les rapports molaires  $\text{Fe} : \text{Gd} : \text{Mo} : \text{Sm} : \text{Tb} = 1.59 : 0.2 : 0.1 : 0.01$ . Les deux solutions sont mélangées dans un ballon à deux cols, puis agitées mécaniquement pendant 15 minutes à reflux à 60 °C, puis la température est augmentée à 80 °C pour rendre le mélange homogène. Dès que la température atteint 80 °C, une solution basique de NaOH, 3M est injectée goutte à goutte, et enfin le mélange est laissé sous reflux et agitation à 80 °C pendant 1h15min.

Le précipité noir obtenu est récupéré par filtration sous vide, puis lavé à l'eau distillée chaude, afin d'éliminer les chlorures de sodium (NaCl), produit secondaire de la réaction. Le précipité est séché au four à 80 °C pendant une nuit pour éliminer l'eau. Après séchage, la poudre séchée est broyée à l'aide d'un mortier en agate et calcinée à 500 °C pendant 2 h. La poudre calcinée est ensuite caractérisée par différentes techniques de caractérisation.

### 3.2.2 Caractérisation physico-chimique des échantillons

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

### 3.2.3 Détails des calculs

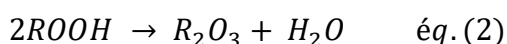
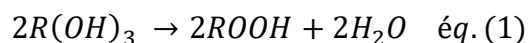
La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec les potentiels de l'onde augmentée projetée (PAW) (QE PW DFT package) [125] a été utilisée pour l'optimisation structurale des systèmes étudiés. L'approximation PBE-GGA a été utilisée pour le traitement du potentiel d'échange-corrélation [126], avec une coupure d'énergie fixée à 612 eV [127]. Les systèmes étudiés ont été entièrement relaxés à l'aide de l'algorithme BFGS jusqu'à ce que les forces et la pression soient inférieures à 5 mRy/Bohr et 0,5 kbar, respectivement. Après la relaxation structurale, les énergies totales, les propriétés magnétiques et électroniques ont été calculées avec la méthode FP-LAPW, telle qu'elle est mise en œuvre dans le code WIEN2k [128]. Le potentiel d'échange-corrélation a été approximé par l'approximation GGA [126]. Dans le cas présent, nous avons utilisé les valeurs de  $U_{\text{eff}}$  calculées de manière autoconsistante à partir des références [129], [130] :  $U_{\text{eff}}(\text{Fe}^{3+}_{\text{A}}) = 6,33$  eV,  $U_{\text{eff}}(\text{Fe}^{3+}_{\text{B}}) = 7,38$  eV,  $U_{\text{eff}}(\text{Co}^{2+}_{\text{B}}) = 6,71$  eV, et  $U_{\text{eff}}(\text{Ni}^{2+}_{\text{B}}) = 5,1$  eV. Pour Mo, Sm, Tb et Gd, nous avons utilisé une valeur de  $U_{\text{eff}} = 1,5$  eV. Cette méthode dans laquelle le paramètre  $U_{\text{eff}}$  est calculé de manière autoconsistante sera appelée dans le texte "GGA +  $U_{\text{sc}}$ ". La zone de Brillouin (BZ) a été échantillonnée sur une maille tétraédrique avec au moins 2200 k-points/(nombre d'atomes dans la cellule). Les critères de convergence ont été fixés à  $10^{-5}$  Ry (Ry : Rydberg) pour l'énergie. Tous les calculs ont été polarisés en spin en utilisant une configuration de spin ferrimagnétique où les spins des sites A et B sont opposés.

## 3.3 Résultats et discussions

### 3.3.1 Analyses thermogravimétrique

La poudre ainsi synthétisée (non calcinée) est analysée par thermogravimétrie afin d'étudier son comportement thermique en chauffant l'échantillon de 25 à 800 °C à une vitesse de 10 °C/min. La *figure 43* représente le thermogramme obtenu pour l'échantillon (Ni-Co-RE). La courbe TGA montre l'existence de trois pertes de masse d'un total de 17,5 % accompagnées de trois pics exothermiques dans la courbe DTG, la première perte de masse représente 7,75 % de la masse de l'échantillon et se situe entre 25 et 180 °C. Elle correspond à la perte de la masse de l'échantillon. Elle correspond à l'évaporation des molécules d'eau d'hydratation adsorbées à la surface de la poudre analysée, ainsi qu'au départ des molécules d'eau physiquement attachées aux nanoparticules. La deuxième perte de masse se situe entre 200 et 280 °C et représente 6,5% de la masse totale. Cette perte représente le départ de la partie libre des molécules d'acide oléique car la désorption de cet acide se fait généralement entre 200 et 400 °C et conduit à un mélange de

plusieurs composés [131], [132]. Alors que la troisième perte de masse qui se situe entre 280 et 500 °C est liée à la déshydratation des réactifs ainsi qu'à la déshydroxylation des hydroxydes [133]–[135], car l'utilisation de NaOH lors de la synthèse conduit à la formation d'un précipité formé d'hydroxydes composés principalement de Ni(OH)<sub>2</sub>, Co(OH)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>, Gd(OH)<sub>3</sub>, Mo(OH)<sub>5</sub>, Sm(OH)<sub>3</sub>, et Tb(OH)<sub>3</sub>. Ces hydroxydes seront transformés en deux étapes en un mélange d'oxydes selon les deux réactions suivantes, ce qui explique la perte de masse observée. (Avec R = Fe, Gd, Sm, Tb...) :



Afin de calculer le nombre de molécules d'acide oléique adsorbées à la surface des nanoparticules, nous avons utilisé la formule suivante :

$$N = D^3 \frac{4\rho\pi\omega Na}{3(100 - \omega)M(OA)}$$

où N est le nombre de molécules d'acide oléique par particule, ρ est la densité de l'échantillon, D est le rayon moyen des particules qui est obtenu à partir des images de microscopie électronique à transmission (TEM), ω est la perte de masse en %, Na est le nombre d'Avogadro, et M(OA) est la masse molaire de l'acide oléique est égale à 282,47 g/mol. Nous avons trouvé que le nombre de molécules adsorbées à la surface de l'échantillon est N = 94,76.

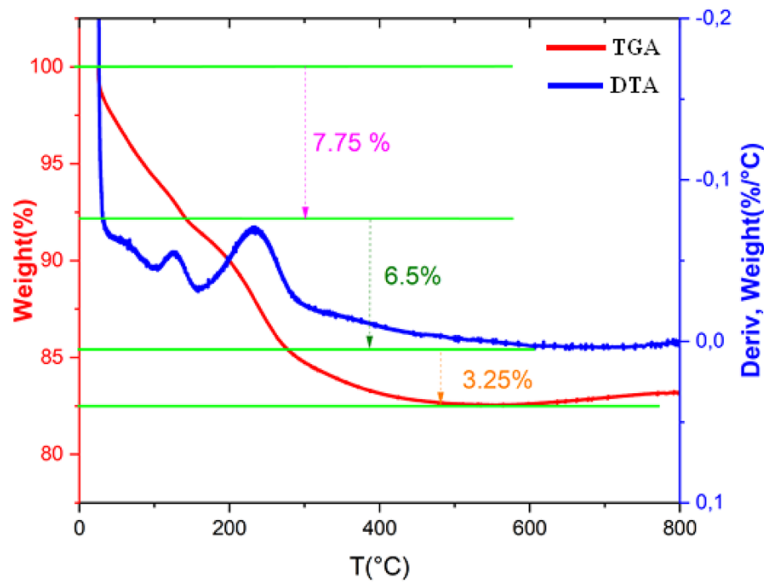


Figure 43. Analyses TGA de la poudre non calcinée (précipité).

### 3.3.2 Analyses structurales par diffraction des rayons X

L'analyse de ce diagramme de diffraction des rayons X indique que le composé élaboré cristallise dans la structure spinelle avec le groupe spatial Fd-3 m, en accord avec les résultats précédemment trouvés dans la littérature [122]. En comparant le diffractogramme obtenu expérimentalement avec celui répertorié dans la base de données cristallographiques (COD) N° 96-951-0064 pour  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et (COD) N° 96-951-0065 pour  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , nous n'avons observé aucune différence dans la position des lignes de diffraction entre les spectres expérimentaux et théoriques et aucun pic de phase secondaire supplémentaire, ce qui implique que la phase obtenue est pure. D'autre part, les éléments de terres rares sont connus pour avoir une faible solubilité dans la matrice spinelle, ce qui conduit à la formation de la phase orthoferrite ( $\text{AFeO}_3$ ) [124]. Cependant, dans ce travail, aucune seconde phase n'a été observée, et les éléments dopants ont donc été insérés avec succès et ont occupé les sites cristallographiques de la structure spinelle.

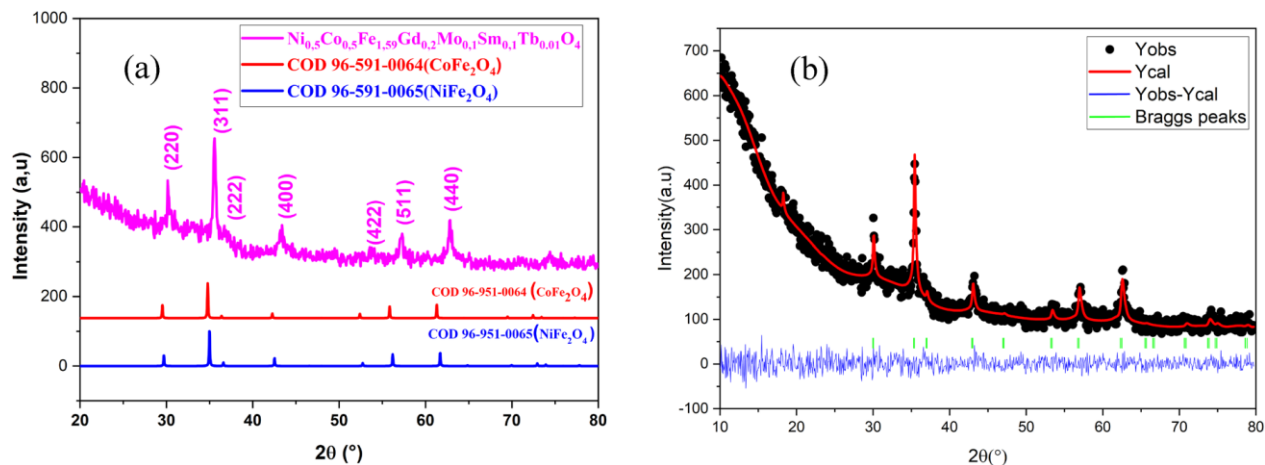


Figure 44. Représente les spectres (XRD) de notre échantillon (a) et l'analyse d'affinement Rietveld de notre échantillon (b).

Afin d'analyser les données de diffraction des rayons X (DRX) de la phase élaborée et de déterminer leurs paramètres structuraux, un affinement par la méthode de Rietveld à l'aide du programme Full-prof a été effectué, comme le montre la *figure 44*. L'analyse d'affinement de Rietveld de notre échantillon révèle une phase spinelle pure avec tous les pics indexés à la structure cubique de l'espace de groupe Fd-3 m. Le paramètre de réseau trouvé est (a), (b), (c), (d), (e) et (f). Le paramètre de réseau trouvé est ( $a = 8.3729 \text{ \AA}$ ) qui est en accord avec les résultats trouvés dans la littérature [136]–[138]. D'autre part, les positions atomiques ont été déterminées. Les positions atomiques ont été déterminées et sont représentées dans le tableau 1. La taille des cristallites a été déterminée par la formule de Debye Scherrer présentée ci-dessous :

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos(\theta)}$$

Avec D la taille des cristallites en nm,  $\theta$  l'angle d'incidence des rayons X, B la largeur à mi-hauteur en radian,  $k = 0,9$  la constante de Scherrer, et  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$  la longueur d'onde du rayonnement incident. La valeur trouvée de la taille des cristallites est de 21 nm et ce résultat montre que notre échantillon est nanométrique.

La distribution cationique est l'un des facteurs qui influencent les propriétés physiques de la structure spinelle. Dans la littérature, il existe plusieurs méthodes pour déterminer la distribution cationique [139]–[141]. Dans ce travail, nous avons déterminé la distribution cationique en exploitant le spectre XRD en utilisant la méthode proposée par Bertaut [142]. Les résultats de la distribution cationique estimée sont présentés dans le tableau S1. Il est clair que les terres rares

occupent le site octaédrique en raison du grand rayon ionique de ces éléments. D'autre part, les autres éléments comme  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  sont distribués à la fois dans les sites octaédriques et tétraédriques, ce qui indique que notre structure est cristallisée dans la structure spinelle mixte. Les rayons des sites  $r_A$  et  $r_B$  sont également déterminés [143]. On constate que les valeurs obtenues sont en corrélation avec les valeurs obtenues dans la littérature, où le rayon du site octaédrique est plus grand que le rayon du site tétraédrique. Par contre, la différence observée dans les valeurs des paramètres de réseau théoriques et expérimentaux. Ceci est dû au fait que la formule utilisée pour calculer la constante de réseau théorique est exprimée en supposant une cellule unitaire idéale avec une structure de spinelle dans laquelle les anions et les cations sont disposés comme des sphères complètement rigides. Le paramètre interne  $u_{43m}$  obtenu est de  $0,3875 \text{ \AA}$ .

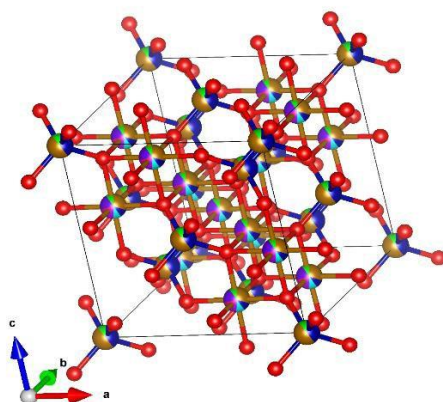


Figure 45. Structure cubique de l'échantillon préparé.

Tableau 8. Positions atomiques obtenues à partir de l'affinement Rietveld.

Atome	$x$	$y$	$z$	Site	Symétrie
Co	0.25000	0.25000	0.25000	8a	-43m
Fe	0.37500	0.62500	0.37500	16d	-3m
Ni	0.25000	0.25000	0.25000	8a	-43m
Co	0.37500	0.62500	0.37500	16d	-3m
Fe	0.25000	0.25000	0.25000	8a	-43m
Ni	0.37500	0.62500	0.37500	16d	-3m
Mo	0.37500	0.62500	0.37500	16d	-3m
Gd	0.37500	0.62500	0.37500	16d	-3m
Sm	0.37500	0.62500	0.37500	16d	-3m

Tb	0.37500	0.62500	0.37500	16d	-3m
O	0.38000	0.37690	0.37690	32e	3m

### 3.3.3 Analyses par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier

Pour compléter l'étude et confirmer la formation de tous les sites cristallographiques caractérisant la structure spinelle et confirmer la présence de couches d'acide oléique à la surface des nanoparticules, une analyse FTIR a été réalisée. La *figure 46* représente le spectre de notre échantillon. Le spectre montre plusieurs liaisons caractéristiques. La liaison  $\nu_1 = 409.20 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'étirement de la liaison M-O (M=Co, Fe) dans le site tétraédrique. La liaison située à  $\nu_2 = 602,36 \text{ cm}^{-1}$  est associée aux vibrations d'étirement de la liaison M-O (M = Co, Fe, Mo, Tb, Sm et Gd) dans le site tétraédrique [144]. Les pics à  $\nu_6 = 1173 \text{ cm}^{-1}$  sont associés au mode d'étirement de la liaison C-C. Les pics à  $\nu_8 = 1479.41$  et  $\nu_7 = 1384.54 \text{ cm}^{-1}$  sont typiques de l'étirement symétrique et asymétrique du groupe  $\text{COO}^-$  [145], ce qui indique que la couche d'acide oléique a été déposée avec succès sur la surface des nanoparticules ; en outre, un petit pic de bande  $\nu_{12} = 1734.67 \text{ cm}^{-1}$  a été détecté dans notre échantillon, ce qui indique que les groupes carboxylates sont attachés à la surface des nanoparticules [145], [146].

La bande située à  $\nu_{13} = 2929.10 \text{ cm}^{-1}$  correspond à l'étirement asymétrique et symétrique des groupes  $\text{CH}_3$ , et celles observées à  $\nu_{12} = 2856.07$  et  $\nu_3 = 764.12 \text{ cm}^{-1}$  [147], [148] contribuent aux vibrations d'étirement et de balancement asymétriques et symétriques des groupes  $\text{CH}_2$  [149]. Les bandes apparaissant à  $\nu_{14} = 3428,03 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_9 = 1631,61 \text{ cm}^{-1}$  sont associées au mode d'étirement de l'hydroxyle O-H et aux vibrations de la molécule d'eau H-O-H [150]. D'autre part, les deux bandes faibles à  $\nu_{11} = 1989,26$  et  $\nu_4 = 848,07 \text{ cm}^{-1}$  sont des bandes de combinaison. La bande située à  $\nu_5 = 939,53 \text{ cm}^{-1}$  est associée à l'interaction O-H-O dimère [151].

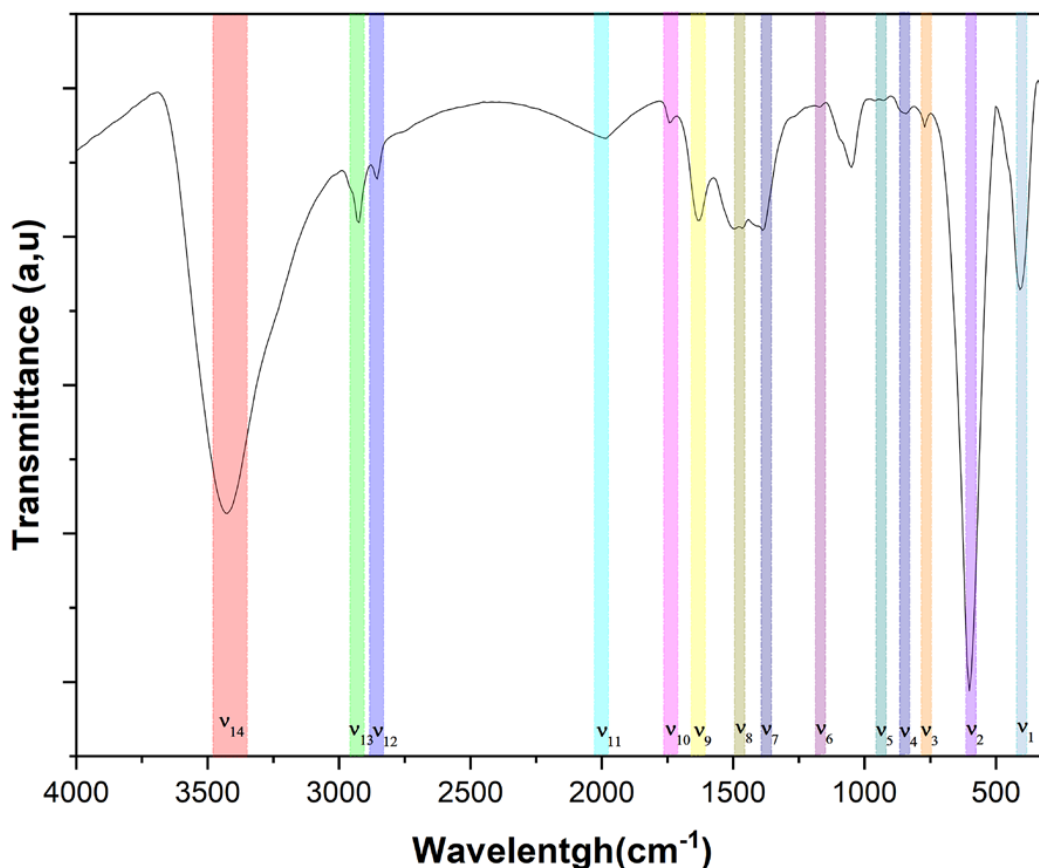


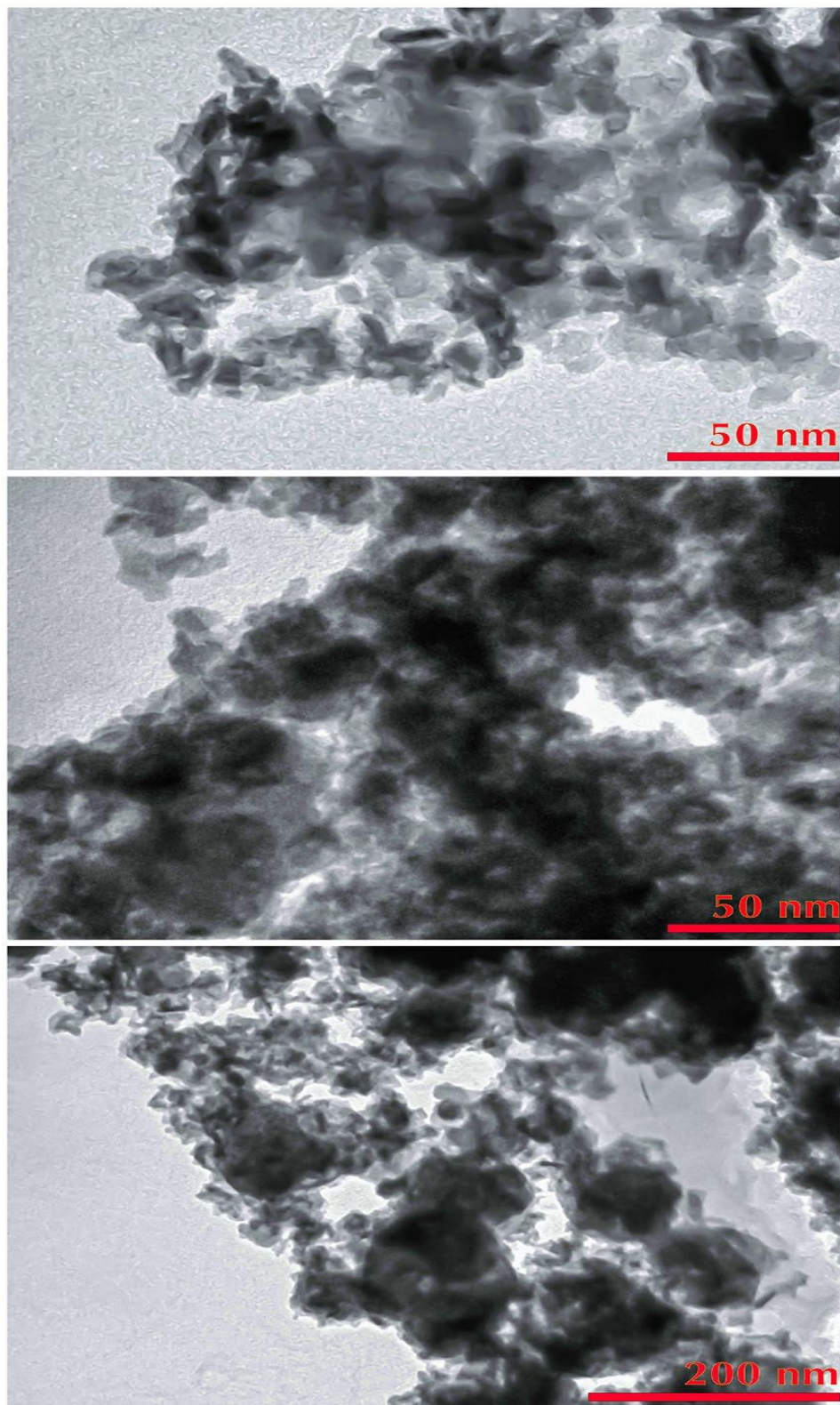
Figure 46. Spectres FTIR de notre échantillon avec les différentes liaisons chimiques détectées.

Plusieurs chercheurs signalent que cet acide a une grande affinité pour les oxydes à base de fer et de cobalt en raison de l'interaction chimique entre leurs groupes ( $-\text{COO}^-$ ) et les atomes de fer et de cobalt [147], [152]–[155]. Les types d'interaction peuvent être identifiés en mesurant la différence de nombre d'onde ( $\Delta$ ) 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 si  $\Delta (< 110\text{ cm}^{-1})$ , elle correspond au bidentate chélateur. La valeur moyenne ( $\Delta = 140\text{--}190\text{ cm}^{-1}$ ) correspond au chélateur bidentate [153],[156],[157]. Dans ce travail, la valeur de  $\Delta$  obtenue est de  $95\text{ cm}^{-1}$ , ce qui suggère que le type d'interaction du chélateur bidentate est probablement attribué au groupe ( $-\text{COO}^-$ ) et aux atomes de fer et de cobalt [157]. D'autres chercheurs rapportent que l'acide oléique peut former des couches multiples à la surface des nanoparticules. Dans notre travail, nous assistons à la formation d'une structure monocouche d'acide oléique, cette couche forme un revêtement à la surface des nanoparticules par liaison chimique du groupe ( $-\text{COO}^-$ ) avec le fer et le cobalt. L'absence d'une autre couche s'explique par l'absence de la bande ( $\text{C}=\text{O}$ ) car les autres couches sont formées par

l'interaction hydrophobe des chaînes aliphatiques de la première couche et de l'autre couche [146], [156], [158].

### 3.3.4 Étude morphologique

La technique TEM a été utilisée pour vérifier la morphologie et la taille des nanoparticules synthétisées (Ni-Co-RE). D'après les images TEM présentées dans la *figure 47*, les nanoparticules présentent une forme irrégulière, et certaines nanoparticules plus petites ont une morphologie sphérique. En outre, en raison de la forte nature magnétique de l'échantillon, certaines des nanoparticules sont agglomérées et apparaissent dans certaines zones. La distribution de la taille des nanoparticules et la taille moyenne sont estimées à l'aide du logiciel Image J. D'après l'estimation, les nanoparticules ont une taille nanométrique comprise entre ~ 4-25 nm, et la taille moyenne est de ~ 9,5 nm (Fig. 4). Nos résultats morphologiques sont en accord avec la littérature. En effet, la taille et la forme des nanoparticules sont significativement affectées par différents facteurs, tels que la méthode de synthèse, les paramètres expérimentaux et les éléments de dopage [159]–[161]. La littérature montre que l'ajout de terres rares dans la microstructure de base de la ferrite Ni-Co peut affecter la distribution de taille et la forme des nanoparticules [162], ce qui est le cas dans de nombreux travaux tels que le dopage par  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ , et  $\text{Tb}^{3+}$  [122], [163]–[167].



*Figure 47. Images TEM des nanoparticules (Ni-Co-RE).*

### 3.3.5 Analyse magnétique

Les propriétés physiques des nanoparticules (Ni-Co-RE) préparées dans ce travail sont déterminées par des mesures magnétiques (Fig. 5). Comme on le sait, la méthode de synthèse, la concentration en dopant, la taille des nanoparticules et d'autres paramètres ont un impact sur le comportement des nanoparticules magnétiques [166]. Dans ce sens, l'analyse a été effectuée en appliquant un champ magnétique de -50 kOe à trois températures : 5, 80 et 300 K. Les boucles d'hystérésis M-H de la ferrite spinelle (Ni-Co-RE) sont représentées dans la Fig. 5(a). Toutes les courbes magnétiques montrent des propriétés superparamagnétiques et une magnétisation modérée avec une augmentation monotone avec l'augmentation du champ magnétique qui est la plus apparente à 5 K. Ce résultat est attendu en raison des petites nanoparticules magnétiques présentant un comportement superparamagnétique. En effet, en raison de la petite taille des nanoparticules, l'existence d'un comportement superparamagnétique à toutes les températures d'analyse indique que l'énergie thermique est supérieure à l'énergie d'anisotropie magnétocristalline responsable de l'orientation des spins des ions magnétiques dans une certaine direction [168].

L'aimantation de saturation (valeur  $M_s$ ) est estimée par M et la courbe 1/H à partir de la région à haut champ de la courbe d'aimantation avec l'axe d'aimantation [123], [169]. La valeur trouvée est de 72,5, 50,4 et 38,8 emu/g à 5, 80 et 300 K, respectivement [Fig. 5(c)]. La valeur  $M_s$  augmente de 38,8 à 72,5 emu/g lorsque l'on passe de 300 à 5 K, car à basse température, l'énergie thermique diminue ; par conséquent, il y aura un alignement des moments magnétiques parallèlement à la direction du champ magnétique appliqué [123]. La valeur obtenue à température ambiante est comparable aux valeurs trouvées dans la littérature pour la ferrite Ni-Co synthétisée par la méthode de co-précipitation et d'autres méthodes. Les résultats montrent et confirment que les propriétés magnétiques des ferrites spinelles Ni-Co sont variées car elles dépendent de plusieurs facteurs tels que la méthode de synthèse, la taille des nanoparticules, la distribution des cations, la température de calcination et la nature des éléments dopants [122]. De plus, la valeur  $M_s$  estimée dans ce travail est inférieure à la valeur  $M_s$  de la ferrite spinelle de Ni-Co en vrac [167].

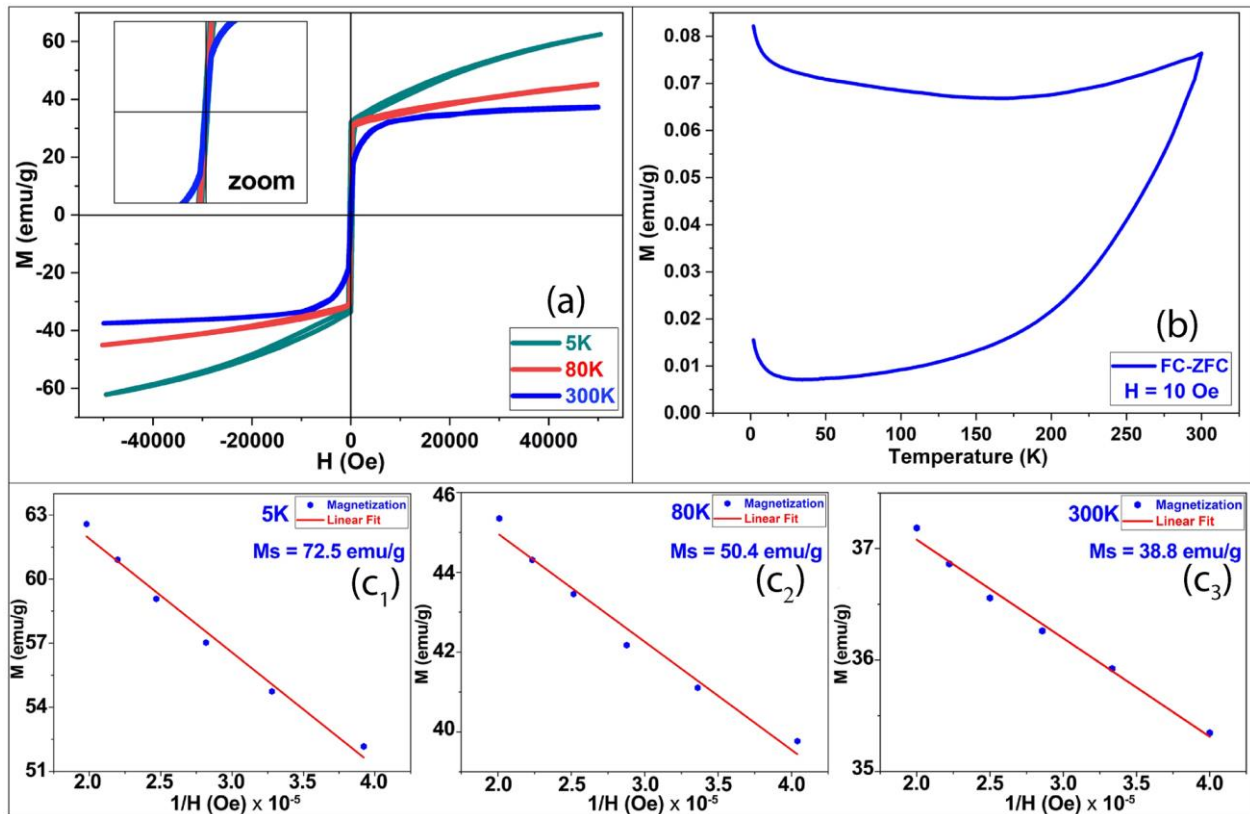


Figure 48. (a) Boucles d'hystérésis magnétique de  $Ni_{0,5}Co_{0,5}Fe_{1,59}Mo_{0,1}Gd_{0,2}Sm_{0,1}Tb_{0,01}O_4$  à 5, 80 et 300 K. (b) Refroidissement par champ et refroidissement sans champ (c) Courbe de  $M$  en fonction de  $1/H$ . (c) Courbe  $M$  en fonction de  $1/H$  à 5, 80 et 300 K.

Ce comportement peut être expliqué par la distribution cationique et la taille des nanoparticules. Pour la ferrite spinelle Ni-Co pur, il s'agit d'une structure spinelle inverse, mais dans notre ferrite spinelle (Ni-Co-RE), il s'agit d'une structure spinelle mixte due aux effets de surface, comme le montre la distribution cationique estimée dans la section d'analyse XRD. En effet, le  $Co^{2+}$  est caractérisé par un fort couplage spin-orbite, qui contribue à l'augmentation des interactions d'échange, de sorte que la présence de  $Co^{2+}$  dans le site octaédrique à la structure, un ordre magnétique important [168]. Ce fort couplage spin-orbite du  $Co^{2+}$  dans le site octaédrique peut provoquer une forte anisotropie magnétocristalline qui peut influencer la température de blocage  $T_B$  des nanoparticules [123].

La variation de l'aimantation en fonction de la température des nanoparticules (Ni-Co-RE) pour le refroidissement par champ (FC) et le refroidissement sans champ (ZFC) à un champ magnétique statique de 10 Oe est illustrée dans la Fig. 5(b). Il est clair que la température de blocage  $T_B$  est supérieure à 300 K. En général, le comportement superparamagnétique est souvent observé

à des températures supérieures à la température de blocage  $T_B$ . Cependant, à des températures suffisamment élevées, l'énergie d'anisotropie du petit volume de matériau ferromagnétique peut devenir inférieure à l'agitation thermique, et l'aimantation peut basculer d'une direction à l'autre au-delà de la barrière d'énergie d'anisotropie. La température de blocage  $T_B$  est donc une température de transition entre l'état superparamagnétique et l'état bloqué. Lorsque l'orientation du moment magnétique de chaque particule est bloquée, l'ordre magnétique est observé, ce qui signifie que la température est inférieure à la température de blocage  $T_B$  [123]. Dans ce travail, aucun comportement ferromagnétique n'est observé dans les trois mesures magnétiques à 5, 80 et 300 K, et la température de blocage est inférieure à 300 K [Fig. 5(b)], et toutes les mesures magnétiques montrent le comportement superparamagnétique en raison de la taille des nanoparticules ( $\sim 9,5$  nm) plus petite que la taille critique démontrée par plusieurs chercheurs trouvés dans la littérature [170]–[172].

Dans ce travail, le choix du dopage en terres rares a été fait pour mieux comprendre et améliorer le comportement magnétique et sa dépendance aux propriétés structurales. En général, le comportement magnétique des ferrites est influencé par de nombreux facteurs tels que le moment magnétique élevé des terres rares dans certains cas, la faible solubilité des éléments de terres rares dans la structure spinelle, l'interaction magnétique  $Fe^{3+}-Fe^{3+}$  plus élevée que les interactions terres rares- $Fe^{3+}$  [173], [174]. Il existe trois types d'interactions magnétiques super-échangistes entre les cations dans la structure de la ferrite, à savoir les interactions A-A, B-B et les interactions A-B les plus fortes. Ces interactions sont affectées par les types de cations qui occupent les sites A et B. Cependant, on sait que les ferrites de cobalt et de nickel ont des structures de spinelles inversées, où les cations bivalents préfèrent les sites A et B, tandis que les cations trivalents ont fortement tendance à occuper les sites B. Le degré de substitution de A et B par différents ions dépend de la matrice et du rayon de l'ion. Comme on le sait, les cations de terres rares migrent dans les sites B, ce qui peut améliorer l'interaction super-échangiste en raison de leur grand moment magnétique ( $Gd^{3+}$ ,  $Sm^{3+} = 7, 0,71 \mu_B$ ) et de leur rayon ionique plus grand ( $Gd^{3+}$ ,  $Sm^{3+} = 0,938, 0,958 \text{ \AA}$ ) qui peut renforcer la distance entre les cations [168], [174], [175].

La présence de terres rares dans les sites B de notre structure de ferrite spinelle peut améliorer l'interaction super-échangiste de type  $Fe^{3+}-O-Gd^{3+}$ ,  $Fe^{3+}-O-Sm^{3+}$ ,  $Fe^{3+}-O-Mo^{3+}$  et  $Fe^{3+}-O-Tb^{3+}$  car les cations de terres rares sont caractérisés par de nombreuses propriétés telles qu'un

fort couplage spin-orbite ( $\text{Sm}^{3+}$ ) et un moment magnétique élevé ( $\text{Gd}^{3+}$ ) [122]. Cela nous amène à calculer les distances et les angles inter-ioniques pour mieux comprendre les interactions de super-échange dans notre structure. Ainsi, les distances inter-ioniques, les distances cation-cation (Me-Me : b, c, d, e, et f), et cation-anion (Me-O : p, q, r, et s) ainsi que les angles de liaison ( $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_4,$  et  $\theta_5$ ) sont calculés en utilisant les équations proposées par Lakhani et al. [176]

Comme expliqué précédemment, le comportement magnétique de la structure spinelle de la ferrite est largement régi par les interactions de super-échange A-A, B-B, et A-B, entre les cations des sites A et B. Il est important de noter que les angles de distance  $\theta_1$  et  $\theta_2$  sont liés à la structure spinelle de la ferrite. Il est important de noter que les angles de distance  $\theta_1$  et  $\theta_2$  sont liés aux interactions A-B, l'angle  $\theta_5$  est lié aux interactions A-A, et les angles  $\theta_3$  et  $\theta_4$  sont liés aux interactions B-B [177]. D'après les résultats, les distances inter-ioniques p diminuent tandis que les autres distances inter-ioniques augmentent, et l'angle de liaison  $\theta_4$  augmente tandis que les autres angles de liaison diminuent. Par conséquent, l'augmentation des valeurs des distances inter-ioniques pourrait être due au remplacement de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  par des terres rares  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$  plus grandes dans le site B [123]. D'autre part, l'augmentation de l'angle de liaison  $\theta_4$  indique que les interactions de super-échange B-B augmentent tandis que A-B et A-A diminuent en raison de la présence de cations de terres rares dans les sites B [168].

Pour étudier l'existence d'un canting de spin, deux moments magnétiques ont été calculés. Le moment magnétique expérimental par unité de magnéton de Bohr ( $n_B$ ) a été calculé par l'équation (5) et le moment magnétique de Néel par unité de magnéton de Bohr ( $n_B^N$ ) a été calculé sur la base de la distribution des cations au moyen de l'équation (6) [175] :

$$n_B = \frac{M_W \times M_S}{5585} \quad \text{éq. 5}$$

Où  $M_W$  est le poids moléculaire du nanomatériau ferrite et  $M_S$  est l'aimantation à saturation.

$$n_B^N = |M_B - M_A| \quad \text{éq. 6}$$

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

Les valeurs du moment magnétique expérimental et de Néel sont respectivement de 1,87 et 1,95  $\mu_B$ . La valeur du moment magnétique expérimental est inférieure à celle du moment magnétique de Néel, ce qui confirme qu'une partie des spins est canalisée [122], [168]. Ces valeurs

confirment la distribution cationique obtenue. Le comportement magnétique de Néel observé pour les présents échantillons a également été rapporté par des chercheurs dans la littérature [122], [178], [179]. De plus, le degré de l'effet de canting des spins est déterminé par l'angle de Yafet-Kittle ( $\theta_{Y-K}$ ) en utilisant l'équation suivante [180] :

$$\cos(\theta)_{Y-K} = \frac{n_B + M_A}{M_B} \quad \text{éq. 7}$$

La valeur calculée de l'angle Yafet-Kittle ( $\theta_{Y-K}$ ) est de  $9^\circ$ . Ce résultat indique et confirme que les spins canting coexistent avec les spins colinéaires. La présence de spin canting dans notre échantillon est due à l'effet nanométrique dû à la petite taille des nanoparticules (9,5 nm) [168].

### 3.3.6 Etude théorique par la méthode DFT

Dans cette section, les systèmes étudiés sont examinés d'un point de vue théorique à l'aide de calculs DFT. La distribution cationique déterminée à l'aide des données XRD actuelles montre que la ferrite spinelle étudiée adopte la structure spinelle inverse, dans laquelle le Ni et le Co occupent principalement les sites octaédriques (site B), tandis qu'environ la moitié du Fe occupe le site tétraédrique (site A) et l'autre moitié le site B. Nous notons que tous les éléments dopants Mo, Sm, Tb, et Gd remplacent le Fe dans le site B.

Pour étudier l'effet du dopage de la ferrite spinelle Ni-Co avec les éléments Mo, Sm, Tb et Gd, des cellules primitives contenant 56 atomes (8 unités de formule) ont été créées, avec une formule équivalente :  $(Fe)A[Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe_{0.875}X_{0.125}]BO_4$  avec  $X = \{Mo, Sm, Tb, Gd\}$ . Nous désignons le système de ferrite spinelle non dopé de formule  $NiCoFe_2O_4$  par NCF, et les systèmes dopés par NCF-RE. Le tableau 2 présente le paramètre de réseau "a" calculé pour les systèmes NCF non dopés et dopés. D'après la littérature, les paramètres structurels, y compris le paramètre de réseau, dépendent fortement des conditions de fabrication. Des études expérimentales antérieures ont montré que le paramètre "a" se situait dans la plage [8,3420 Å, 8,3716 Å] pour les NCF vierges [181], [182].

Le paramètre "a" calculé pour le NCF non dopé est de 8,3408 Å, ce qui est en dehors de la plage susmentionnée, mais très proche de la valeur expérimentale de 8,3420 Å [181]. En outre, on peut constater que le dopage de la structure du NCF avec du Mo augmente le paramètre "a" de 0,35 %, tandis que le dopage avec du Sm, du Tb et du Gd entraîne une augmentation de 0,75 %, 0,66 % et 0,69 %, respectivement. Expérimentalement, le dopage du NCF avec les quatre dopants entraîne

également une augmentation du paramètre de réseau (de 0,38 %). On observe ici que les pourcentages d'augmentation calculés sont en accord avec l'expérience. Cela peut s'expliquer en termes de rayons ioniques. En effet, les rayons ioniques de tous les dopants, à savoir  $\text{Mo}^{3+}$  (0,69 Å),  $\text{Sm}^{3+}$  (0,958 Å),  $\text{Tb}^{3+}$  (0,923 Å), et  $\text{Gd}^{3+}$  (0,938 Å) sont plus grands que ceux des atomes substitués, qui sont  $\text{Fe}^{3+}$  (0,645 Å),  $\text{Ni}^{3+}$  (0,60 Å), et  $\text{Co}^{3+}$  (0,61 Å) [183], [184].

Les valeurs de l'énergie de substitution  $E_{\text{sub}}$ , qui est l'énergie correspondant à la substitution d'un atome de Fe par Mo, Sm, Tb et Gd, ont été calculées à l'aide de la méthode GGA+Usc et figurent dans le tableau 2. La valeur de  $E_{\text{sub}}$  est très utile pour déterminer dans quelle mesure le dopage du système avec une quantité donnée de dopants est favorable d'un point de vue énergétique.

Les valeurs d' $E_{\text{sub}}$  relatives à la substitution de Mo, Sm, Tb et Gd dans la structure du NCF peuvent être calculées à l'aide de l'équation :

$$E_{\text{sub}}(RE) = E_{\text{NCF-RE}} + E_{\text{Fe}} - E_{\text{NCF}} - E_{\text{RE}}$$

Où  $E_{\text{Fe}}$  est l'énergie totale par atome de Fe, tandis que  $E_{\text{RE}}$  est celle de l'élément dopant RE, tous ces éléments étant calculés dans leur structure la plus stable.  $E_{\text{NCF}}$  est l'énergie totale du système NCF non dopé, tandis que  $E_{\text{NCF-RE}}$  est l'énergie totale calculée du système dopé correspondant. On constate que toutes les valeurs  $E_{\text{sub}}$  sont négatives, ce qui indique que le dopage du NCF par Mo, Sm, Tb et Gd est énergétiquement favorable.

Les propriétés magnétiques des systèmes NCF vierges et dopés ont été calculées et sont répertoriées dans le tableau 2. On constate que le moment magnétique total  $M_{\text{tot}}$  du système dopé au Mo est inférieur à celui du système non dopé, tandis que le dopage au Tb et au Gd entraîne une augmentation de la valeur de  $M_{\text{tot}}$  du NCF. Le dopage avec Sm n'a pas d'effet sur  $M_{\text{tot}}$  bien que Sm ait un moment magnétique de spin plus important que celui du Fe dans le site B. On peut conclure que le dopage du NCF avec tous les dopants entraîne une augmentation de  $M_{\text{tot}}$ . Les moments magnétiques de spin calculés du Fe dans les sites A et B restent à peu près inchangés après dopage et correspondent à des ions  $\text{Fe}^{3+}$ , la même observation est valable pour le Co et le Ni, et leurs moments magnétiques sont caractéristiques des ions  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  [185]. Les valeurs des moments magnétiques de Mo, Sm, Tb et Gd sont caractéristiques des cations  $\text{Mo}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  et  $\text{Gd}^{3+}$ .

Tableau 9. Paramètre de réseau "a" calculé, énergies de substitution  $E_{sub}$  de Mo, Sm, Tb, et Gd dans les systèmes NCF dopés, moment magnétique total  $M_{tot}$ , et moment magnétique de spin  $M$  de FeX (Fe dans le site X), Ni, Co, Mo, Sm, Tb, et Gd, calculés en utilisant la méthode GGA + Usc.

Config.	$a$ (Å)	$E_{sub}$ (eV)	$M_{tot}$ ( $\mu_B/f.u.$ )	$M(Fe_A)$	$M(Ni)$	$M(Co)$	$M(Fe_B)$	$M(X)$
NCF	8.3408	-	2.50	-4.07	1.69	2.69	4.22	-
NCF-Mo	8.3701	-0.35	2.00	-4.07	1.70	2.70	4.21	1.15
NCF-Sm	8.4033	-6.26	2.50	-4.07	1.70	2.69	4.22	4.94
NCF-Tb	8.3959	-7.24	2.63	-4.07	1.70	2.69	4.21	5.85
NCF-Gd	8.3986	-7.64	2.75	-4.08	1.70	2.70	4.21	6.85

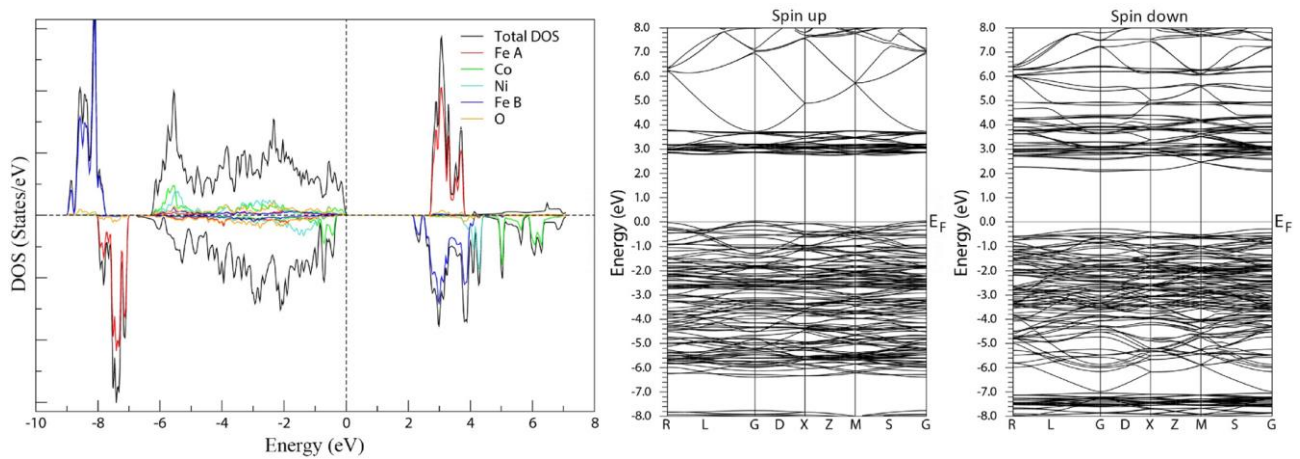


Figure 49. Densité d'états totale et partielle (Fe dans les sites A et B, Co, Ni, O sphères LAPW), ainsi que structures de bandes électroniques de spin-up et spin-down du NCF vierge, calculées à l'aide de la méthode GGA + Usc.

La densité totale d'états (DOS) et la densité partielle d'états (PDOS) du NCF vierge, accompagnées de leurs structures de bandes électroniques correspondantes, calculées à l'aide de la méthode GGA + Usc, sont illustrées à la *figure 49*. L'énergie de Fermi est fixée à zéro. La structure électronique est caractéristique d'un isolant. Nous remarquons des états de spin minoritaires du Fe qui sont dus au fait que les interactions entre les cations dans les sites A et B sont antiferromagnétiques, de sorte que leurs orientations de spin sont opposées. La densité partielle des états des atomes de Fe dans le site A révèle des bandes de valence localisées dans le canal de spin minoritaire se situant à des énergies basses d'environ -7,5 eV. Ces états correspondent à des ions  $Fe^{3+}$  à spin élevé dans un environnement coordonné par un tétraèdre avec une configuration électronique de  $e^2 t_2^3$ . Le PDOS des atomes de Fe dans le site octaédrique montre également des

bandes localisées dans le canal de spin majoritaire se situant autour de - 8 eV. Ces états sont caractéristiques des ions  $\text{Fe}^{3+}$  à spin élevé dans un environnement coordonné octaédriquement avec une configuration électronique de  $t_{2g}^3 e_g^2$ . D'autre part, les états Co et Ni dans le site B s'étendent sur une gamme d'énergie plus large, ces états sont également fortement hybridés avec des états O-p et correspondent à des ions  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  coordonnés de manière octaédrique dans l'état de spin élevé avec des configurations électroniques de  $t_{2g}^5 e_g^2$  et  $t_{2g}^6 e_g^2$ , respectivement.

Ces résultats sont en accord avec la distribution cationique obtenue à partir de données expérimentales telles que l'analyse XRD et FTIR. Selon un travail précédemment publié sur les systèmes NCF dopés au Sm, au Mo- et au Gd [122], il a été observé que le dopage du NCF avec du Sm et du Mo provoque l'apparition d'états intermédiaires au milieu de la bande interdite du canal de spin majoritaire pour le dopage au Sm et dans les deux canaux de spin pour le dopage au Mo. Dans ce dernier cas, ces états sont localisés près du niveau de Fermi et sont constitués d'états Mo-3d et Fe-3d du site A. Cela suggère un comportement semi-métallique. Cela suggère un comportement semi-métallique du NCFO dopé au Mo avec une polarisation de spin de 100 %, même si elle est causée par des états d'impureté localisés. Des résultats similaires ont été trouvés dans d'autres travaux, à savoir les systèmes de phosphènes bleus dopés au Ti- et au Ni, le ZnO de type graphène dopé au Be, le silicane dopé au Ti-, au V- et au Mn et le germanane dopé au Ti- et au Mn [186]–[189].

On observe également que le niveau de Fermi n'est pas déplacé de manière significative avec le dopage au Sm, contrairement au dopage au Mo, où il se déplace vers la bande de conduction. En outre, la structure électronique du NCF dopé au Sm montre la création d'une bande d'impureté nette dans la bande interdite, constituée principalement d'états Sm-4f, avec des bandes supplémentaires dans la bande de valence maximale. Il est conclu que pour les cas de dopage Mo et Sm, ces états intermédiaires localisés, induits par l'introduction de ces dopants, peuvent fournir des sites de saut pour les électrons [190], ce qui peut réduire l'énergie requise pour la transition du maximum de la bande de valence au minimum de la bande de conduction [191]. Cela peut favoriser la conductivité électronique du système de ferrite Ni-Co.

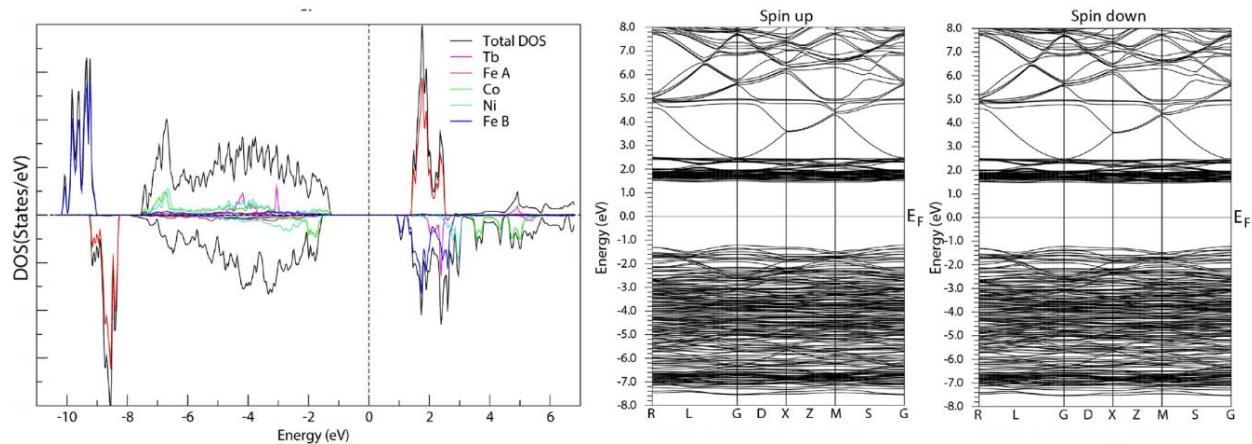


Figure 50. Densité d'états totale et partielle et structure de bande électronique des systèmes NCF dopés au Tb, calculée à l'aide de la méthode GGA + Usc.

La figure 50 montre la densité d'états et les structures de bandes respectives du système NCF dopé au Tb, calculées à l'aide de la méthode GGA + Usc. La structure électronique obtenue est assez similaire à celle du système NCF dopé au Gd [122]. En effet, les deux dopants ont des états 4f occupés dans une large fenêtre d'énergie, à l'exception du niveau de Fermi qui se trouve au milieu du gap de Bang pour le dopage au Tb et au sommet de la bande de valence pour le dopage au Gd. Les états de valence Fe-3d dans les deux sites se situent donc environ 1 eV plus bas dans l'échelle d'énergie dans le cas du dopage Tb.

### 3.4 Conclusion

Dans ce travail, des nanoparticules de  $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.59}\text{Mo}_{0.1}\text{Gd}_{0.2}\text{Sm}_{0.1}\text{Tb}_{0.01}\text{O}_4$  ont été préparées par la méthode de co-précipitation pour la première fois. L'étude du comportement thermique par analyse ATG montre les différentes pertes, les transformations chimiques par traitement thermique, et l'existence de molécules d'acide oléique à la surface des nanoparticules. La formation d'une phase pure à haute cristallinité de structure spinelle de groupe d'espace  $\text{Fd}3\text{m}$  et de taille cristalline de 21 nm a été confirmée par XRD. La distribution cationique estimée montre que notre échantillon est de structure mixte avec des cations  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  répartis sur deux sites de cristallisation. La formation de différents sites cristallographiques caractérise la structure spinelle, confirmée par FTIR, et la formation de nouvelles liaisons entre les nanoparticules et l'acide oléique confirme l'enrobage des nanoparticules par l'acide oléique. La morphologie des nanoparticules a été analysée par TEM, révélant que les nanoparticules présentent une forme irrégulière et que certaines nanoparticules plus petites ont une morphologie sphérique. L'analyse

des propriétés magnétiques a montré un comportement superparamagnétique à trois températures de mesure (300 K, 80 K et 5 K) en raison de la fluctuation thermique prédominante des spins par rapport à l'énergie d'anisotropie. La valeur de l'aimantation à saturation obtenue est due à la présence d'un spin tilt à la surface des nanoparticules. La température de blocage obtenue est supérieure à 300 K en raison de la petite taille des nanoparticules (~ 9,5 nm). Les calculs DFT ont révélé que la structure électronique du système de ferrite Ni-Co vierge est caractéristique d'un isolant, tandis que le dopage avec Mo et Sm pourrait potentiellement améliorer la conductivité électronique en créant des états d'impureté dans la bande interdite. Les calculs d'énergie de substitution ont montré que le dopage avec Mo, Sm, Tb et Gd est énergétiquement favorable, et la méthode utilisée GGA + Usc s'est avérée très précise, donnant lieu à une distribution cationique et à une structure électronique en accord avec l'expérience, confirmant ainsi les résultats expérimentaux.

---

***Chapitre 4.***  
***ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES NANOPARTICULES***  
***D'HEXAFERRITE DE BARYUM DOPÉES SELON LE***  
***SYSTÈME  $BaFe_{12-3x}Sm_xGd_xY_xO_{19}$  PRÉPARÉES PAR LA***  
***MÉTHODE D'AUTOCOMBUSTION SOL-GEL :***  
***CARACTÉRISATION ET PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES***

---

## 4.1 Introduction

Les nanomatériaux et les nanosciences sont des domaines de recherche et d'étude qui se concentrent sur les propriétés et les applications des matériaux à l'échelle nanométrique. Les nanosciences explorent les phénomènes et les comportements qui se produisent à cette échelle extrêmement petite, généralement comprise entre 1 et 100 nanomètres [192]. Les nanosciences et les nanomatériaux ont des applications dans de nombreux domaines, tels que l'électronique, la médecine, l'énergie, les matériaux composites, la catalyse et bien d'autres. Par exemple, les nanomatériaux peuvent être utilisés pour améliorer les performances des batteries, développer des capteurs plus sensibles, concevoir des médicaments ciblés pour le traitement des maladies ou créer des matériaux plus légers et plus résistants [193].

Dans ce contexte, les ferrites hexagonales, mieux connues sous le nom d'hexaferrites, sont des matériaux magnétiques découverts pour la première fois dans les années 1950 dans les laboratoires de Philips [194], [195]. Depuis leur découverte, ces matériaux ont connu un intérêt et une demande croissants dans le domaine de l'industrie au cours des 60 dernières années [196] grâce à leurs excellentes propriétés telles que leur stabilité chimique, leur anisotropie magnétocristalline élevée, leur résistivité électrique élevée, leur coercivité élevée ( $H_c$ ) et leurs températures de curie élevées [197]. Dans le domaine des nanosciences, les hexaferrites peuvent être étudiées et manipulées à l'échelle nanométrique afin d'explorer leurs propriétés magnétiques spécifiques et de développer de nouvelles applications. La réduction de la taille des hexaferrites à l'échelle nanométrique peut entraîner des changements significatifs dans leurs propriétés magnétiques, optiques et thermiques par rapport à leurs homologues à grande échelle [198].

Ce chapitre se concentre sur les hexaferrites de type M magnétiquement durs. Ces matériaux ont une structure de type magnétoplumbite (groupe spatial  $P63/m$ ) et sont généralement utilisés comme aimants permanents, notamment dans la fabrication de pièces automobiles, dans les technologies liées aux énergies renouvelables. Les hexaferrites de type M possèdent des propriétés physiques qui dépendent principalement de la forme et de la taille des particules. Afin de contrôler ces paramètres, les hexaferrites peuvent être synthétisées par diverses méthodes telles que la voie hydrothermale, la synthèse par coprécipitation [199], [200], le procédé Sol-Gel [201]–[203], la synthèse à l'état solide [204]–[206], le broyage à billes [207], [208], etc. En outre, les nanomatériaux d'hexaferrite peuvent être synthétisés sous différentes formes, telles que des

nanoparticules, des nanofils, des nanocomposites ou des films minces [209], [210]. Le contrôle de la taille, de la forme et de la structure des nanomatériaux d'hexaferrite permet d'optimiser leurs propriétés pour des applications spécifiques. Par exemple, les nanoparticules d'hexaferrite peuvent être utilisées dans la fabrication de dispositifs de stockage d'informations magnétiques à haute densité, tandis que les films minces d'hexaferrite peuvent être utilisés dans des applications magnéto-optiques ou de télécommunication [211].

Les hexaferrites de baryum ont également des propriétés magnétiques, qui peuvent être contrôlées en modifiant la stœchiométrie des matériaux par des substitutions d'ions  $Ba^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  afin de trouver des compositions appropriées pour diverses applications. Par exemple, des travaux trouvés dans la littérature [212]–[216] ont étudié l'effet du remplacement de l'ion  $Fe^{3+}$  de la phase  $BaFe_{12}O_{19}$  par  $Ga^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$  et  $Ho^{3+}$ . D'autres chercheurs [217], [218] ont effectué des substitutions combinées telles que (Mn - Sn, La - Cu).

Ce chapitre vise à étudier les propriétés structurales, morphologiques et magnétiques d'hexaferrites de Baryum dopées au Gd, Sm et Y selon le système suivant  $BaFe_{12-3x}Gd_xSm_xY_xO_{19}$  (avec  $x=0$ ,  $x=0.01$  et  $x=0.02$ ). La première partie est consacrée à l'étude de la structure des cristaux préparés par le procédé Sol-Gel afin de déterminer les positions atomiques au sein du réseau cristallin ainsi que les différentes liaisons atomiques qui s'y trouvent, tandis que la deuxième partie vise à étudier la morphologie et la taille des particules obtenues après dopage. Enfin, la dernière partie est réservée à l'étude et à l'explication des propriétés magnétiques des phases obtenues.

## 4.2 Matériel et méthodes

Le nitrate de baryum ( $Ba(NO_3)_2$ ), le nitrate de fer(III) nonahydraté ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ), le nitrate de gadolinium hexahydraté ( $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ), le nitrate de samarium hexahydraté ( $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ), l'oxyde d'yttrium ( $Y_2O_3$ ) et l'acide citrique ont été utilisés comme précurseurs pour la synthèse de nanoparticules d'hexaferrite de baryum dopées via la méthode d'autocombustion Sol-Gel. Tout d'abord, une solution a été préparée en dissolvant des quantités appropriées de nitrates métalliques dans de l'eau distillée. De l'acide citrique a été ajouté en tant qu'agent chélateur pour former une solution précurseur gélifiée. La solution précurseur a ensuite été chauffée à une température contrôlée sous  $200\text{ }^\circ\text{C}$  jusqu'à ce qu'une combustion spontanée se produise, entraînant la formation d'une poudre noire. La poudre obtenue a ensuite été calcinée à

1000°C pendant une nuit pour assurer une cristallisation et une formation de phase complètes (figure 51). Les échantillons obtenus ont été étiquetés BF3X-0, BF3X-1 et BF3X-2, correspondant aux niveaux de dopage  $x = 0, 0,01$  et  $0,02$  respectivement. Les paramètres du réseau et le groupe d'espace des nanoparticules ont été déterminés par affinement Rietveld. Les liaisons chimiques présentes dans les échantillons ont été étudiées par spectroscopie FT-IR. La morphologie de leur surface a été analysée par MEB, la composition élémentaire a été analysée par XPS. En outre, leurs propriétés magnétiques ont été examinées à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant à température ambiante.

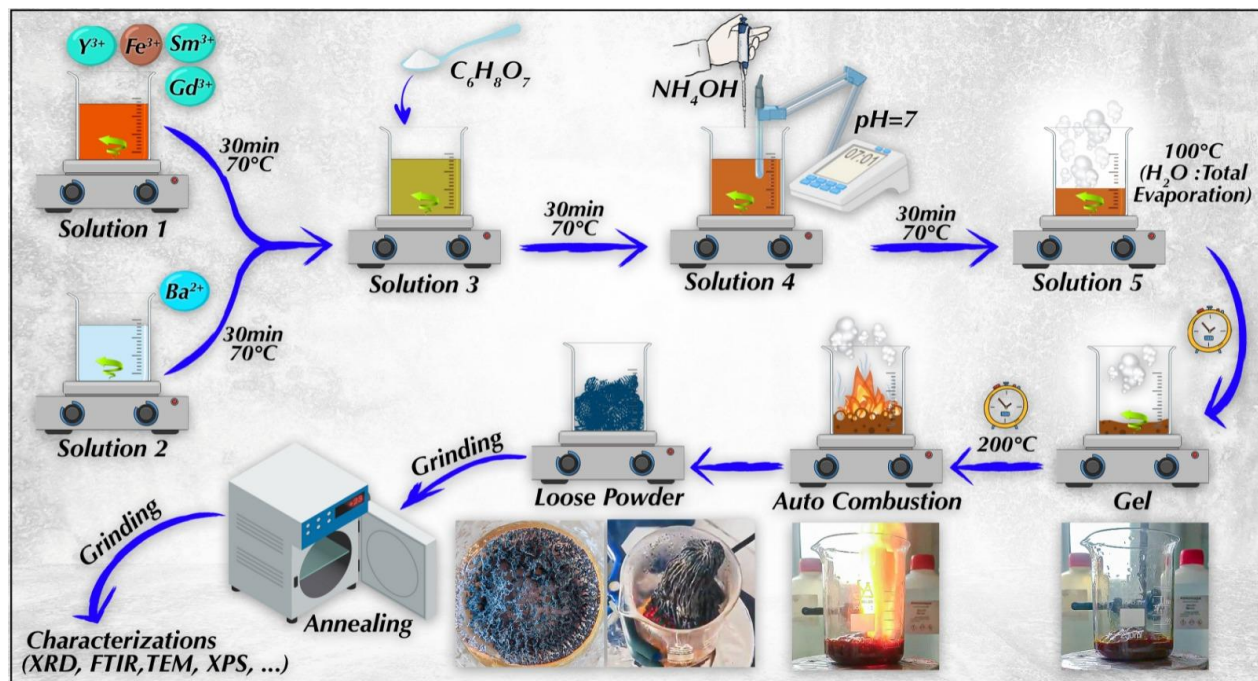


Figure 51. Schéma expérimental de la synthèse via Sol-Gel auto-combustion.

## 4.3 Étude structurale et morphologique

### 4.3.1 Analyses par diffraction des rayons X

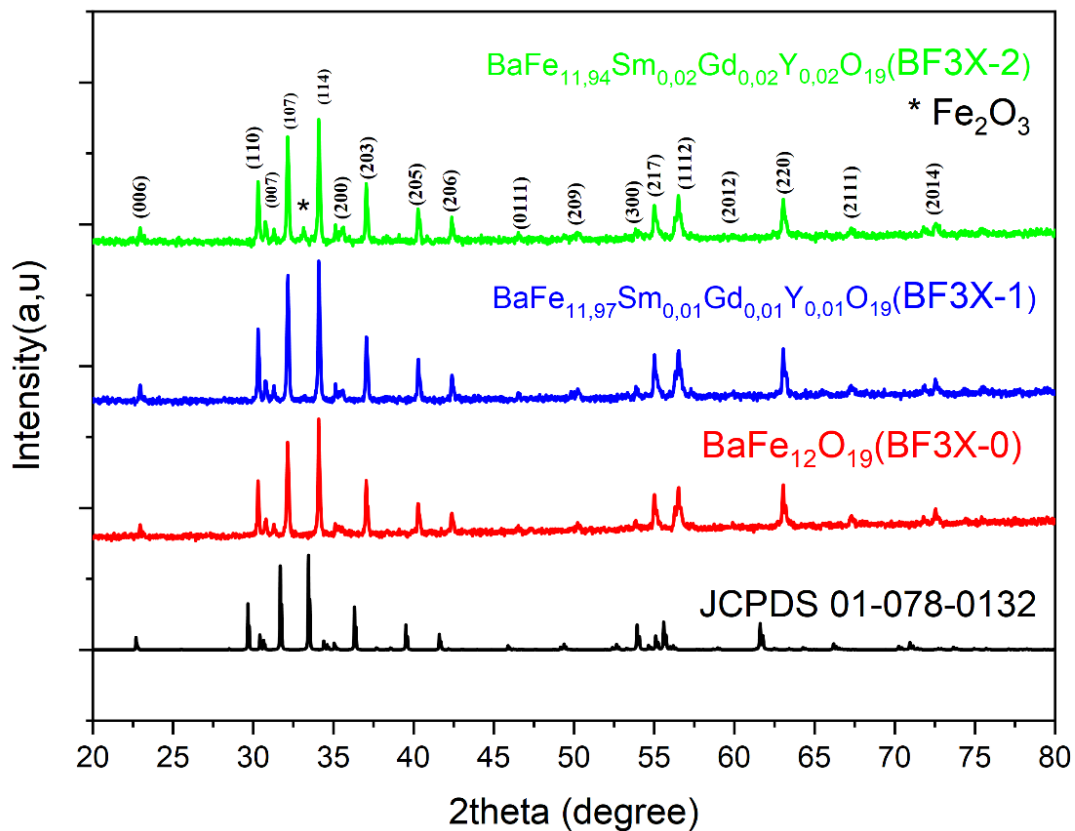


Figure 52. Diagramme XRD du système  $\text{BaFe}_{12-3x}\text{Gd}_x\text{Sm}_x\text{Y}_x\text{O}_{19}$  (avec  $x = 0$  (BF3X-0) ;  $x = 0,01$  (BF3X-1) et  $x = 0,02$  (BF3X-2)) fritté à  $1000^\circ\text{C}$ .

La diffraction des rayons X a été utilisée pour étudier la structure des échantillons préparés. La figure 52 montre le diagramme de  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  dopé et non dopé fritté à  $1000^\circ\text{C}$ . Nous pouvons remarquer que les pics (006), (110), (008), (017), (114), (020), (023), (025), (026), (0111), (029), (030), (127), (2011), (0212), (220), (1211) et (211) de la phase non dopée (c'est-à-dire  $x=0$ ) correspondent parfaitement au diagramme standard de l'hexaferrite Ba-M pure (JCPDS # 00-078-0132) [219]–[221]. Les diagrammes de rayons X montrent également l'existence de quelques traces d'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) comme sous-produit dans l'échantillon BF3X-2. L'affinement des données de rayons X a été réalisé à l'aide de la méthode de Rietveld (logiciel fullprof\_suite). Il s'agit d'une technique efficace et prometteuse pour optimiser et trouver les paramètres du réseau, les détails de la structure cristalline et avoir une idée de la distribution des cations dans les différents sites du réseau avec l'aide du logiciel Vesta, comme indiqué dans le tableau 10. La figure 53 montre toutes

les données affinées en utilisant le groupe spatial P63/mmc dans la symétrie hexagonale [173], [222], [223].

Les cercles noirs représentent les points de données expérimentales, la ligne rouge représente le spectre théorique et les lignes verticales sont les positions de Bragg autorisées pour le groupe d'espace P6<sub>3</sub>/mmc. L'affinement a été réalisé en deux étapes ; la première étape consiste à affiner les paramètres globaux tels que les facteurs de « *Background* » et d'échelle, tandis que la deuxième étape est réservée à l'affinement des paramètres structuraux tels que la forme du profil, les paramètres de largeur, l'asymétrie, les coordonnées atomiques, l'orientation préférentielle, les paramètres isothermes et l'occupation des sites [224]. La qualité de l'affinement dépend des valeurs de la qualité de l'ajustement  $\chi^2$ , du facteur résiduel de profil (ou fiabilité)  $R_p$ , du facteur résiduel de profil pondéré  $R_{wp}$  et du facteur résiduel de profil attendu  $R_{exp}$ . Plus ces valeurs sont petites, meilleur est l'affinement (*tableau 11*). L'équation (1) calcule le volume de la maille. La taille des cristallites des échantillons est déterminée à l'aide de la méthode Debye-Scherrer (eq.2). Les données XRD sont également utilisées pour calculer la surface spécifique des échantillons préparés à l'aide de l'équation (3).

$$V = 0.866 a^2 \cdot c \quad (1)$$

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (2)$$

$$S = \frac{6000}{D_{xrd} \times d_{xrd}} \quad (3)$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement Cu-K $\alpha$ ,  $\beta$  représente la largeur totale à mi-maximum,  $k = 0,9$  et  $\theta$  est l'angle de Bragg.  $D_{xrd}$  est la taille des cristallites,  $d_{xrd}$  est la densité calculée à partir des données XRD et 6000 est le taux d'absorption constant dans la ferrite.[225]

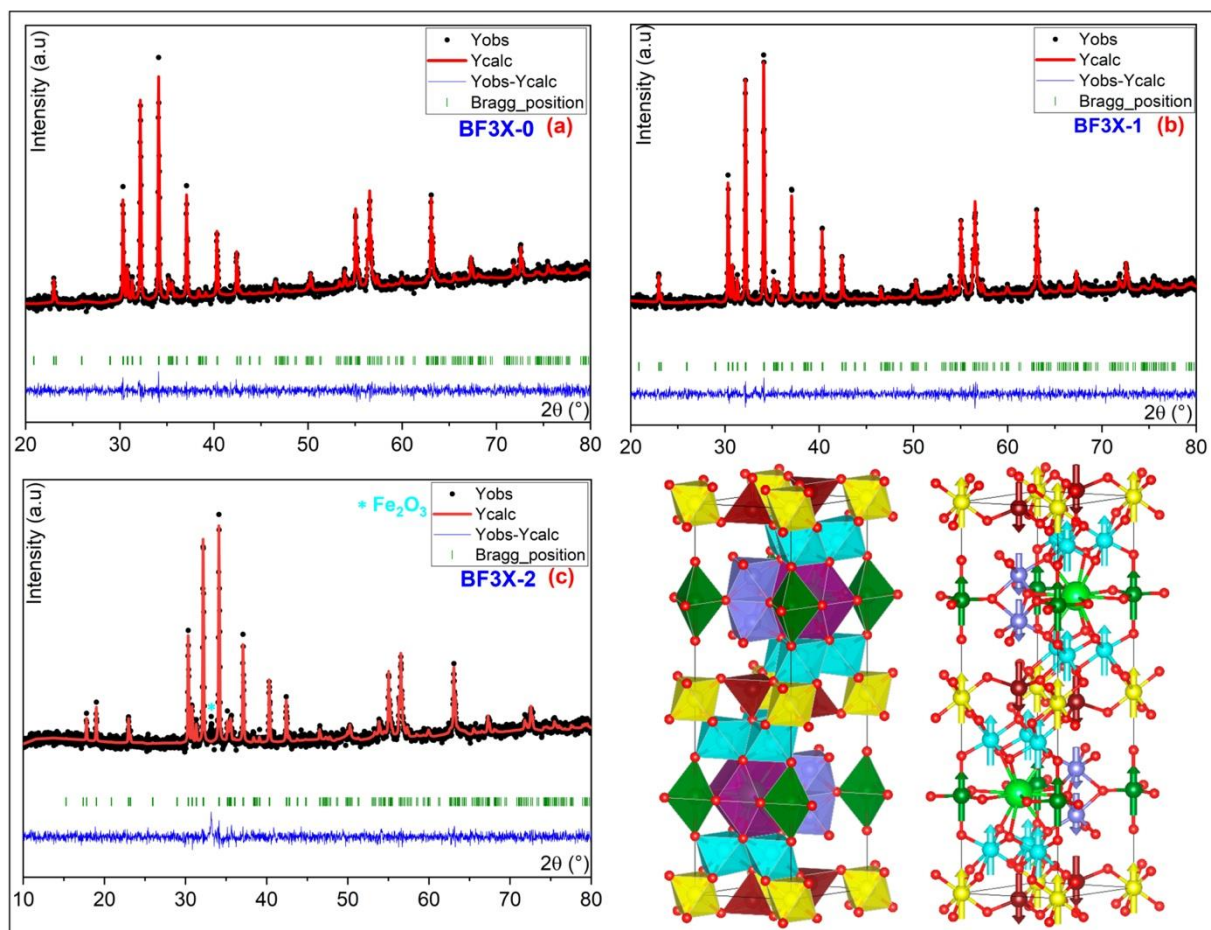


Figure 53. Modèles d'affinement Rietveld du système  $BaFe_{12-3x}Gd_xSm_xY_xO_{19}$ , avec  $x = 0$  (BF3X-0) ;  $x = 0.01$  (BF3X-1) et  $x = 0.02$  (BF3X-2) fritté à  $1000^{\circ}C$ .

Tableau 10. Positions atomiques et sites occupés par différents atomes dans la structure de  $BaFe_{12}O_{19}$  (BF3X-0).

			x	y	z	Site
1	Ba	Ba	0.33333	0.66667	0.25000	2c
2	Fe	Fe1	0.00000	0.00000	0.00000	2a
3	Fe	Fe2	0.00000	0.00000	0.26071	4e
4	Fe	Fe3	0.66667	0.33333	0.02691	4f
5	Fe	Fe4	0.66667	0.33333	0.18993	4f
6	Fe	Fe5	0.16791	0.33583	0.10802	12k
7	O	O1	0.00000	0.00000	0.15195	4e
8	O	O2	0.33333	0.66667	0.05492	4f
9	O	O3	0.81590	0.63180	0.25000	6h
10	O	O4	0.84369	0.68738	0.05239	12k
11	O	O5	0.49800	0.99500	0.14900	12k

Les valeurs des paramètres de réseau (a et c) et le volume de la maille de l'hexaferrite de baryum pure sont répertoriés dans le *tableau 11* et la *figure 54* et sont en accord avec la littérature [226]–[228]. Les constantes de réseau (rapport c/a) de l'hexaferrite de baryum pure non dopée sont inférieures à 3,98, ce qui confirme la formation d'une structure hexagonale de type M comme l'ont rapporté Todkar et al [229], L'augmentation du volume du réseau cristallin est due à la substitution des petits ions  $\text{Fe}^{3+}$  (0,645 Å) et  $\text{Ba}^{2+}$  (1,49 Å) par des ions  $\text{Gd}^{3+}$  (0,94 Å),  $\text{Sm}^{3+}$  (1,08 Å),  $\text{Y}^{3+}$  (1,01 Å) qui sont des ions plus grands, ce qui entraîne également une augmentation de la densité comme le montre la *figure 54*. Le calcul de la taille moyenne des cristallites montre qu'elle diminue en augmentant la quantité de dopants (c'est-à-dire de 61 nm pour l'hexagonale de baryum pure à 56 nm pour BF3X-2). Cette diminution peut être expliquée par l'importance énergétique des liaisons  $\text{Tr}^{3+} - \text{O}^{2-}$  par rapport à  $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-}$ . En effet, les échantillons dopés nécessitent une quantité significative d'énergie pour introduire des ions de terres rares dans la matrice. La formation de la liaison  $\text{Tr}^{3+} - \text{O}^{2-}$  va modifier l'énergie interne du système car l'énergie de formation de la liaison fait partie de l'énergie interne du système. La modification de l'énergie de liaison aura un impact direct sur la variation d'enthalpie, qui à son tour influencera la taille des cristallites, qui aura tendance à diminuer. [124]

*Tableau 11. Paramètres structuraux de tous les échantillons.*

Formule	échantillon	Masse molaire M (g/mol)	Paramètres de maille		Ratio de paramètre c/a	Volume de la maille V (Å <sup>3</sup> )	Taille des cristallite moyenne D (nm)	Densité Théorique d (g/cm <sup>3</sup> )	Surface spécifique S (cm <sup>2</sup> /g)	Rwp	Rexp	$\chi^2$
			a (Å)	c (Å)								
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	BF3X-0	1111.53	5.8914	23.2163	3.9407	697.86	61.57	5.29	18.42	27.4	26.5	1.067
$\text{BaFe}_{11.97}\text{Sm}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Y}_{0.01}\text{O}_{19}$	BF3X-1	1113.81	5.8917	23.2211	3.9413	698.06	60.5	5.3	18.71	24.2	23.3	1.080
$\text{BaFe}_{11.94}\text{Sm}_{0.02}\text{Gd}_{0.02}\text{Y}_{0.02}\text{O}_{19}$	BF3X-2	1116.11	5.8923	23.2225	3.9412	698.24	56.09	5.31	20.14	28.2	26.2	1.157

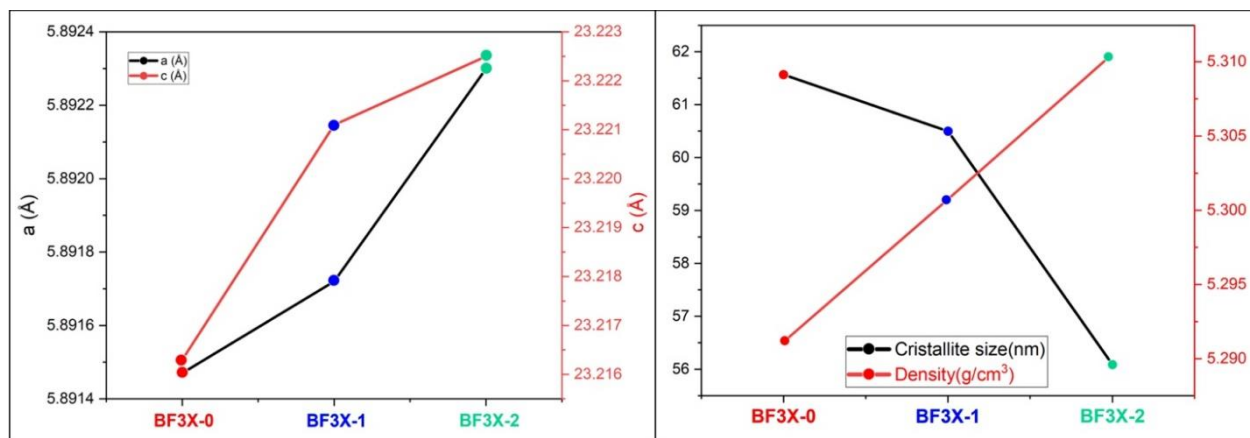


Figure 54. Variation des paramètres de réseau "a" et "c", de la taille et de la densité des cristallites en fonction du dopage.

#### 4.3.2 Analyse par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été utilisée pour étudier les liaisons chimiques présentes dans les échantillons. La *figure 55* montre les spectres FTIR de  $\text{BaFe}_{12-3x}\text{Gd}_x\text{Sm}_x\text{Y}_x\text{O}_{19}$  (avec  $x = 0$ ,  $x = 0,01$  et  $x = 0,02$ ) frittés à  $1000^\circ\text{C}$ , l'analyse a été réalisée dans une gamme d'ondes allant de  $400$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$  à température ambiante. Les spectres montrent la présence de trois pics d'absorption caractéristiques de l'hexaferrite entre  $400\text{ cm}^{-1}$  et  $570\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations métal-oxygène [230]. Les pics à  $420\text{ cm}^{-1}$  et  $570\text{ cm}^{-1}$  sont respectivement attribués aux vibrations d'étirement tétraédrique et octaédrique du  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$  [139] tandis que le pic à  $535\text{ cm}^{-1}$  est associé à la bande d'étirement Ba-O [231]. L'obtention de ces pics indique la formation du réseau et de la structure des ferrites hexagonaux BaM de type M [232]. Aucune autre bande importante n'a été trouvée au-dessus de  $800\text{ cm}^{-1}$ , à l'exception d'un petit pic autour de  $2300\text{ cm}^{-1}$  dans les échantillons avec  $x = 0,01$  et  $x = 0,02$  qui correspond à la présence de  $\text{CO}_2$  absorbé de l'atmosphère [233] ou lié à l'acide citrique [234], confirmant que la majorité des impuretés organiques ont été éliminées [235]. Ceci permet de conclure que les ions  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  et  $\text{Y}^{3+}$  n'ont pas altéré la structure de l'hexaferrite de type M comme cela a été confirmé par les résultats de la XRD.

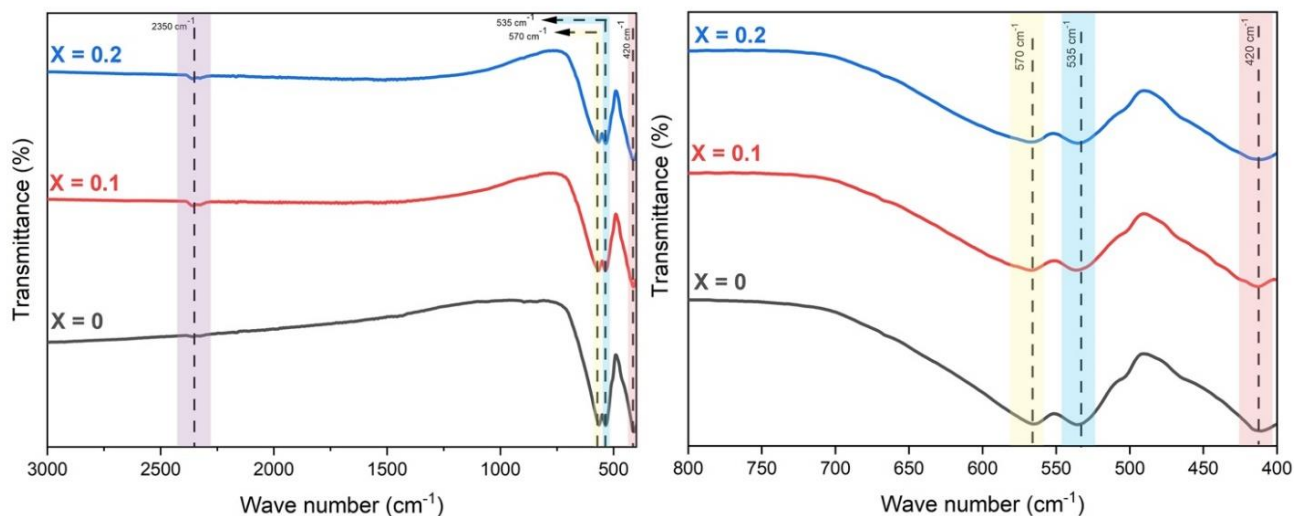


Figure 55. Spectres FTIR du système  $BaFe_{12-3x}Gd_xSm_xY_xO_{19}$  (avec  $x = 0$  (BF3X-0) ;  $x = 0.01$  (BF3X-1) et  $x = 0.02$  (BF3X-2)) fritté à  $1000^{\circ}C$ .

### 4.3.3 Etudes XPS

Les mesures XPS ont été utilisées pour étudier la composition élémentaire de chaque échantillon et identifier l'état d'oxydation de chaque élément. Les concentrations élémentaires obtenues à partir des mesures XPS concordent avec les résultats obtenus à partir des spectres EDS et correspondent étroitement à la stœchiométrie des compositions de départ. La *figure 56* illustre les spectres haute résolution déconvolués pour les éléments identifiés dans les nanoparticules BF3X-2 ( $BaFe_{11.94}Sm_{0.02}Gd_{0.02}Y_{0.02}O_{19}$ ), en tant qu'échantillon représentatif. Tous les autres échantillons ont montré presque le même comportement, sans changement notable dans les positions des pics principaux. La *figure 56 (a)* présente le spectre XPS du Fe 2p. Deux pics larges sont observés à environ 718,8 et 733,0 eV, ainsi que deux pics principaux asymétriques. Chaque pic subit une déconvolution en deux pics gaussiens, indiquant la présence des états  $Fe^{3+}$  et  $Fe^{2+}$ . Les pics situés à 710,7 eV et 724,1 eV sont attribués à  $Fe^{2+} 2p_{3/2}$  et  $Fe^{2+} 2p_{1/2}$ , respectivement, tandis que les pics situés à 712,8 eV et 726,5 eV sont attribués à  $Fe^{3+} 2p_{3/2}$  et  $Fe^{3+} 2p_{1/2}$ , respectivement [236], [237]. Une analyse minutieuse est effectuée en calculant l'aire sous chaque sous-pic, afin d'estimer le nombre d'ions Fe dans chaque état de valence. Pour l'échantillon BF3X-1, avec moins de dopants Gd, Sm et Y, nous avons observé une légère réduction du rapport d'équilibre de charge  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ . En augmentant les dopants, certains ions  $Fe^{3+}$  sont transférés vers  $Fe^{2+}$ . Cela pourrait entraîner une réduction du moment magnétique total puisque les ions  $Fe^{3+}$  ont un moment magnétique plus élevé que les ions  $Fe^{2+}$ . Le spectre de Ba 3d est représenté à la *figure*

56 (b), révélant deux pics positionnés à 779,2 eV et 794,8 eV, qui correspondent à Ba 3d5/2 et Ba 3d3/2, respectivement. La position des pics et la division spin-orbite entre eux prouvent l'état de charge 2+ du Ba dans les échantillons [236], [238]. Dans la *figure 56 (c)*, le spectre O 1s est déconvolué en trois pics positionnés à 529,7 eV, 530,8 eV, et 532,7 eV. Le pic ayant l'énergie de liaison la plus faible peut être attribué aux ions O<sup>2-</sup> dans le réseau. Le pic intermédiaire est attribué aux lacunes d'oxygène, tandis que le dernier pic est associé à l'hydroxyle d'oxygène (liaisons O-H) [236], [238]. Bien que les lacunes en oxygène puissent affecter le couplage Fe-O-Fe super-échangeur dans ces ferrites, nous n'avons observé aucun changement dans les spectres O 1s pour les autres échantillons. La *figure 56 (d)* montre le spectre à haute résolution de l'état Sm<sup>3+</sup> 3d. Le spectre révèle deux pics couplés spin-orbite à 119,9 eV et 1083,3 eV, correspondant à Sm<sup>3+</sup> 3d3/2 et Sm<sup>3+</sup> 3d5/2, respectivement. L'énergie de division spin-orbite observée de 26,6 eV est une bonne preuve de la présence de Sm<sup>3+</sup> dans le réseau [239], [240]. Les pics correspondant à l'état Y 3d sont trouvés à 159,4 eV et 157,3 eV comme le montre la *figure 56 (e)*, ces deux pics correspondent aux états Y<sup>3+</sup> 3d3/2 et Y<sup>3+</sup> 3d5/2, respectivement [241]. La *figure 56 (f)* montre le spectre du niveau central du Gd 4d. Le spectre présente deux pics distincts positionnés à 141,8 eV et 147,4 eV, qui correspondent respectivement aux états Gd 4d5/2 et Gd 4d3/2. La position des deux pics et l'énergie de division de spin-orbit confirment l'état de valence Gd<sup>3+</sup> dans les échantillons [242], [243].

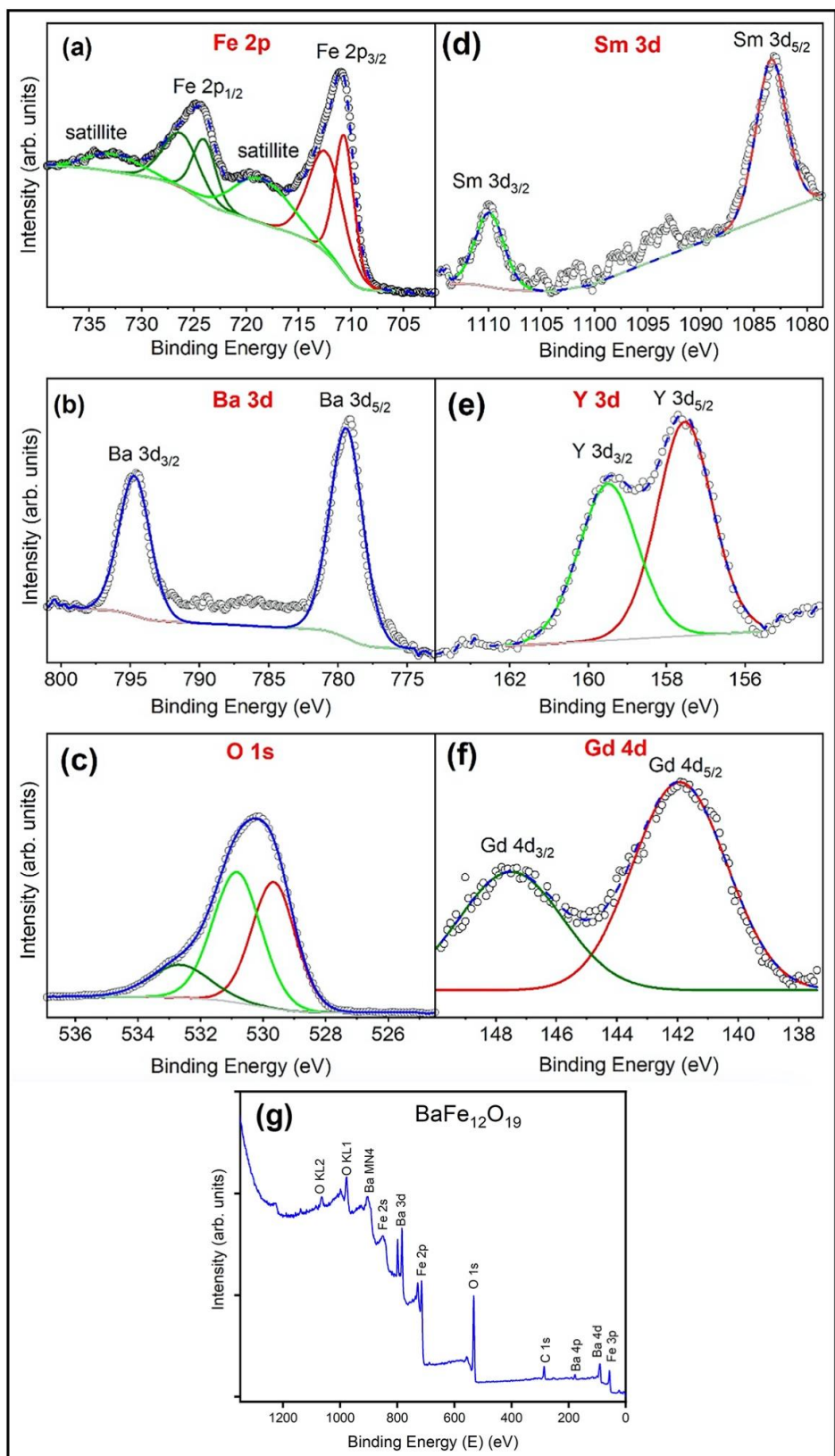


Figure 56. Les spectres XPS de l'échantillon.

#### 4.3.4 Étude morphologique

La microscopie électronique à balayage est réalisée pour analyser la morphologie de surface observée des échantillons déjà préparés. La *figure 57* montre les micrographies MEB des poudres (BF3X-0), (BF3X-1) et (BF3X-2). Il est clair que la surface présente une morphologie homogène de type plaquette hexagonale, typique de l'hexaferrite. Les micrographies de la *figure 57* montrent également une agglomération des particules lorsque la quantité de dopants augmente. Ceci est dû aux interactions dipolaires entre les éléments magnétiques présents dans les nanoparticules [121]. En effet, l'utilisation du logiciel ImageJ a permis de déterminer la taille des particules, qui est d'environ 140 nm pour BF3X-0 et jusqu'à 200 nm pour BF3X-2. L'analyse statistique présentée dans la *figure 57* révèle que la taille des nanoparticules varie dans des fourchettes spécifiques : 60 nm à 270 nm pour la phase BF3X-0, 50 nm à 280 nm pour la phase BF3X-1 et 70 nm à 340 nm pour la phase BF3X-2. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par XRD, compte tenu de la distribution statistique. Il est important de souligner que les mesures XRD sont effectuées en volume, alors que les mesures MEB sont basées sur la surface de l'échantillon.

La spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS) et l'imagerie cartographique ont été utilisées pour étudier la composition élémentaire des échantillons préparés et leur homogénéité (c'est-à-dire : BF3X-0 ; BF3X-1 ; BF3X-2). La *figure 58* montre que les spectres EDX et la cartographie élémentaire indiquent la présence de Ba, Fe, Gd, Sm et Y dans les échantillons préparés. L'absence de pics inhabituels dans le spectre EDX indique la pureté des échantillons préparés. L'EDS a également été utilisé pour déterminer les rapports atomiques de tous les éléments présents à la surface des échantillons. Les tableaux de la *figure 58* montrent ces rapports comparés aux valeurs théoriques calculées à l'aide de la formule suivante, qui sont en parfait accord.

$$x(\%) = z \frac{M}{M_T} \cdot 100$$

Où M est la masse molaire de chaque élément,  $M_T$  est la masse molaire de l'échantillon et z est la teneur de l'élément dans l'échantillon. Les tableaux de la *figure 58* montrent également une augmentation de la teneur en éléments Gd, Sm et Y accompagnée d'une diminution de la teneur en éléments hôtes, respectant la conservation de la teneur stœchiométrique des matériaux et confirmant le remplacement des ions Fe par Gd, Sm et Y, ainsi que la bonne distribution de ces ions dans les cristaux.

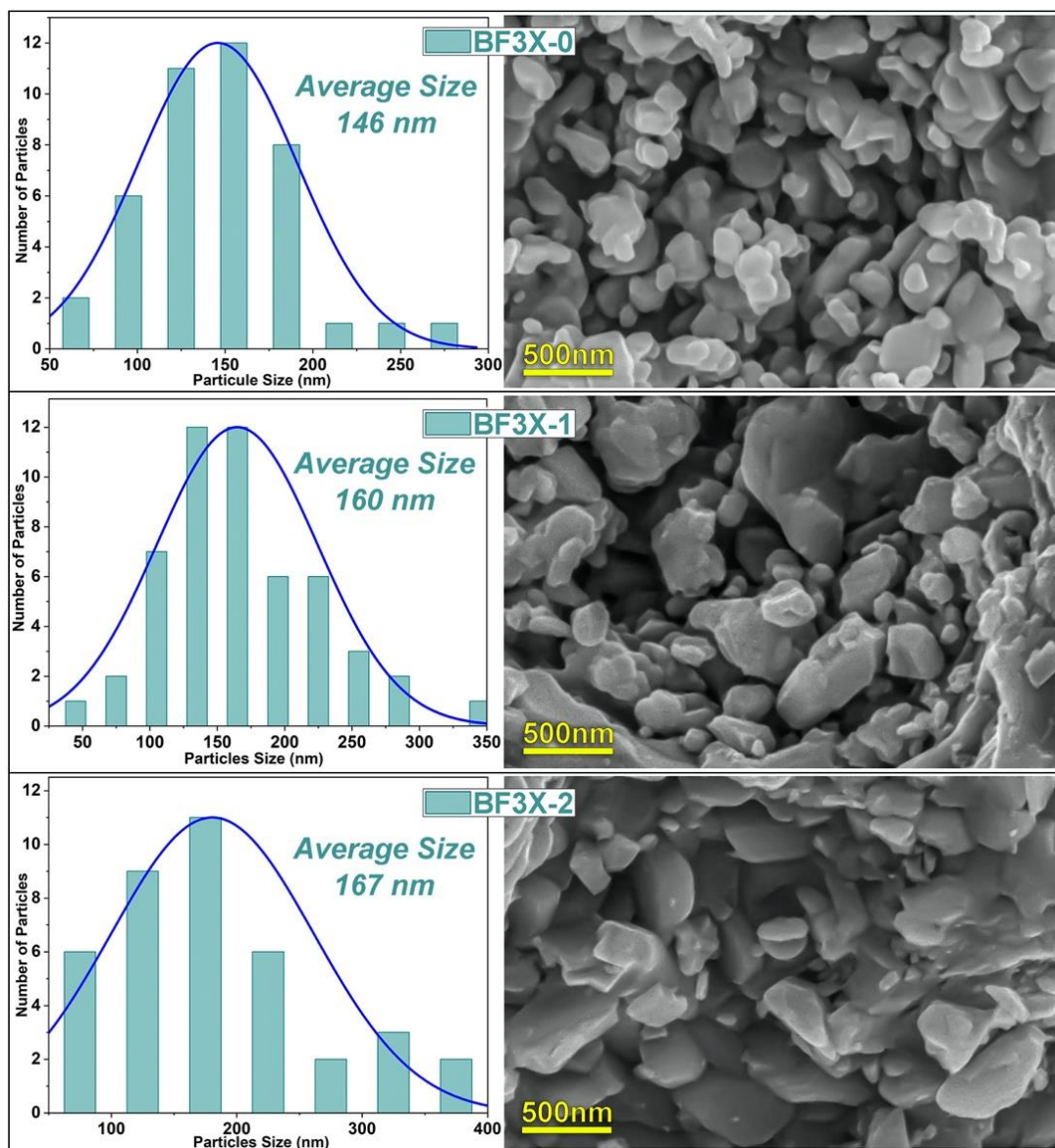


Figure 57. Micrographes MEB du système  $BaFe_{12-3x}Gd_xSm_xY_xO_{19}$  (avec  $x = 0$  ;  $x = 0.01$  et  $x = 0.02$ ) fritté à  $1000^{\circ}C$ .

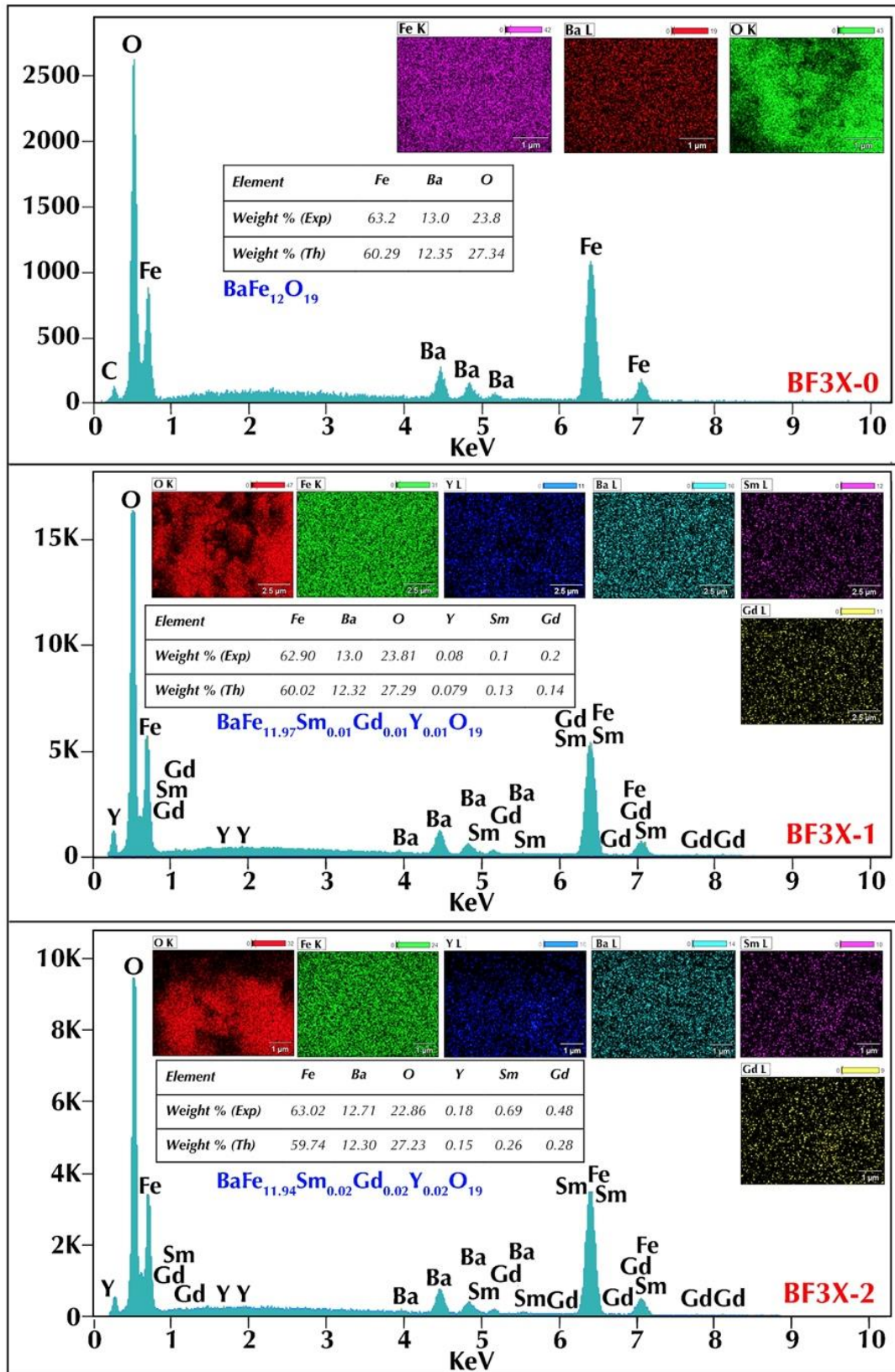


Figure 58. Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) et cartographie du système BF3X.

### 4.3.5 Mesures magnétiques

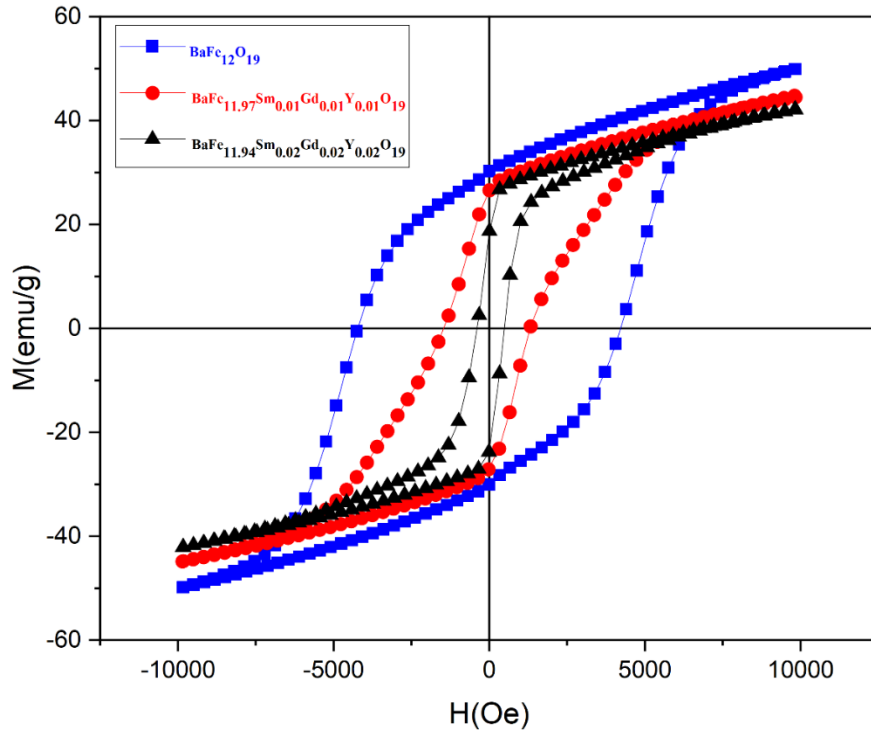


Figure 59. Cycles d'hystérésis à température ambiante de tous les échantillons.

Les propriétés magnétiques des ferrites préparées ont été examinées à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant à température ambiante. Les résultats sont présentés à la *figure 59*. La boucle d'hystérésis M-H obtenue pour la ferrite pure montre un comportement ferrimagnétique dur tandis que les boucles d'hystérésis des ferrites dopées BFX-1 et BFX-2 ont montré une signature pour un comportement ferrimagnétique. Les paramètres magnétiques déterminés à partir des cycles d'hystérésis, tels que l'aimantation à saturation  $M_S$  (obtenue à partir de la loi d'approche de la saturation [203]), le champ coercitif  $H_C$  et l'aimantation rémanente  $M_r$  sont présentés dans le *tableau 12*. D'après ces résultats, une nette diminution de l'aimantation à saturation de 55,27 à 49 emu/g a été observée lors du dopage avec  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  et  $\text{Y}^{3+}$ . En outre, une réduction significative des valeurs  $H_C$  est observée. Les résultats obtenus dans ce travail sont comparables à ceux de la littérature, comme le montre le *tableau 13*.

Dans ces ferrites, il est bien connu que l'aimantation à saturation dépend de plusieurs facteurs tels que la méthode de synthèse, la taille des particules et la nature des éléments dopants [221], [229], [232]. En outre, l'occupation des dopants sur différents sites du réseau est connue pour affecter de manière significative leurs propriétés magnétiques.

Tableau 12. Les paramètres magnétiques déduits de tous les échantillons.

	$H_c$ (Oe)	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$M_r/M_s$
BF3X-0	4235.06	55.27	30.08	0.544
BF3X-1	1322.38	49.00	26.55	0.541
BF3X-2	495.89	46.30	18.81	0.406

Dans ces ferrites, les cations  $Ba^{2+}$  sont situés dans le site 2d de la structure cristalline. En ce qui concerne les cations  $Fe^{3+}$ , on trouve cinq sites cristallographiques distincts dans le composé  $BaFe_{12}O_{19}$  pur, chacun présentant une distribution variable de ces cations. Parmi ces sites, trois sont de nature octaédrique (2a, 12k et 4f<sub>2</sub>), un est tétraédrique (4f<sub>1</sub>) et un est trigonal-bipyramidal (2b). Trois sites octaédriques hébergent des états de spin-up (2a, 12k et 2b), tandis que les deux autres hébergent des états de spin-down (4f<sub>1</sub> et 4f<sub>2</sub>). Ces spins aux orientations opposées sont couplés par des interactions d'échange facilitées par les ions  $O^{2-}$ . En outre, la présence d'ions  $Fe^{3+}$  avec un moment magnétique d'ion libre de 5  $\mu B$  contribue de manière significative au moment magnétique global du composé. Par conséquent, le moment magnétique net de  $BaFe_{12}O_{19}$  est déterminé comme étant de 20  $\mu B$  par unité de formule [244], [245]. En général, les éléments dopants ont la possibilité de se substituer au Fe et/ou au Ba et peuvent donc être hébergés dans tous ces différents sites. Cependant, il semble que  $Sm^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  et  $Y^{3+}$  aient une préférence pour un site particulier. Les éléments dopants sont importants en termes de rayon ionique par rapport au  $Fe^{3+}$ , ils sont donc plus susceptibles d'être hébergés dans des sites suffisamment grands [231]. Ces sites sont les trois sites octaédriques 2a, 12k et 4f<sub>2</sub>. La présente étude DFT montre que ces éléments dopants préfèrent tous occuper le site 2a. D'après les calculs DFT, le dopage avec  $Sm^{3+}$  n'affecte pas le moment magnétique total par cellule  $M_{tot}$ , tandis que le dopage avec  $Gd^{3+}$  et  $Y^{3+}$  augmente et diminue respectivement la valeur de  $M_{tot}$ . L'effet global des trois éléments de dopage peut conduire à une diminution de  $M_{tot}$ . Cela explique la diminution de l'aimantation à saturation  $M_s$  observée expérimentalement. Ces résultats sont discutés plus en détail dans la sous-section consacrée à l'étude DFT. Cette diminution peut également être attribuée à la présence de lacunes d'oxygène dans la structure, qui peuvent affecter les interactions d'échange, comme cela a déjà été montré dans la section (XPS). L'intensité de ces interactions diminue avec l'augmentation de la concentration en lacunes d'oxygène. Dans les oxydes complexes, une seule interaction d'échange indirecte est présente. Selon la règle empirique de Goodenough-Kanamori [244], [246], l'échange

à proximité des lacunes d'oxygène est négatif, ce qui favorise la formation d'un état magnétique faible. Par conséquent, une diminution de l'aimantation est observée, de 55 emu/g à 49 emu/g.

Tableau 13. Propriétés magnétiques de BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> dopé préparé par différentes méthodes de synthèse.

Synthesis approach	Composition	M <sub>s</sub> (emu/g)	(emu/g) M <sub>r</sub>	H <sub>c</sub> (kOe)	Ref.
Sol-Gel autocombustion	BaFe <sub>12-3x</sub> Gd <sub>x</sub> Sm <sub>x</sub> Y <sub>x</sub> O <sub>19</sub> (x=0-0.02)	55.27– 46.30	30.08 – 18.81	4.235 – 0.495	Present Work
Sol-Gel autocombustion	Agarose-BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	61.6–65.5	30.6–32.8	4.824– 5.319	[75]
Ceramic	Sr <sub>0.95</sub> Y <sub>0.05</sub> Fe <sub>12-x</sub> Zr <sub>x</sub> O <sub>19</sub> (x = 0–2)	36.7– 33	--	3.9–3	[39]
Solid-state reaction	BaFe <sub>12-2x</sub> Ni <sub>x</sub> Zr <sub>x</sub> O <sub>19</sub> (x = 0-1)	20.5 – 71.5	0.5 – 34.4	0.072 – 3.422	[42]
Solid-state reaction	BaHo <sub>2x</sub> Fe <sub>12-2x</sub> O <sub>19</sub> (x = 0-1)	13.3459 – 23.044	7.061 – 29.077	1.899 – 2.230	[24]
Co-precipitation	Ba <sub>1-x</sub> La <sub>x</sub> Fe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> (x = 0-0.5)	39.77 – 57.13	21.69 – 31.47	4.22 – 4.86	[43]
Solid-state reaction	(1-x)Bi <sub>0.05</sub> La <sub>0.15</sub> FeO <sub>3</sub> -(x) BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> (x = 0.1)	0.19 –60.33	0.05 – 30.77	4.144 – 4.875	[41]
Solid-state reaction	BaFe <sub>12-x</sub> Nb <sub>x</sub> O <sub>19</sub> (0 = x ≤ 0.1)	29.49 – 63.47	15.82 – 34.15	3.035 – 3.830	[40]
Ceramic	BaFe <sub>12-2x</sub> Zn <sub>x</sub> Ti <sub>x</sub> O <sub>19</sub> (x=0-2)	5.7 – 49.08	0.9 –24.35	4.75 – 10005	[76]
Sol-Gel autocombustion	Ba <sub>1-2x</sub> Mn <sub>x</sub> Cu <sub>x</sub> Fe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> (0 = x ≤ 0.1)	60.0 – 62.1	32.9 – 34.2	1.623 – 4.615	[77]
Solid-state reaction	BaZn <sub>x</sub> Zr <sub>x</sub> Fe <sub>12-2x</sub> O <sub>19</sub> (x = 0.1 – 0.7)	61.45 - 72	18.54 – 34.66	0.319 – 4.118	[78]

Une diminution de la coercivité a été observée sous l'effet du dopage de 4235 Oe à 1322 Oe. Le dopage aux terres rares peut entraîner une diminution de la coercivité. La coercivité est une mesure de la résistance d'un matériau à la démagnétisation, c'est-à-dire sa capacité à maintenir son aimantation en présence d'un champ magnétique externe. Lorsque les terres rares Gd<sup>3+</sup> et Sm<sup>3+</sup> sont dopées dans la structure hexaferrite, elles peuvent perturber l'ordre magnétique existant et introduire des interactions magnétiques supplémentaires. Ces interactions peuvent entraîner une augmentation des fluctuations magnétiques et une réduction de l'ordre magnétique à longue portée. En outre, les ions de terres rares Sm<sup>3+</sup> (0,71μB) et Gd<sup>3+</sup> (7μB) ont des moments magnétiques différents de ceux des ions Fe<sup>3+</sup> (5 μB). La présence d'un élément non magnétique peut conduire à des interactions magnétiques moins efficaces, affaiblissant l'aimantation globale de l'hexaferrite et réduisant la coercivité [140]. Cette diminution peut être attribuée à plusieurs facteurs. Les ions de terres rares, en raison de leurs propriétés magnétiques et de leurs niveaux d'énergie particuliers,

introduisent des interactions magnétiques complexes qui perturbent l'orientation préférentielle des moments magnétiques du matériau. Cette perturbation peut affaiblir l'alignement nécessaire des moments magnétiques pour maintenir une coercivité élevée. En outre, l'effet de dilution magnétique provoqué par l'incorporation d'ions de terres rares réduit le nombre de moments magnétiques actifs, ce qui contribue également à la diminution de la coercivité. En modifiant la structure cristalline et en interférant avec les interactions électroniques et magnétiques locales, ces ions peuvent affaiblir l'anisotropie magnétique, ce qui réduit encore la résistance du matériau à la désaimantation. Le couplage spin-orbite est également crucial dans ce contexte. Les ions de terres rares, en raison de leur couplage spin-orbite intense, modifient les interactions magnétiques locales et les champs magnétiques induits par le réseau cristallin. Cette modification peut affaiblir l'anisotropie magnétique, réduire la stabilité de l'orientation préférentielle des moments magnétiques et faciliter leur désaimantation. En modifiant les détails quantiques des interactions électroniques, le couplage spin-orbite des ions de terres rares contribue à la diminution globale de la coercivité dans les hexaferrites [247]–[250].

Les rapports d'équerrage ( $SQR = M_r/M_s$ ) ont été déterminés pour les particules synthétisées, et les valeurs obtenues sont représentées dans le *tableau 12*. Les résultats montrent que les valeurs SQR sont supérieures à 0,5 pour les échantillons BF3X-0 et BF3X-1, ce qui suggère que ces produits se trouvent dans des régions à domaine unique même à température ambiante. En revanche, l'échantillon BF3X-2 présente une valeur SQR inférieure à 0,5 à température ambiante, ce qui indique la présence de régions à domaines magnétiques multiples [251]–[253].

#### **4.3.6 Etude théorique par DFT**

Nous avons utilisé les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour étudier les effets du dopage de l'hexaferrite de baryum avec du Sm, du Gd et du Y sur ses propriétés structurales, magnétiques et électroniques.

Comme indiqué dans le texte ci-dessus, les ions Fe occupent cinq sites cristallographiques distincts dans la structure de l'hexaferrite, à savoir les sites 12k, 2a, 4f<sub>2</sub>, 4f<sub>1</sub> et 2b. Les trois premiers sont octaédriques, 4f<sub>1</sub> est un site tétraédrique et 2b est un site trigonal-bipyramidal. Leurs volumes respectifs sont de 11,39, 11,85, 9,200, 3,757 et 6,906 Å<sup>3</sup> [231]. En dopant la structure hexaferrite, les ions de terres rares avec de grands rayons ioniques tels que Gd<sup>3+</sup> (0,94 Å), Sm<sup>3+</sup> (1,08 Å) et Y<sup>3+</sup>

(1,01 Å) ont tendance à occuper des sites de grand volume tels que 12k, 2a et 4f<sub>2</sub>. Par conséquent, les sites plus petits 4f<sub>1</sub> et 2b peuvent être exclus.

Afin de déterminer quels sites ces éléments dopants préfèrent occuper d'un point de vue énergétique, nous avons réalisé une étude de préférence de site. Nous avons considéré des systèmes dans lesquels chaque élément dopant occupe le site 12k, le site 2a ou le site 4f<sub>2</sub>, avec un total de 9 cas. Tous les calculs dans lesquels les éléments dopants occupent les sites 12k et 4f<sub>2</sub> n'ont pas convergé. Le site 2a est donc le site le plus probable que ces éléments rares occupent lors du dopage. En outre, nous avons calculé les énergies de substitution  $E_{sub}(X,2a)$  de l'élément X dans le site 2a à l'aide de l'équation :

$$E_{sub}[X, 2a] = E_{BaFeXO}[2a] - E_{BaFeO} + E_{Fe} - E_X$$

Où  $E_{BaFeXO}[2a] - E_{BaFeO}$  sont respectivement les énergies totales de la structure dopée et non dopée par cellule unitaire.  $E_{Fe}$  et  $E_X$  sont respectivement les énergies totales de Fe et de X par atome dans leur structure la plus stable. Les résultats sont présentés dans le *tableau 14*. Les valeurs obtenues pour  $E_{sub}[X,2a]$  sont toutes négatives, ce qui indique que le dopage avec Sm, Gd et Y est énergétiquement favorable. Par la suite, les résultats rapportés dans le texte proviennent de calculs effectués sur des systèmes où Sm, Gd et Y occupent le site 2a.

*Tableau 14. . Energies substitutives calculées de l'élément dopant X dans le site 2a pour les systèmes étudiés, en eV.*

	$E_{sub}[X, 2a]$ (eV)
<b><i>BaFe<sub>11.5</sub>Sm<sub>0.5</sub>O<sub>19</sub></i></b>	-5.56
<b><i>BaFe<sub>11.5</sub>Gd<sub>0.5</sub>O<sub>19</sub></i></b>	-6.89
<b><i>BaFe<sub>11.5</sub>Y<sub>0.5</sub>O<sub>19</sub></i></b>	-7.10

Tableau 15. Paramètres de réseau calculés des systèmes d'hexaferrite de baryum vierge et dopé et variations de réseau ( $\Delta a$ ,  $\Delta c$  et  $\Delta V$ ) des systèmes dopés par rapport à la structure vierge, en comparaison avec les données expérimentales du présent travail.

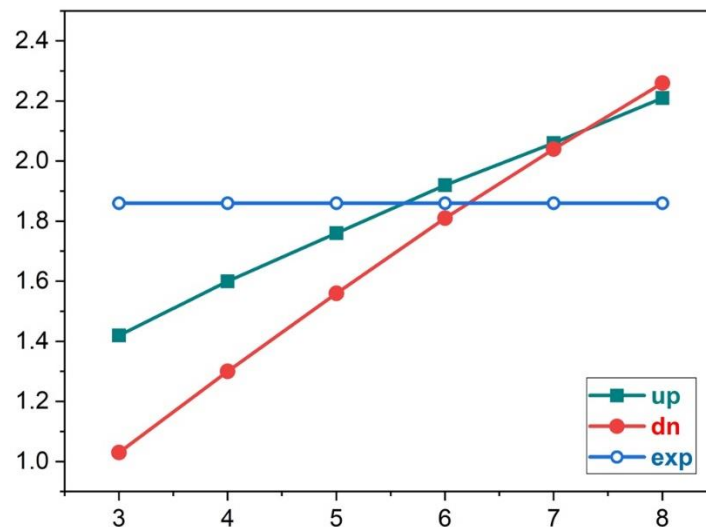
	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$\Delta a$ (%)	$\Delta c$ (%)	$\Delta V$ (%)
<b>BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub></b>	5.8641	23.177	3.9523	690.23	---	---	---
<b>BF3X-0</b> ( <i>exp</i> )	<b>5.8914</b>	<b>23.216</b>	<b>3.9407</b>	<b>697.86</b>	---	---	---
<b>BaFe<sub>11.5</sub>Sm<sub>0.5</sub>O<sub>19</sub></b>	5.8677	23.700	4.0339	705.77	0.061	2.1	2.3
<b>BaFe<sub>11.5</sub>Gd<sub>0.5</sub>O<sub>19</sub></b>	5.8669	23.626	4.0270	704.27	0.047	1.9	2.0
<b>BaFe<sub>11.5</sub>Y<sub>0.5</sub>O<sub>19</sub></b>	5.8671	23.615	4.0249	703.99	0.051	1.9	2.0
<b>BF3X-1</b> ( <i>exp</i> )	<b>5.8917</b>	<b>23.221</b>	<b>3.9413</b>	<b>698.06</b>	<b>0.005</b>	<b>0.021</b>	<b>0.030</b>
<b>BF3X-2</b> ( <i>exp</i> )	<b>5.8923</b>	<b>23.223</b>	<b>3.9412</b>	<b>698.24</b>	<b>0.015</b>	<b>0.027</b>	<b>0.050</b>

Le tableau 15 énumère les paramètres de réseau calculés  $a$ ,  $c$  et le volume de réseau  $V$  ainsi que le rapport  $c/a$  des systèmes d'hexaferrite de baryum vierge et dopé à l'aide de la méthode GGA. Dans les systèmes dopés, les éléments dopants occupent le site 2a. La variation des paramètres  $a$  et  $c$  et du volume lors du dopage de la structure de l'hexaferrite de baryum est également rapportée. Les valeurs calculées dans le tableau 15 sont accompagnées des données expérimentales du présent travail à des fins de comparaison. On peut constater que les paramètres de réseau calculés et expérimentaux pour l'hexaferrite de baryum vierge sont en très bon accord, ce qui indique que la méthode GGA est appropriée pour calculer les paramètres structuraux des systèmes actuels. Après dopage au Gd et au Y, on observe expérimentalement que la structure s'étire légèrement dans la direction  $c$  avec une augmentation d'environ 0,02 % pour une concentration de dopage de 0,01, et un peu plus pour une concentration de 0,02, alors que l'augmentation dans la direction  $a$  est encore plus faible. Cette augmentation est due à l'introduction d'éléments dopants ayant des rayons ioniques plus importants que ceux du Fe<sup>3+</sup>, comme indiqué plus haut dans le texte.

La même tendance est obtenue avec les calculs, mais la variation est beaucoup plus prononcée. Cela peut être dû à la plus grande concentration de dopants utilisée dans les calculs. Il convient de noter que les interactions d'échange magnétique du Fe et des éléments dopants de terres rares (Sm et Gd) peuvent contribuer à la réduction du volume du réseau, mais ces interactions ne sont pas prises en compte dans ces calculs et seules les interactions électrostatiques sont

considérées. Cela peut expliquer pourquoi les calculs ont surestimé l'augmentation de la taille du réseau sous l'effet du dopage.

Il est connu que la méthode GGA n'est pas adaptée au calcul des propriétés magnétiques et électroniques des oxydes de métaux de transition 3d. En effet, la méthode GGA sous-estime systématiquement les moments magnétiques et l'énergie de la bande interdite pour les isolants ou les semi-conducteurs, comme le rapportent de nombreuses études [130], [254]–[256]. Pour corriger l'erreur d'auto-interaction présente dans la méthode GGA [257], nous avons attribué aux atomes de Fe un paramètre  $U_{\text{eff}}$  ( $U_{\text{eff}} = U - J$ ). Ce paramètre peut être calculé de manière auto-cohérente [60],[258] ou peut être fixé de manière à reproduire les propriétés spécifiques du système étudié, telles que les moments magnétiques, les énergies des bandes interdites, ... etc. Dans notre cas, nous avons ajusté le paramètre  $U_{\text{eff}}$  de manière à reproduire l'énergie de la bande interdite de l'hexaferrite de baryum. Nous avons fait varier le paramètre  $U_{\text{eff}}$  et calculé l'énergie de la bande interdite correspondante pour les canaux de spin up et down, les résultats sont présentés dans la *figure 60*.



*Figure 60. Variations des énergies de bande interdite de spin up et de spin down en eV pour l'hexaferrite de baryum calculées en utilisant la méthode GGA+U en fonction du paramètre  $U_{\text{eff}}$ . La valeur expérimentale est ajoutée à titre de comparaison.*

On peut voir sur la *figure 60* que l'utilisation de la valeur de 6 eV pour  $U_{\text{eff}}$  donne lieu à une énergie de bande interdite de 1,81 eV, qui correspond très bien à la valeur expérimentale de 1,86 eV [259], [260]. Une autre étude DFT a abouti à un résultat similaire [261]. Par la suite, la structure électronique et les propriétés magnétiques sont calculées en utilisant la valeur de  $U_{\text{eff}} = 6$  eV. Dans une autre étude sur les interactions d'échange dans l'hexaferrite de baryum utilisant la méthode

GGA+U dans le cadre de l'approche FP-LAPW, Novák et al. [262] ont trouvé que la température de Curie ( $T_C$ ) du système étudié calculée en utilisant l'approximation de la phase aléatoire pour  $U \approx 6-7$  eV est en accord avec la valeur expérimentale de la  $T_C$ . Ce résultat est en accord avec notre découverte et la confirme.

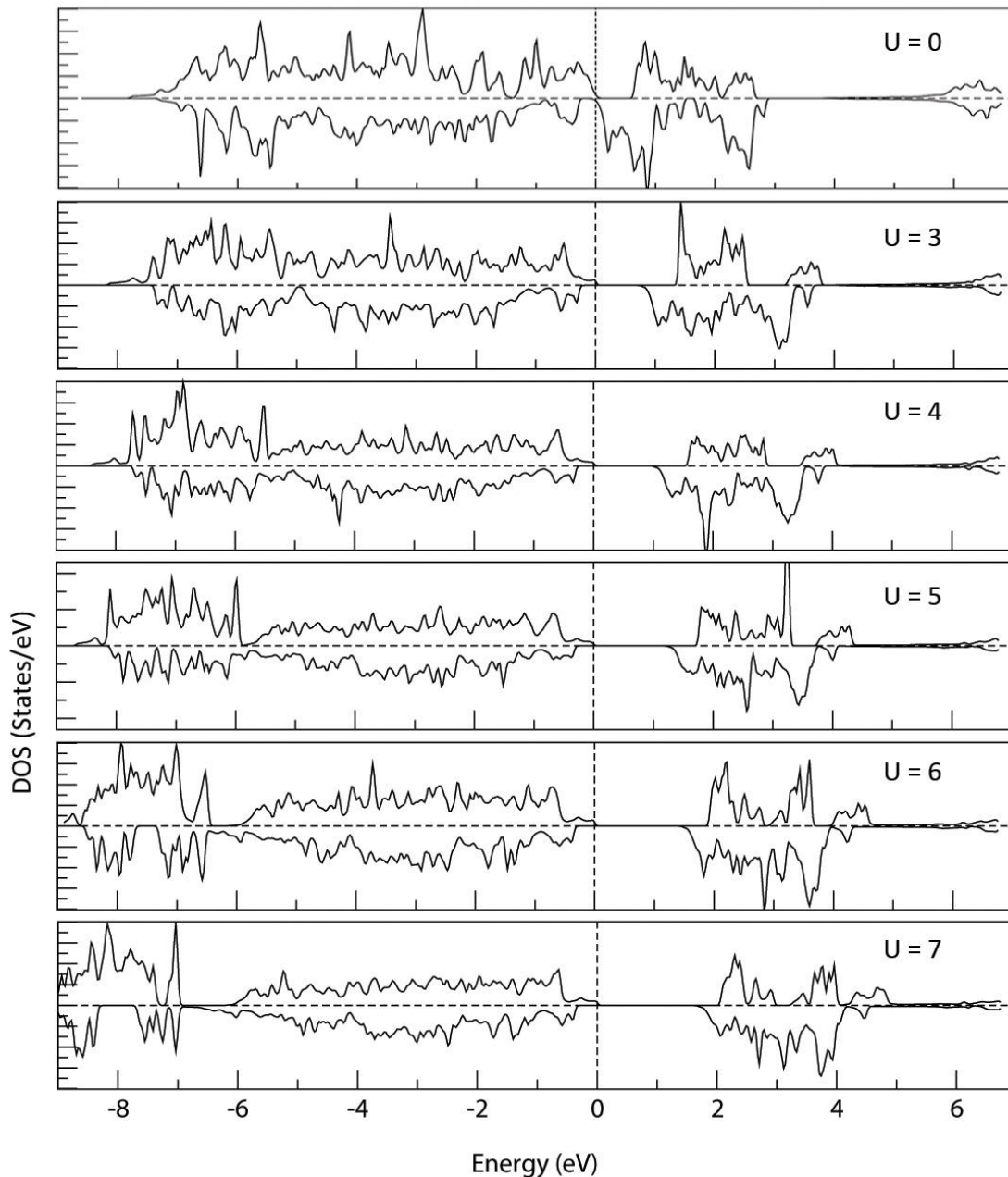
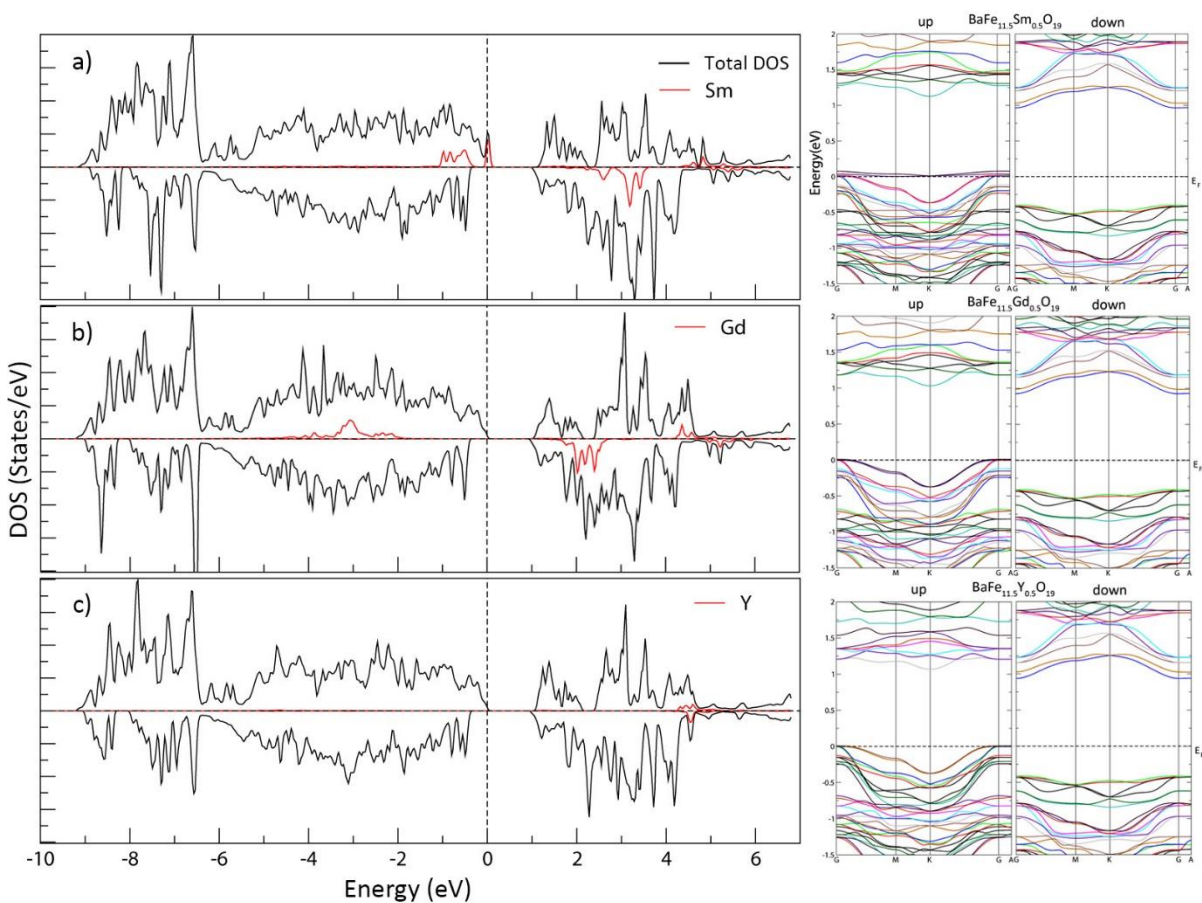


Figure 61. Total density of states of Barium hexaferrite calculated using the GGA ( $U=0$ ) and the GGA+ $U$  method with  $U$  values 3, 4, 5, 6 and 7.

L'effet du paramètre  $U$  sur la structure électronique de l'hexaferrite de baryum est illustré dans la *figure 61*. La méthode GGA donne lieu à un comportement isolant mais presque métallique. Un comportement isolant est obtenu avec la méthode GGA+ $U$ . Des résultats similaires ont été trouvés par Novák et al. [262] En effet, l'application de la méthode GGA+ $U$  affecte la structure électronique, lorsque la valeur  $U$  augmente, la bande interdite s'élargit, les états Fe 3d occupés se déplacent vers des énergies plus basses tandis que les états Fe 3d vacants se déplacent vers des niveaux d'énergie plus élevés.



*Figure 62. Total and partial density of states of Sm, Gd and Y LAPW spheres in doped Barium hexaferrite accompanied with their respective band structures for the spin up and spin down channels, calculated using the GGA+ $U$  method.*

Pour étudier l'effet du dopage de l'hexaferrite de baryum avec du Sm, du Gd et du Y sur sa structure électronique, nous avons calculé la densité d'états des systèmes dopés au Sm, au Gd et au Y et les résultats sont présentés dans la *figure 62*. La structure électronique de  $\text{BaFe}_{11.5}\text{Sm}_{0.5}\text{O}_{19}$  montre la création de bandes occupées autour du niveau de Fermi correspondant aux bandes Sm.

Les bandes occupées Sm s'étendent jusqu'à -1,1 eV, tandis que les bandes vacantes se situent à des niveaux d'énergie plus élevés. Par conséquent, le maximum de la bande de valence est dominé par les états Sm 4f. Ces bandes sont caractéristiques de l'état de spin élevé  $\text{Sm}^{3+}$  avec la configuration électronique  $A_{2u}^1 T_{2u}^3 T_{1u}^1$ , le moment magnétique de spin obtenu de 4,96 pour Sm (*tableau 17*) est très proche de 5, ce qui indique que  $\text{Sm}^{3+}$  est dans l'état de spin élevé dans l'hexaférite de baryum.

Pour  $\text{BaFe}_{11.5}\text{Gd}_{0.5}\text{O}_{19}$ , les états occupés par le Gd se situent à des niveaux d'énergie plus profonds, bien en dessous du maximum de la bande de valence, allant de -4.7 eV à -1.9 eV, tandis que les états vacants se situent au-delà de 1.7 eV, bien au-dessus du minimum de la bande de conduction. Ils sont caractéristiques de l'état de spin élevé du  $\text{Gd}^{3+}$  avec la configuration électronique  $A_{2u}^1 T_{2u}^3 T_{1u}^3$ , le moment magnétique de spin obtenu de 6,81 pour le Gd (*tableau 17*) est proche de 7 et confirme l'état de spin élevé du  $\text{Gd}^{3+}$  dans l'hexaférite de baryum.

Pour  $\text{BaFe}_{11.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_{19}$ , la structure électronique correspondante ne montre pas la présence d'états Y sous le niveau de Fermi dans la plage affichée de -10 eV. D'après la *figure 62 X2* et les résultats du *tableau 15*, on peut constater que le dopage avec l'un ou l'autre des éléments Sm, Gd et Y réduit la bande interdite de l'hexaférite de baryum de la même manière. La bande interdite du canal de spin up est réduite de 1,92 à 1,05 pour les dopages Sm et Gd et à 1,08 eV pour le dopage Y. La bande interdite reste indirecte. La bande interdite reste indirecte. La bande interdite du canal de spin descendant diminue de 1,81 eV à environ 1,41 eV pour les trois éléments, mais la bande interdite passe d'indirecte à directe avec le dopage.

Le *tableau 17* énumère le moment magnétique total calculé  $M_{\text{tot}}$ , les moments magnétiques de spin du Fe occupant chaque site et le moment magnétique de spin de l'élément de terre rare (RE) en magnéton de Bohr ( $\mu_B$ ) pour les systèmes d'hexaférite de baryum non dopés et dopés. La méthode GGA+U donne une valeur  $M_{\text{tot}}$  de 40,01  $\mu_B$  pour la structure non dopée, ce qui est très proche du moment magnétique nominal de 20  $\mu_B$  par unité de formule, ou 40  $\mu_B$  par unité de cellule [244], [245]. Avec le dopage au Sm,  $M_{\text{tot}}$  ne change pas, alors qu'il augmente à 42,01  $\mu_B$  pour le dopage au Gd et diminue à 35,01  $\mu_B$  pour le dopage à l'Y. Le remplacement du Fe par du Gd, dont le moment magnétique de spin est beaucoup plus important (6,81  $\mu_B$ ), peut expliquer l'augmentation de la valeur de  $M_{\text{tot}}$ . D'autre part, le remplacement du Fe par du Y diamagnétique peut être à l'origine de la diminution de la valeur de  $M_{\text{tot}}$ . D'après ces données, on peut supposer que l'effet combiné du dopage de Sm, Gd et Y peut entraîner une diminution globale de  $M_{\text{tot}}$ ,

conformément à ce qui a été observé expérimentalement dans le cadre du présent travail. En effet, lorsque la concentration en dopant augmente, on observe expérimentalement que l'aimantation à saturation diminue.

Tableau 16. Energies de la bande interdite calculées en eV pour les canaux ascendants et descendants des systèmes hexaferrite de baryum vierge et dopé. La bande interdite expérimentale du système non dopé est incluse à des fins de comparaison.

	<b>Band gap (eV)</b>			
	<b>up</b>		<b>down</b>	
<b>BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub></b>	1.92	undirect	1.81	undirect
<b>BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub><sup>(exp)</sup> [263]</b>	1.86			
<b>BaFe<sub>11.5</sub>Sm<sub>0.5</sub>O<sub>19</sub></b>	1.05	undirect	1.42	direct
<b>BaFe<sub>11.5</sub>Gd<sub>0.5</sub>O<sub>19</sub></b>	1.05	undirect	1.40	direct
<b>BaFe<sub>11.5</sub>Y<sub>0.5</sub>O<sub>19</sub></b>	1.08	undirect	1.41	direct

Tableau 17. Moment magnétique total  $M_{tot}$ , moments magnétiques de spin du Fe dans chaque site et de l'élément de terre rare RE dans le magnéton de Bohr ( $\mu_B$ ) pour les systèmes d'hexaferrite de baryum non dopés et dopés, calculés à l'aide de la méthode GGA+U.

	$M_{tot}$	<b>Fe (12k)</b>	<b>Fe (4f2)</b>	<b>Fe (2a)</b>	<b>Fe (4f1)</b>	<b>Fe (2b)</b>	<b>RE</b>
<b>BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub></b>	40.01	4.14	-4.11	4.15	-4.04	4.06	---
<b>BaFe<sub>11.5</sub>Sm<sub>0.5</sub>O<sub>19</sub></b>	40.01	4.13	-4.11	4.15	-4.04	4.06	4.96
<b>BaFe<sub>11.5</sub>Gd<sub>0.5</sub>O<sub>19</sub></b>	42.01	4.13	-4.13	4.15	-4.04	4.06	6.81
<b>BaFe<sub>11.5</sub>Y<sub>0.5</sub>O<sub>19</sub></b>	35.01	4.13	-4.12	4.15	-4.04	4.06	-0.02

#### 4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, trois échantillons de nanoparticules d'hexaferrite de baryum dopée ont été préparés par la méthode d'autocombustion Sol-Gel selon la formule BaFe<sub>12-3x</sub>Gd<sub>x</sub>Sm<sub>x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>19</sub> (avec x = 0 (BF3X-0) ; x = 0,1 (BF3X-1) et x = 0,2 (BF3X-2)) et frittés à 1000°C. La diffraction des rayons X a été utilisée pour étudier la structure des échantillons préparés. Les diagrammes ont révélé une correspondance parfaite avec le diagramme standard de l'hexaferrite Ba-M pure. Les diagrammes de rayons X montrent également l'existence de quelques traces d'oxyde de fer (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en tant que phase secondaire dans l'échantillon BF3X-2. L'affinement des données des rayons X a

été effectué en utilisant la méthode de Rietveld et montre que les échantillons ont une symétrie hexagonale avec  $P6_3/mmc$  comme groupe d'espace. Le MEB a été utilisé pour étudier la morphologie de surface des échantillons préparés. Les micrographies montrent une morphologie hexagonale homogène de type plaquette, qui est typique de l'hexaferrite. Les micrographies indiquent également une agglomération des particules lorsque la quantité de dopants augmente. L'utilisation du logiciel ImageJ a permis de déterminer la taille des particules, qui se situe entre 140 nm et 200 nm pour tous les échantillons préparés. La liaison chimique au sein des échantillons a été étudiée à l'aide du FT-IR, le spectre montre la présence de trois pics d'absorption caractéristiques de l'hexaferrite entre  $400\text{ cm}^{-1}$  et  $570\text{ cm}^{-1}$  qui indiquent la formation du réseau et de la structure des ferrites hexagonales de type Ba-M. Les propriétés magnétiques des échantillons élaborés ont été examinées à l'aide d'un VSM à température ambiante, les résultats montrent que les trois échantillons possèdent un comportement ferrimagnétique. Des calculs DFT ont été effectués sur des systèmes d'hexaferrite de baryum non dopés et dopés Sm- Gd- et Y en utilisant la méthode GGA+U avec un paramètre U ajusté à la bande interdite expérimentale. La valeur ajustée s'est avérée être  $U = 6\text{ eV}$ . L'étude des sites de préférence a montré que les éléments dopants ont tendance à occuper le site 2a et que le dopage est énergétiquement favorable. Les trois éléments de dopage ont entraîné une diminution significative de l'énergie de la bande interdite. Les propriétés magnétiques calculées des systèmes étudiés ont permis d'interpréter la diminution observée de l'aimantation à saturation des échantillons synthétisés.

Ce chapitre de recherche a offert un aperçu du développement des nanoparticules de ferrite de Barium multi-dopées aux Gd-Sm-Y, en vue de leur application dans le domaine des technologies. L'optimisation de ces nanoparticules pour améliorer leur efficacité est un objectif clé. Des études futures se concentreront sur cette optimisation. Les nanoparticules de ferrite multi-dopées aux terres rares obtenues par cette méthode présentent des caractéristiques prometteuses pour des applications technologiques. Des recherches supplémentaires seront nécessaires pour maximiser leur efficacité. L'objectif final est d'utiliser ces nanoparticules pour améliorer les performances et les fonctionnalités des dispositifs technologiques. Il est important de souligner que des recherches complémentaires seront nécessaires pour évaluer pleinement leur potentiel et optimiser leur utilisation dans diverses applications technologiques.

---

***Chapitre 5.***  
***ANALYSE EXPÉRIMENTALE DES NANOPARTICULES***  
***D'HEXAFERRITE DE BARYUM DOPÉES AU SM-GD-Y***  
***ET SYNTHÉTISÉES VIA LA MÉTHODE SOL-GEL :***  
***ÉTUDE DE CARACTÉRISATION ET COMPORTEMENT***  
***MAGNÉTIQUE***

---

## 5.1 Introduction

Au cours des dernières années, les ferrites hexagonaux ont connu un regain d'intérêt en raison de leurs nombreuses applications dans les domaines de la technologie, de l'électronique et de la communication [264]. Ces matériaux présentent généralement des valeurs élevées d'aimantation à saturation, de coercivité, de température de Curie et d'anisotropie magnétique cristalline [265]. Diverses méthodes, telles que la co-précipitation [266], [267], la synthèse hydrothermique [268], la combustion sol-gel [269], la pyrolyse par pulvérisation [270], le broyage à billes [271] et la technique du précurseur citrate [272], [273], ont été employées pour produire des nanoferrites. La méthode du précurseur au citrate représente une itération avancée du processus sol-gel, connue pour sa facilité d'utilisation, son efficacité en termes de temps et son aptitude à la production de nanoferrites de baryum à domaine unique. Il est important de noter que les propriétés magnétiques de l'hexaférite de baryum sont fortement influencées par la distribution des cations, ce qui a incité de nombreuses études à se concentrer sur la substitution cationique dans l'hexaférite de baryum [274].

Dans le cas de l'hexaférite de baryum de type M, ces matériaux adoptent généralement une structure hexagonale dans laquelle les ions  $\text{Fe}^{3+}$  occupent trois sites octaédriques (2a, 12k et 4f2) et deux sites tétraédriques (2b et 4f). Par conséquent, la valence et la taille des cations jouent un rôle essentiel dans la modification de la structure cristalline de la magnétoplumbite [275], [276]. Yanbing et al. [277] ont mené une étude sur les propriétés magnétiques de l'hexaférite de baryum dopée au Sm et au Sm-Zn ( $\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  et  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ , avec x allant de 0 à 0,6). Par rapport au dopage Sm, les ferrite dopés Sm-Zn présentent des valeurs plus élevées de  $M_s$  (magnétisation à saturation) à 65,4 emu/g et de  $H_c$  (coercivité) à 4778 Oe. Il convient de noter que des phases supplémentaires telles que  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  ont été observées dans la structure cristalline de la ferrite de baryum, ce qui a eu un impact significatif sur leurs propriétés magnétiques.

Teh et al. [278] ont rapporté une augmentation de  $M_s$  et une réduction des valeurs  $H_c$  de l'hexaférite de baryum avec la substitution de  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Co}^{3+}$  par une méthode sol-gel. Zhou et al. ont synthétisé de l'hexaférite de baryum dopée au Co-Zn et ont observé que  $H_c$  augmentait avec des niveaux plus élevés de substitution du Zn [279]. Kumar Styapal et al [280] ont étudié la

synthèse de la ferrite hexagonale  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sm}_x\text{O}_{19}$ , révélant qu'une augmentation de la teneur en samarium entraîne une augmentation des paramètres d'arête (a) et (c) et une augmentation substantielle de la taille des cristallites et de la déformation du réseau. L'aimantation à saturation atteint son maximum dans l'échantillon  $\text{BaFe}_{11}\text{Sm}_1\text{O}_{19}$  à 63,05 emu/g, la coercivité la plus élevée (2265,1 Gauss) étant également observée dans cet échantillon. L'étude met en évidence une magnétoanisotropie maximale dans la ferrite hexagonale dopée avec 1 mol  $\text{Sm}^{3+}$ . En outre, Murthy et al. [219] ont mené une étude sur les propriétés magnétiques et diélectriques en fonction de la température du  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  de type M.

Les hexaferrites de baryum sont également dotés de propriétés magnétiques qui peuvent être ajustées en modifiant la stœchiométrie des matériaux par le biais de substitutions d'ions  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . Des études précédentes répertoriées dans la littérature [212], [214], [216], [281], [282] ont examiné l'effet du remplacement de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  de la phase  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  par des éléments tels que  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  et  $\text{Ho}^{3+}$ . D'autres chercheurs [217], [218] ont effectué des substitutions combinées, telles que (Mn - Sn, La - Cu).

Le présent chapitre se concentre sur l'étude des propriétés structurales, morphologiques et magnétiques des hexaferrites de baryum dopées séparément d'une part avec du Sm et de l'Y, d'autre part avec du Gd et d'Y. La première section se consacre à l'analyse de la structure cristalline des échantillons préparés via la méthode Sol-Gel, dans le but de déterminer les positions atomiques au sein du réseau cristallin et les liaisons atomiques qui les composent. Ensuite, la deuxième section se penche sur la morphologie et la taille des particules obtenues après le dopage. Enfin, la dernière section est réservée à l'étude et à l'explication des propriétés magnétiques des phases résultantes.

## 5.2 Matériels et méthodes

Pour la synthèse des nanoparticules d'hexaferrite de baryum dopées, plusieurs précurseurs ont été utilisés, notamment le nitrate de baryum ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ), le nitrate de fer(III) nonahydraté ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), le nitrate de samarium hexahydraté ( $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), le nitrate de Gadolinium hydraté ( $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), l'oxyde d'yttrium ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) et l'acide citrique. La méthode employée pour cette synthèse est celle de l'autocombustion Sol-Gel.

Initialement, une solution a été préparée en dissolvant les quantités appropriées de nitrates métalliques dans de l'eau distillée. De plus, de l'acide citrique a été ajouté en tant qu'agent chélateur pour créer une solution précurseur gélifiée. La solution précurseur a ensuite été chauffée à une température contrôlée en dessous de 200 °C jusqu'à ce qu'une combustion spontanée se produise, conduisant à la formation d'une poudre noire. Cette poudre obtenue a ensuite été soumise à une étape de calcination à 1000°C pendant une nuit pour assurer la cristallisation et la formation complète de la phase (*figure 63*).

Les échantillons résultants ont été identifiés comme BFX-0 ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ), BFSY-2 ( $\text{BaFe}_{11.96}\text{Sm}_{0.02}\text{Y}_{0.02}\text{O}_{19}$ ) et BFGY-2 ( $\text{BaFe}_{11.96}\text{Gd}_{0.02}\text{Y}_{0.02}\text{O}_{19}$ ). Les paramètres du réseau cristallin et le groupe d'espace des nanoparticules ont été déterminés par un affinement Rietveld. De plus, les liaisons chimiques présentes dans les échantillons ont été analysées à l'aide de la spectroscopie FT-IR. La morphologie de la surface des nanoparticules a été examinée par microscopie électronique à balayage (MEB), tandis que la composition élémentaire a été étudiée par spectroscopie EDS. En outre, les propriétés magnétiques des échantillons ont été évaluées à température ambiante en utilisant un magnétomètre à échantillon vibrant.

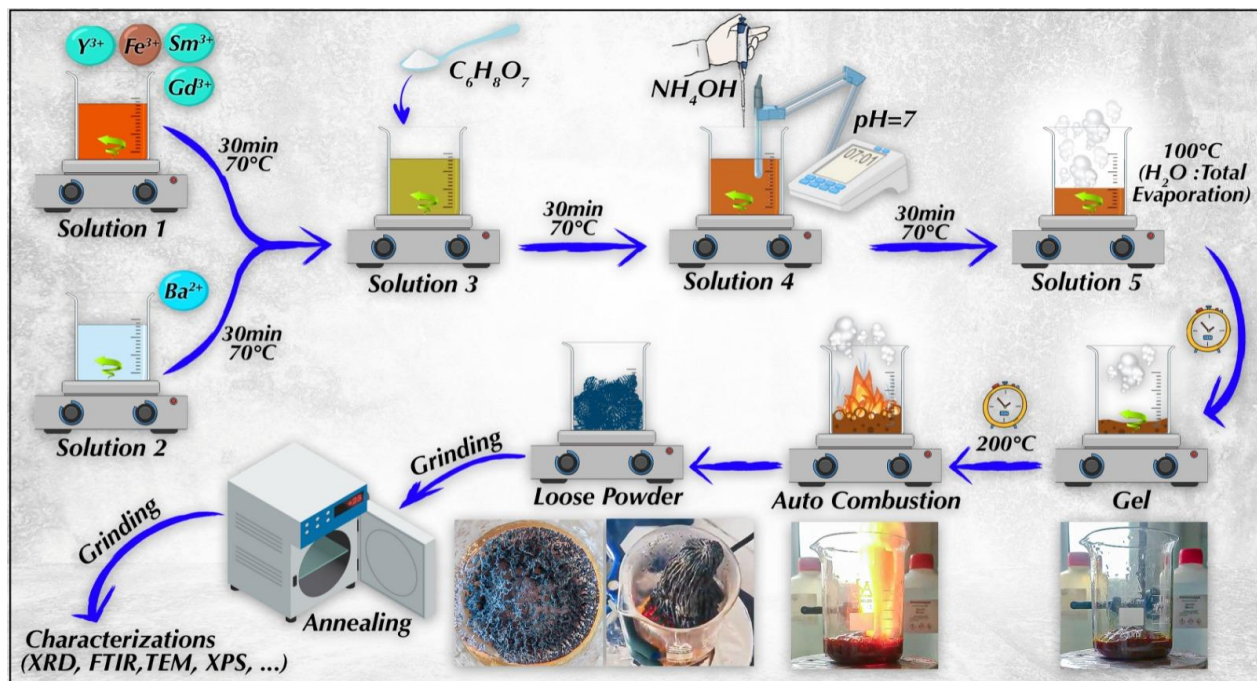


Figure 63. Schéma expérimental de la synthèse via Sol-Gel auto-combustion.

## 5.3 Résultats et discussions

### 5.3.1 Analyse par diffraction des rayons X

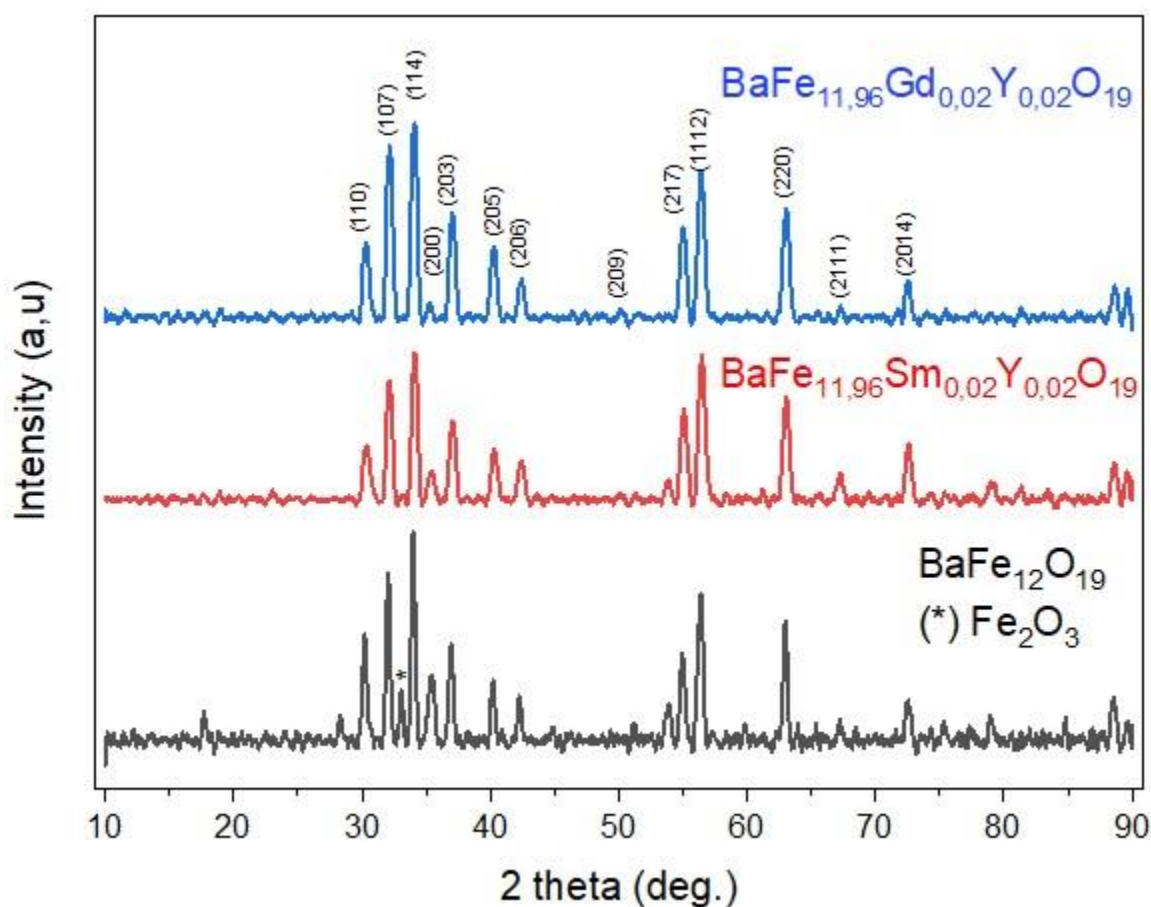


Figure 64. Diagramme XRD des échantillons  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{BaFe}_{11.96}\text{Sm}_{0.02}\text{Y}_{0.02}\text{O}_{19}$  et  $\text{BaFe}_{11.96}\text{Gd}_{0.02}\text{Y}_{0.02}\text{O}_{19}$  fritté à  $1000^\circ\text{C}$ .

La structure des échantillons préparés a été analysée à l'aide de la diffraction des rayons X. La figure 64 présente les diagrammes de diffraction de l'hexaferrite  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , qu'il soit dopé ou non dopé, après frittage à  $1000^\circ\text{C}$ . On peut observer que les pics correspondant aux indices (110), (107), (114), (200), (203), (205), (206), (209), (217), (1112), (220), (2111) et (2014) correspondent parfaitement au diagramme standard de l'hexaferrite Ba-M pure (référéncé sous JCPDS # 00-078-0132) [219]–[221].

De plus, les diagrammes de diffraction des rayons X révèlent la présence de traces d'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en tant que sous-produit dans l'échantillon  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Les données de diffraction

des rayons X ont été affinées en utilisant la méthode de Rietveld avec le logiciel fullprof\_suite. Cette méthode s'est avérée efficace et prometteuse pour optimiser les paramètres du réseau cristallin, détailler la structure cristalline et obtenir des informations sur la distribution des cations dans les différents sites du réseau. Les résultats de cet affinement sont résumés dans le *tableau 19*. La *figure 65* illustre l'ensemble des données affinées en utilisant le groupe spatial  $P6_3/mmc$  dans la symétrie hexagonale [173], [222], [283].

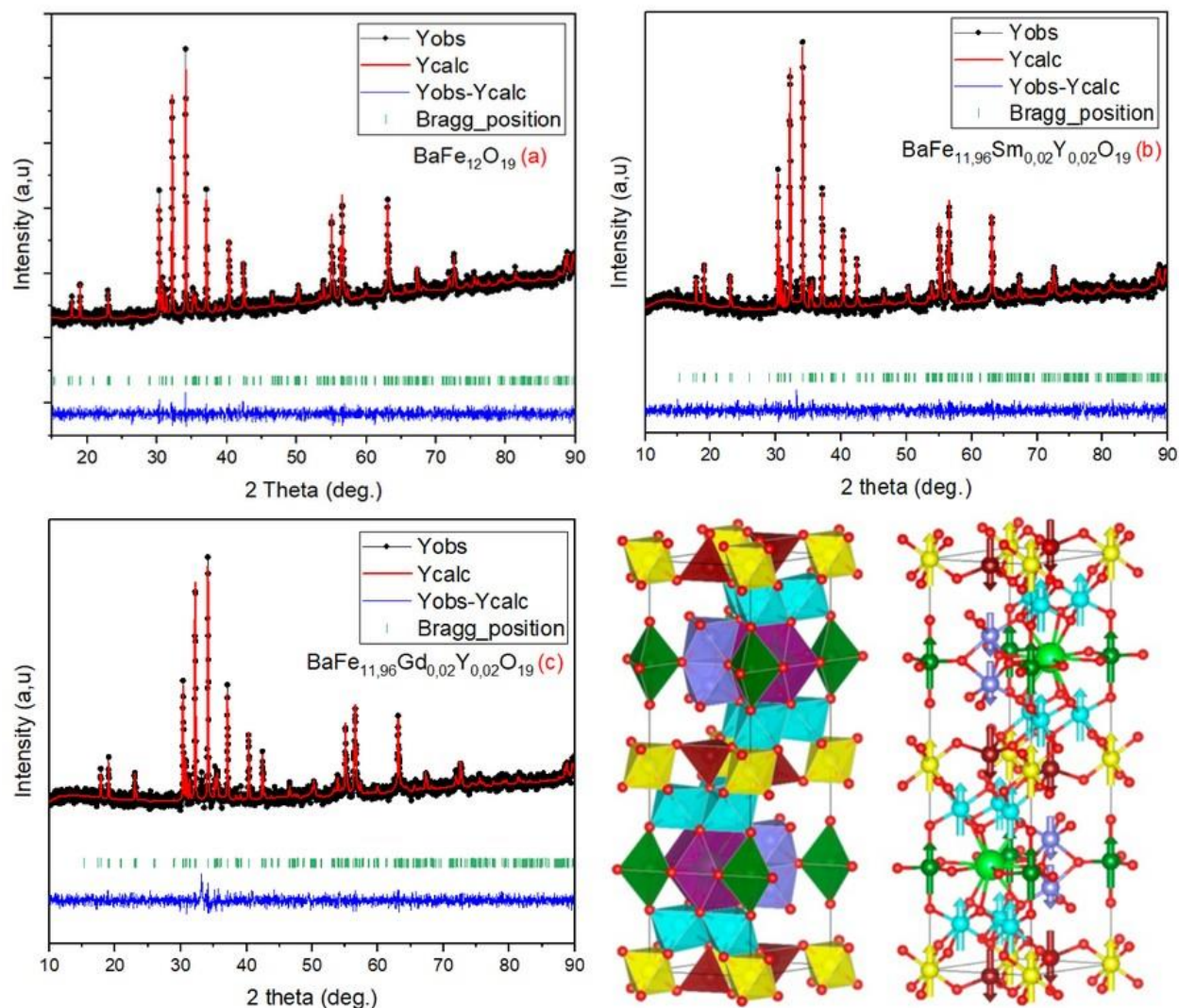


Figure 65. Modèles d'affinement Rietveld des échantillons  $BaFe_{12}O_{19}$  (a),  $BaFe_{11.96}Sm_{0.02}Y_{0.02}O_{19}$  (b) et  $BaFe_{11.96}Gd_{0.02}Y_{0.02}O_{19}$  (c) fritté à  $1000^{\circ}C$ .

Les cercles noirs dans le graphique représentent les données expérimentales, tandis que la ligne rouge représente le spectre théorique, et les lignes verticales indiquent les positions de Bragg autorisées pour le groupe d'espace  $P6_3/mmc$ . L'affinement a été réalisé en deux étapes distinctes : dans la première étape, les paramètres globaux tels que les facteurs de « Background » et d'échelle ont été affinés, tandis que la deuxième étape a été dédiée à l'affinement des paramètres structuraux, englobant la forme du profil, les paramètres de largeur, l'asymétrie, les coordonnées atomiques, l'orientation préférentielle, les paramètres isothermes et l'occupation des sites [224]. La qualité de l'affinement est évaluée en fonction de diverses valeurs telles que le facteur  $\chi^2$ , le facteur de profil résiduel (ou fiabilité)  $R_p$ , le facteur de profil résiduel pondéré  $R_{wp}$ , et le facteur de profil résiduel attendu  $R_{exp}$ . Des valeurs plus faibles de ces paramètres indiquent un meilleur affinement (voir *tableau 18*). Le volume de la maille cristalline est calculé en utilisant l'équation suivante :  $V = 0.866 a^2 \cdot c$ . La taille des cristallites des échantillons est déterminée à l'aide de la méthode Debye-Scherer, comme décrit dans l'équation (2) :  $d = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$  (2)

Où  $\lambda$  représente la longueur d'onde du rayonnement Cu-K $\alpha$ ,  $\beta$  est la largeur totale à mi-maximum,  $k = 0,9$ , et  $\theta$  est l'angle de Bragg. La taille des cristallites  $D_{xrd}$ , la densité  $d_{xrd}$  calculée à partir des données de diffraction des rayons X et 6000 (le taux d'absorption constant dans la ferrite) sont utilisés pour calculer la surface spécifique des échantillons préparés, conformément à l'équation (3) :  $S = \frac{6000}{D_{xrd} \times d_{xrd}}$  (3) [225].

*Tableau 18. Paramètres qui discutent la qualité de l'affinement.*

<i>échantillon</i>	<i>facteur de profil résiduel</i>			<i>Goodness of fit</i>
	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$	$\chi^2$
<i>BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub></i>	66.1	27.4	26.49	1.07
<i>BaFe<sub>11.96</sub>Sm<sub>0.02</sub>Y<sub>0.02</sub>O<sub>19</sub></i>	57.5	25.4	24.22	1.05
<i>BaFe<sub>11.96</sub>Gd<sub>0.02</sub>Y<sub>0.02</sub>O<sub>19</sub></i>	58.1	25.8	25.2	1.08

Tableau 19. Paramètres structuraux de tous les échantillons.

Formule	M (g/mol)	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å <sup>3</sup> )	D (nm)	d (g/cm <sup>3</sup> )	S (cm <sup>2</sup> /g)
BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	1111.53	5.89147	23.2163	3.9407	697.86	61.57	5.29127	18.42
BaFe <sub>11,96</sub> Sm <sub>0,02</sub> Y <sub>0,02</sub> O <sub>19</sub>	1114.08	5.89182	23.2234	3.9416	698.14	57.12	5.30117	19.81
BaFe <sub>11,96</sub> Gd <sub>0,02</sub> Y <sub>0,02</sub> O <sub>19</sub>	1114.22	5,89223	23,22210	3.9411	698,22	54.21	5,301387	20.87

Tableau 20. Positions atomiques et sites occupés par différents atomes dans la structure de BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>.

			x	y	z	Site
1	Ba	Ba	0.33333	0.66667	0.25000	2c
2	Fe	Fe1	0.00000	0.00000	0.00000	2a
3	Fe	Fe2	0.00000	0.00000	0.26071	4e
4	Fe	Fe3	0.66667	0.33333	0.02691	4f
5	Fe	Fe4	0.66667	0.33333	0.18993	4f
6	Fe	Fe5	0.16791	0.33583	0.10802	12k
7	O	O1	0.00000	0.00000	0.15195	4e
8	O	O2	0.33333	0.66667	0.05492	4f
9	O	O3	0.81590	0.63180	0.25000	6h
10	O	O4	0.84369	0.68738	0.05239	12k
11	O	O5	0.49800	0.99500	0.14900	12k

Tableau 21. Positions atomiques et sites occupés par différents atomes dans la structure de BaFe<sub>11,96</sub>Sm<sub>0,02</sub>Y<sub>0,02</sub>O<sub>19</sub>.

			x	y	z	Site
1	Ba	Ba	0.33333	0.66667	0.25000	2c
2	Fe	Fe1	0.00000	0.00000	0.00000	2a
3	Fe	Fe2	0.00000	0.00000	0.25926	4e
4	Fe	Fe3	0.66667	0.33333	0.02853	4f
5	Fe	Fe4	0.66667	0.33333	0.19001	4f
6	Fe	Fe5	0.16827	0.33656	0.10852	12k
7	O	O1	0.00000	0.00000	0.14423	4e
8	O	O2	0.33333	0.66667	0.05578	4f
9	O	O3	0.81590	0.63180	0.25000	6h
10	O	O4	0.84127	0.68253	0.05205	12k
11	O	O5	0.49600	0.99200	0.15110	12k

Tableau 22. Positions atomiques et sites occupés par différents atomes dans la structure de  $BaFe_{11.96}Gd_{0.02}Y_{0.02}O_{19}$ .

			x	y	z	Site
1	Ba	Ba	0.33333	0.66667	0.25000	2c
2	Fe	Fe1	0.00000	0.00000	0.00000	2a
3	Fe	Fe2	0.00000	0.00000	0.25499	4e
4	Fe	Fe3	0.66667	0.33333	0.02865	4f
5	Fe	Fe4	0.66667	0.33333	0.18985	4f
6	Fe	Fe5	0.16780	0.33561	0.10892	12k
7	O	O1	0.00000	0.00000	0.14723	4e
8	O	O2	0.33333	0.66667	0.05776	4f
9	O	O3	0.81590	0.63180	0.25000	6h
10	O	O4	0.83596	0.67192	0.05314	12k
11	O	O5	0.49300	0.98600	0.15090	12k

Le tableau 19 représente les valeurs des paramètres de réseau (a et c) et le volume de la maille de l'hexaferrite de baryum pure et dopés. Ces données concordent avec la littérature [226]–[228]. Les constantes de réseau (rapport c/a) de l'hexaferrite de baryum pure et dopés sont inférieures à 3,98, ce qui confirme la formation d'une structure hexagonale de type M, comme l'ont rapporté Todkar et al [229]. L'augmentation du volume du réseau cristallin est due à la substitution des petits ions  $Fe^{3+}$  (0,645 Å) par des ions plus grands tels que  $Gd^{3+}$  (0,94 Å),  $Sm^{3+}$  (1,08 Å) et  $Y^{3+}$  (1,01 Å). Cette substitution entraîne également une augmentation de la densité, comme le montre le tableau 19. La diminution de la taille moyenne des cristallites est également observée avec la modification des dopants, passant de 61 nm pour l'hexaferrite de baryum pure à 54 nm pour  $BaFe_{11.96}Gd_{0.02}Y_{0.02}O_{19}$ . La diminution de la taille des cristallites peut être expliquée par l'importance énergétique des liaisons  $Tr^{3+} - O^{2-}$  par rapport à  $Fe^{3+} - O^{2-}$ . En effet, les échantillons dopés nécessitent une quantité significative d'énergie pour introduire des ions de terres rares dans la matrice. La formation de la liaison  $Tr^{3+} - O^{2-}$  modifie l'énergie interne du système, car l'énergie de formation de cette liaison est un élément de l'énergie interne globale du système. Cette modification de l'énergie de liaison influence directement la variation de l'enthalpie, ce qui a pour effet de réduire la taille des cristallites. [124]

### 5.3.2 Spectroscopie Infrarouge a transformée de Fourier

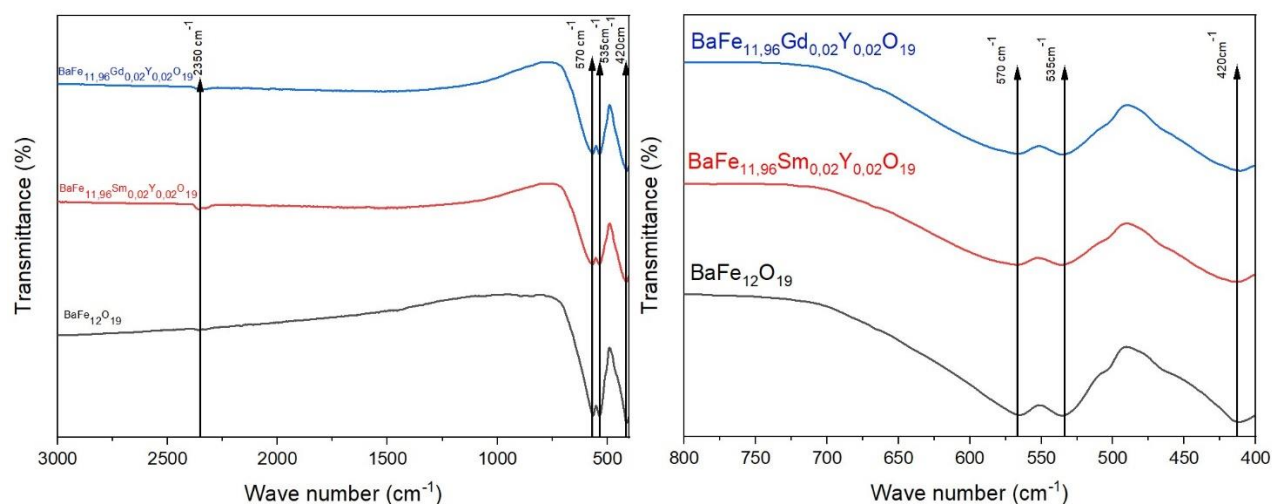


Figure 66. Spectres FTIR du système  $BaFe_{12-2x}Sm_xY_xO_{19}$ .

La Figure 66 présente les spectres FTIR des échantillons  $BaFe_{12}O_{19}$ ,  $BaFe_{11.96}Sm_{0.02}Y_{0.02}O_{19}$  et  $BaFe_{11.96}Gd_{0.02}Y_{0.02}O_{19}$ . Ces spectres ont été enregistrés dans la plage de 4000 à 400  $cm^{-1}$  à température ambiante. Les spectres de tous les échantillons étaient similaires, avec une légère variation dans l'intensité des pics de vibration. Plusieurs pics de vibration, notamment à 420, 535, 570, 2350  $cm^{-1}$ , ont été observés dans les spectres, avec des intensités variables. Deux pics caractéristiques ont été identifiés entre 400 et 600  $cm^{-1}$ , plus précisément à 420 et 570  $cm^{-1}$ , et sont attribuables aux vibrations Fe-O sur les sites tétraédriques et octaédriques, respectivement [284], [285]. Ainsi que la bande à 535  $cm^{-1}$  attribuée à la bande d'étirement Ba-O. L'observation de ces pics révèle la création du réseau et de la structure des ferrites hexagonaux de type BaM [286]. Aucune autre bande significative n'a été détectée au-delà de 800  $cm^{-1}$  à l'exception d'une petite bande à 2350  $cm^{-1}$  qui est due à la vibration d'étirement de la liaison C-C de l'acide citrique ou la présence de  $CO_2$  absorbé de l'atmosphère [287]. Ces résultats confirment l'élimination de la majorité des impuretés organiques, cela conduit à la conclusion que les ions  $Sm^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  et  $Y^{3+}$  n'ont pas modifié la structure de l'hexaferrite de type M, ce qui a été corroboré par les résultats de la diffraction des rayons X (XRD).

### 5.3.4 Etude morphologique

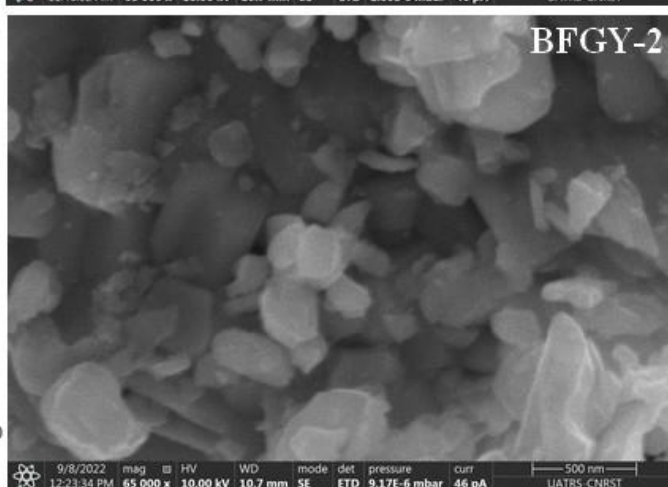
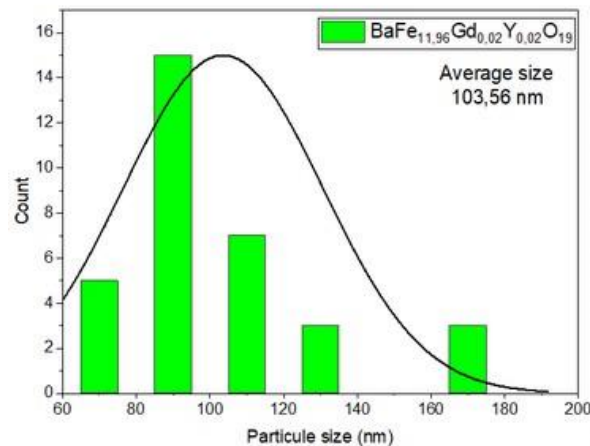
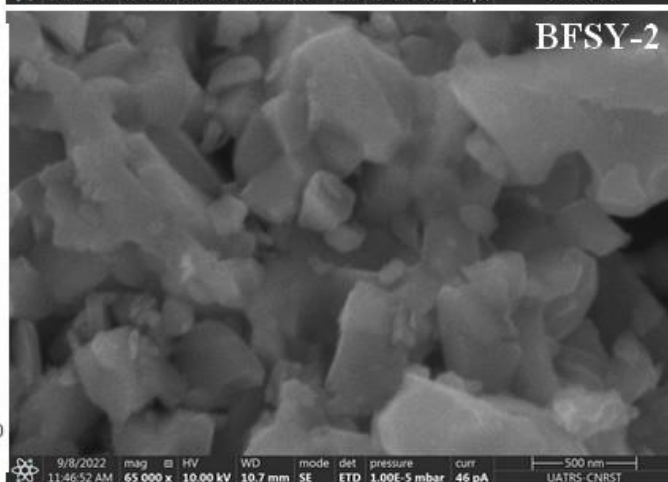
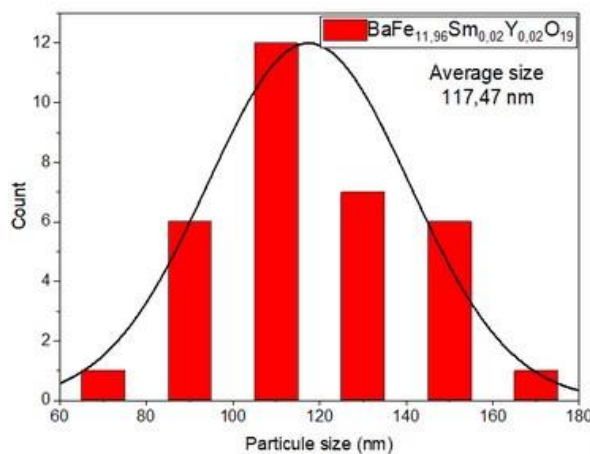
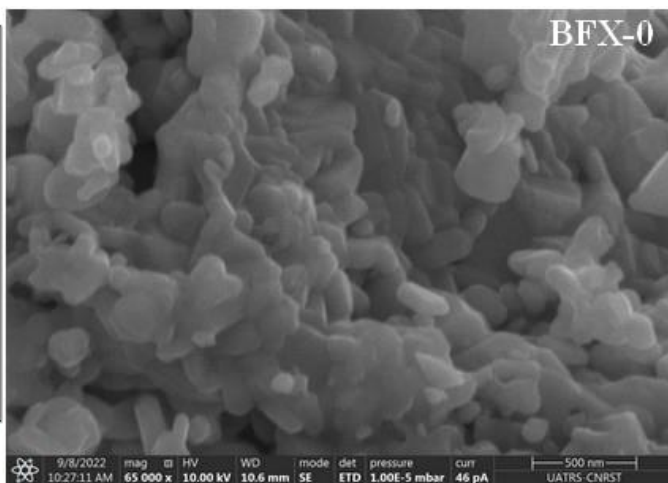
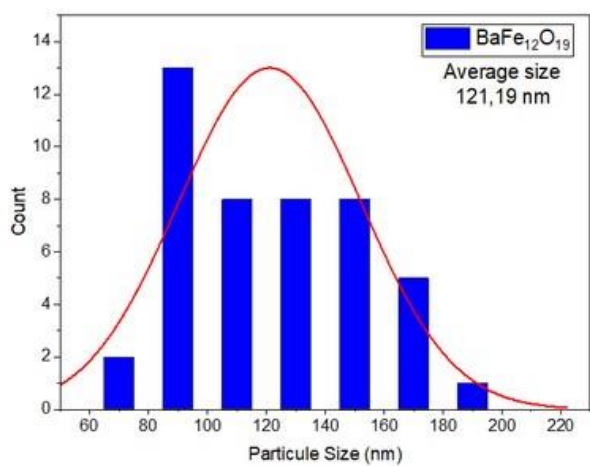


Figure 67. Micrographes MEB des échantillons  $BaFe_{12}O_{19}$ ,  $BaFe_{11.96}Sm_{0.02}Y_{0.02}O_{19}$  et  $BaFe_{11.96}Gd_{0.02}Y_{0.02}O_{19}$  fritté à  $1000^{\circ}C$ .

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour examiner la morphologie de la surface des échantillons synthétisés. La *figure 67* présente des images en microscopie électronique à balayage (MEB) des poudres (BFX-0), (BFSY-2) et (BFGY-2). Il est évident que la surface présente une morphologie homogène sous la forme de plaquettes hexagonales, caractéristique des hexaferrites. En utilisant le logiciel « *ImageJ* », nous avons pu déterminer la taille des particules, qui varie d'environ 121 nm pour BFX-0, 117 nm pour BFSY-2 et 103 nm pour BFGY-2. Une analyse statistique présentée dans la *figure 67* révèle que la taille des nanoparticules se situe dans des plages spécifiques : de 65 nm à 190 nm pour la phase BFX-0 et de 70 nm à 170 nm pour les phases BFSY-2 et BFGY-2. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par diffraction des rayons X (XRD), étant donné la distribution statistique. Il est important de noter que les mesures XRD sont effectuées en trois dimensions, tandis que les mesures MEB se concentrent sur la surface de l'échantillon.

La composition élémentaire des échantillons préparés (BFX-0, BFSY-2 et BFGY-2) a été étudiée à l'aide de la spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS) et de l'imagerie cartographique pour évaluer leur homogénéité. La *figure 68* présente les spectres EDS ainsi que les cartographies élémentaires qui révèlent la présence des éléments Ba, Fe, Sm, Gd et Y dans ces échantillons. L'absence de pics inhabituels dans le spectre EDS témoigne de la pureté des échantillons préparés. De plus, l'analyse par EDS a permis de déterminer les rapports atomiques entre tous les éléments présents à la surface des échantillons. Les tableaux de la *figure 68* comparent ces rapports avec les valeurs théoriques calculées en utilisant la formule suivante :

$$x(\%) = z \frac{M}{M_T} \cdot 100$$

Où M représente la masse molaire de chaque élément,  $M_T$  est la masse molaire totale de l'échantillon, et z est la teneur de l'élément dans l'échantillon. Les tableaux de la *figure 68* démontrent également une augmentation de la concentration des éléments, Sm, Gd et Y, accompagnée d'une diminution de la concentration des éléments hôtes, ce qui confirme la conservation de la stœchiométrie des matériaux et indique le remplacement des ions Fe par Sm, Gd et Y. De plus, cela souligne la bonne répartition de ces ions dans la structure cristalline.

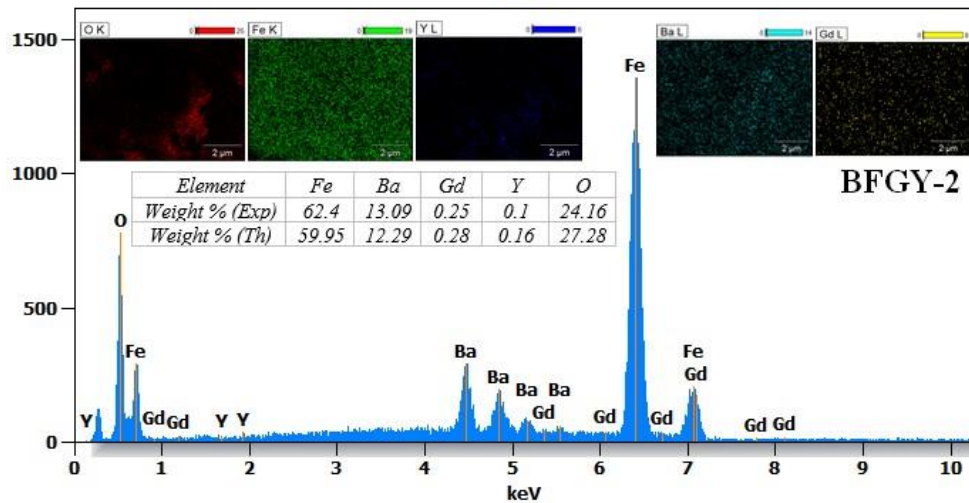
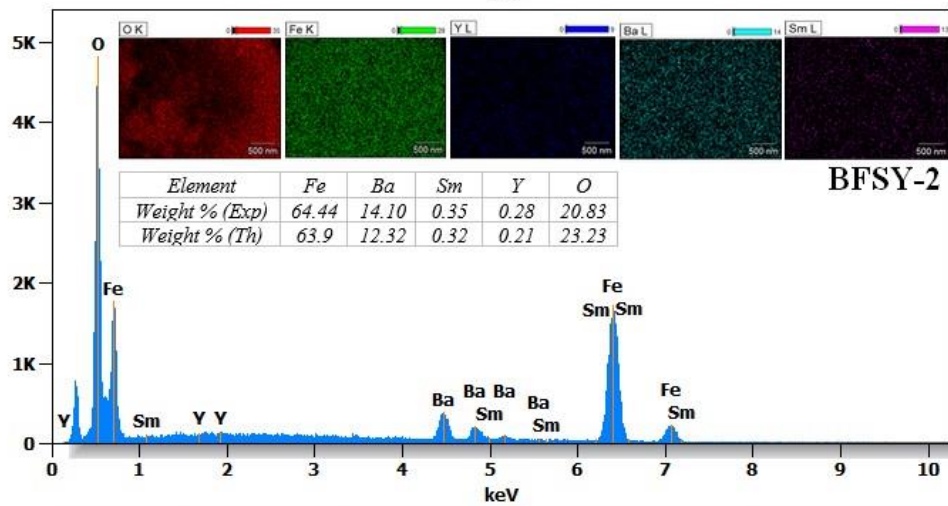
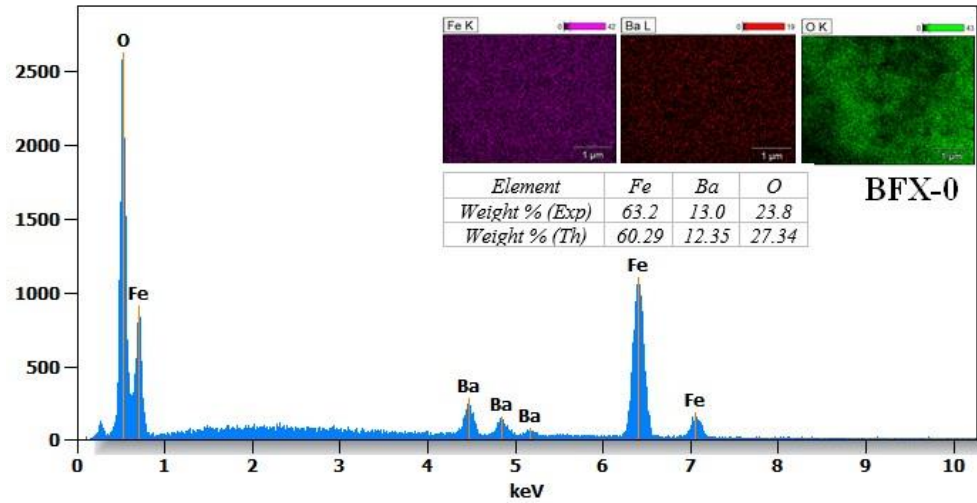


Figure 68. Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) et cartographie des échantillons BFX-0, BFSY-2 et BFGY-2.

### 5.3.5 Propriétés magnétiques

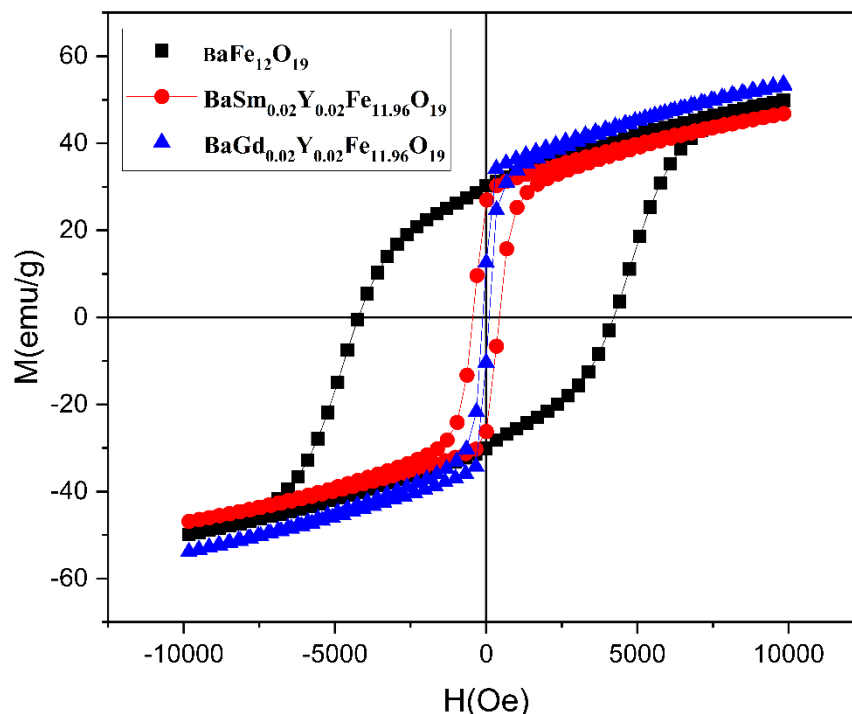


Figure 69. Cycles d'hystérésis à température ambiante des échantillons préparés.

Tableau 23. Les paramètres magnétiques déduits de tous les échantillons.

	$H_c$ (Oe)	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$M_r/M_s$
$BaFe_{12}O_{19}$	4235.06	55.27	30.08	0.544
$BaSm_{0.02}Y_{0.02}Fe_{11.96}O_{19}$	438.89	51.80	25.63	0.495
$BaGd_{0.02}Y_{0.02}Fe_{11.96}O_{19}$	96.80	65.09	10.65	0.164

Les propriétés magnétiques des nanoparticules élaborées ont été étudiées en utilisant magnétomètre à échantillon vibrant. Les courbes d'hystérésis obtenues sont présentées dans la *figure 69*. L'analyse de ces courbes révèle que tous les échantillons ont un comportement ferrimagnétique. De plus, il est évident que le dopage par (Sm, Y) et (Gd, Y) a une influence significative sur les propriétés magnétiques de ces échantillons. Il est intéressant de noter que l'échantillon  $BaFe_{12}O_{19}$  présente des caractéristiques de matériaux magnétiques durs, tandis que les autres échantillons démontrent un comportement typique de matériaux magnétiques doux.

Pour déterminer l'aimantation à saturation ( $M_s$ ) des échantillons, nous avons utilisé la loi d'approche de saturation. Les valeurs obtenues sont présentées dans le *tableau 21*. En analysant ces valeurs, nous constatons que l'échantillon  $\text{BaGd}_{0.02}\text{Y}_{0.02}\text{Fe}_{11.96}\text{O}_{19}$  présente la plus grande valeur de  $M_s$ . En revanche, l'échantillon  $\text{BaSm}_{0.02}\text{Y}_{0.02}\text{Fe}_{11.96}\text{O}_{19}$  présente la plus faible valeur. Cette observation peut être expliquée par l'effet des moments magnétiques du Sm et du Gd par rapport au Fe. Le Samarium a un moment magnétique intrinsèque plus faible que le Fer, ce qui réduit l'aimantation à saturation de l'échantillon contenant du samarium. D'autre part, le Gadolinium a un moment magnétique intrinsèque plus élevé que le Fer, ce qui contribue à une plus grande aimantation à saturation dans l'échantillon contenant du gadolinium. Ces différences dans les moments magnétiques des éléments dopants ont un impact significatif sur les propriétés magnétiques des échantillons, ce qui est clairement illustré par les valeurs de  $M_s$  obtenues pour chaque échantillon dans notre étude.

Les résultats des champs coercitifs mettent en lumière l'influence significative du dopage par Sm, Gd et Y (Y élément non magnétiques) sur les propriétés magnétiques des échantillons. L'échantillon  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , non dopé, présente un champ coercitif élevé de 4235.06 Oe, caractéristique d'un matériau magnétique dur. En revanche, l'introduction de Sm dans l'échantillon  $\text{Ba Fe}_{11.96}\text{Sm}_{0.02}\text{Y}_{0.02}\text{O}_{19}$  diminue le champ coercitif à 438.89 Oe, indiquant un comportement intermédiaire entre les matériaux durs et doux. De même, l'échantillon  $\text{Ba Fe}_{11.96}\text{Gd}_{0.02}\text{Y}_{0.02}\text{O}_{19}$ , dopé au gadolinium, affiche le champ coercitif le plus bas de 96.80 Oe, révélant un caractère magnétique doux. Ces résultats suggèrent que le choix des éléments de dopage modifie de manière significative les propriétés magnétiques, permettant ainsi de concevoir des matériaux avec des caractéristiques magnétiques adaptées à des applications spécifiques, du magnétisme permanent aux applications magnétiques temporaires, en fonction des besoins.

## 5.4 Conclusion

Ce chapitre a impliqué la préparation d'échantillons de nanoparticules d'hexaferrite de baryum dopée en utilisant la méthode Sol-Gel d'autocombustion, avec la formule  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Tr}_x\text{Y}_x\text{O}_{19}$  (Tr = Sm ou Gd), suivie d'un frittage à 1000°C. La structure des échantillons a été analysée par diffraction des rayons X, montrant une correspondance étroite avec l'hexaferrite Ba-M standard. Il a également été observé des traces d'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en tant que phase secondaire dans l'échantillon  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . L'affinement des données des rayons X a confirmé une symétrie hexagonale avec le groupe d'espace  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ . La morphologie de surface a été examinée au moyen de la microscopie électronique à balayage (MEB), révélant une morphologie hexagonale typique de l'hexaferrite. La taille des particules, évaluée avec le logiciel *ImageJ*, s'est située entre

121 nm pour  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  et 103 nm pour l'échantillon  $\text{BaFe}_{11.92}\text{Gd}_{0.04}\text{Y}_{0.04}\text{O}_{19}$ . Les analyses FT-IR ont révélé la formation du réseau hexagonal de l'hexaferrite. Les propriétés magnétiques, mesurées à température ambiante à l'aide d'un VSM, ont montré un comportement ferrimagnétique pour les trois échantillons.

Ce chapitre explore le développement de nanoparticules de ferrite de baryum dopées aux terres rares en vue d'applications technologiques. L'objectif central est d'optimiser ces nanoparticules pour augmenter leur efficacité, avec un accent sur la recherche future pour atteindre cet objectif. Les caractéristiques prometteuses de ces nanoparticules nécessiteront des études supplémentaires pour une utilisation optimale dans divers domaines technologiques. L'objectif final est d'améliorer les performances des dispositifs technologiques, bien que des recherches complémentaires soient nécessaires pour évaluer pleinement leur potentiel et les appliquer de manière optimale.

---

## ***CONCLUSION GÉNÉRALE***

---

## Conclusion générale

Dans cette thèse, notre étude s'est concentrée sur la recherche et le développement de nouveaux nanomatériaux magnétiques, notamment les ferrites spinelles et hexagonaux, qui ont été dopés avec plusieurs éléments des terres rares. Nous avons examiné leurs applications potentielles dans le domaine industriel des nanotechnologies. Notre travail de recherche a été guidé par trois objectifs majeurs :

- Synthèse de nouveaux nanomatériaux magnétiques destinés à être utilisés dans des applications de stockage magnétique.
- Elaboration de nouveaux matériaux pour des utilisations en tant que Aimants permanents pour les moteurs électriques, les haut-parleurs et d'autres dispositifs magnétiques.
- Synthèse de nouveaux matériaux magnétiques pour des utilisations en tant qu'antenne en raison de leur faible perte magnétique.

Pour commencer, nous avons réalisé une revue de la littérature qui couvrait l'origine des phénomènes magnétiques, les types de matériaux magnétiques, ainsi que les diverses techniques expérimentales employées au cours de cette thèse. Une attention particulière a été portée aux matériaux magnétiques à base de fer, en mettant en évidence les ferrites spinelles (tels que le  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) et les ferrites hexagonaux (comme le  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ), qui ont fait l'objet de notre étude. De plus, nous avons exploré leurs applications potentielles dans le domaine des nanotechnologies industrielles.

Le deuxième chapitre est dédié à la présentation des méthodes de synthèse et des techniques de caractérisation expérimentales qui ont été employées dans ce travail. Ces méthodes et techniques ont été soigneusement sélectionnées pour l'analyse de nos échantillons, afin de permettre une compréhension approfondie de leur structure et de leurs performances. Grâce à ces analyses, nous avons pu déterminer diverses propriétés de nos échantillons, telles que leur structure, leurs propriétés magnétiques ainsi que leur morphologie.

Le Troisième chapitre est consacré à la préparation pour la première fois de nanoparticules de formule  $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.59}\text{Mo}_{0.1}\text{Gd}_{0.2}\text{Sm}_{0.1}\text{Tb}_{0.01}\text{O}_4$  par la méthode de co-précipitation. L'étude du comportement thermique par analyse ATG montre les différentes pertes, les transformations chimiques par traitement thermique, et l'existence de molécules d'acide oléique à la surface des nanoparticules. La formation d'une phase pure à haute cristallisation de structure spinelle de groupe d'espace  $\text{Fd}3\text{m}$  et de taille cristalline de 21 nm a été confirmée par XRD. La distribution cationique

estimée montre que notre échantillon est de structure mixte avec des cations  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  répartis sur deux sites de cristallisation. La formation de différents sites cristallographiques caractérise la structure spinelle, confirmée par FTIR, et la formation de nouvelles liaisons entre les nanoparticules et l'acide oléique confirme l'enrobage des nanoparticules par l'acide oléique. La morphologie des nanoparticules a été analysée par TEM, révélant que les nanoparticules présentent une forme irrégulière et que certaines nanoparticules plus petites ont une morphologie sphérique. L'analyse des propriétés magnétiques a montré un comportement superparamagnétique à trois températures de mesure (300 K, 80 K et 5 K) en raison de la fluctuation thermique prédominante des spins par rapport à l'énergie d'anisotropie. La valeur de l'aimantation à saturation obtenue est due à la présence d'un spin tilt à la surface des nanoparticules. La température de blocage obtenue est supérieure à 300 K en raison de la petite taille des nanoparticules ( $\sim 9,5$  nm). Les calculs DFT ont révélé que la structure électronique du système de ferrite Ni-Co vierge est caractéristique d'un isolant, tandis que le dopage avec Mo et Sm pourrait potentiellement améliorer la conductivité électronique en créant des états d'impureté dans la bande interdite. Les calculs d'énergie de substitution ont montré que le dopage avec Mo, Sm, Tb et Gd est énergétiquement favorable, et la méthode utilisée GGA + Usc s'est avérée très précise, donnant lieu à une distribution cationique et à une structure électronique en accord avec l'expérience, confirmant ainsi les résultats expérimentaux.

Dans le quatrième chapitre, nous avons préparé trois échantillons de nanoparticules d'hexaferrite de baryum dopée par la méthode d'autocombustion Sol-Gel selon la formule  $\text{BaFe}_{12-3x}\text{Gd}_x\text{Sm}_x\text{Y}_x\text{O}_{19}$  (avec  $x = 0$  (BF3X-0) ;  $x = 0,1$  (BF3X-1) et  $x = 0,2$  (BF3X-2)) et frittés à  $1000^\circ\text{C}$ . La diffraction des rayons X a été utilisée pour étudier la structure des échantillons préparés. Les diagrammes ont révélé une correspondance parfaite avec le diagramme standard de l'hexaferrite Ba-M pure. Les diagrammes de rayons X montrent également l'existence de quelques traces d'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en tant que phase secondaire dans l'échantillon BF3X-2. L'affinement des données des rayons X a été effectué en utilisant la méthode de Rietveld et montre que les échantillons ont une symétrie hexagonale avec  $\text{P6}_3/\text{mmc}$  comme groupe d'espace. Le MEB a été utilisé pour étudier la morphologie de surface des échantillons préparés. Les micrographies montrent une morphologie hexagonale homogène de type plaquette, qui est typique de l'hexaferrite. Les micrographies indiquent également une agglomération des particules lorsque la quantité de dopants augmente. L'utilisation du logiciel ImageJ a permis de déterminer la taille des particules,

qui se situe entre 140 nm et 200 nm pour tous les échantillons préparés. La liaison chimique au sein des échantillons a été étudiée à l'aide du FT-IR, le spectre montre la présence de trois pics d'absorption caractéristiques de l'hexaferrite entre  $400\text{ cm}^{-1}$  et  $570\text{ cm}^{-1}$  qui indiquent la formation du réseau et de la structure des ferrites hexagonales de type Ba-M. Les propriétés magnétiques des échantillons élaborés ont été examinées à l'aide d'un VSM à température ambiante, les résultats montrent que les trois échantillons possèdent un comportement ferrimagnétique. Des calculs DFT ont été effectués sur des systèmes d'hexaferrite de baryum non dopés et dopés Sm- Gd- et Y en utilisant la méthode GGA+U avec un paramètre U ajusté à la bande interdite expérimentale. La valeur ajustée s'est avérée être  $U = 6\text{ eV}$ . L'étude des sites de préférence a montré que les éléments dopants ont tendance à occuper le site 2a et que le dopage est énergétiquement favorable. Les trois éléments de dopage ont entraîné une diminution significative de l'énergie de la bande interdite. Les propriétés magnétiques calculées des systèmes étudiés ont permis d'interpréter la diminution observée de l'aimantation à saturation des échantillons synthétisés.

Le cinquième chapitre a été consacré à la préparation des échantillons de nanoparticules d'hexaferrite de baryum dopée en utilisant la méthode Sol-Gel d'autocombustion, avec la formule  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Tr}_x\text{Y}_x\text{O}_{19}$  (Tr = Sm ou Gd), suivie d'un frittage à  $1000^\circ\text{C}$ . La structure des échantillons a été analysée par diffraction des rayons X, montrant une correspondance étroite avec l'hexaferrite Ba-M standard. Il a également été observé des traces d'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en tant que phase secondaire dans l'échantillon  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . L'affinement des données des rayons X a confirmé une symétrie hexagonale avec le groupe d'espace  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ . La morphologie de surface a été examinée au moyen de la microscopie électronique à balayage (MEB), révélant une morphologie hexagonale typique de l'hexaferrite. La taille des particules, évaluée avec le logiciel ImageJ, s'est située entre 121 nm pour  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  et 103 nm pour l'échantillon  $\text{BaFe}_{11.92}\text{Gd}_{0.04}\text{Y}_{0.04}\text{O}_{19}$ . Les analyses FT-IR ont révélé la formation du réseau hexagonal de l'hexaferrite. Les propriétés magnétiques, mesurées à température ambiante à l'aide d'un VSM, ont montré un comportement ferrimagnétique pour les trois échantillons.



## Références bibliographiques

- [1] J. Walker, *Fundamentals of Physics: Student Solutions to Accompany the 5th Edition*. John Wiley & Sons Inc, 1997.
- [2] C. J. Foot, *Atomic physics*. in Oxford master series in physics, no. 7. Atomic, Optical, and laser physics. Oxford ; New York: Oxford University Press, 2005.
- [3] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 8th ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2005.
- [4] M. J. Wenzel et G. Steinle-Neumann, « Nonequivalence of the octahedral sites of cubic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetite », *Phys. Rev. B*, vol. 75, n° 21, p. 214430, juin 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.75.214430.
- [5] M. A. Gilleo, « Chapter 1 Ferromagnetic insulators: Garnets », in *Handbook of Ferromagnetic Materials*, vol. 2, Elsevier, 1980, p. 1-53. doi: 10.1016/S1574-9304(05)80102-6.
- [6] « The Physical Principles of Magnetism | Wiley », Wiley.com. Consulté le: 11 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.wiley.com/en-us/The+Physical+Principles+of+Magnetism-p-9780780360297>
- [7] A. Goldman, *Handbook of Modern Ferromagnetic Materials*. Boston, MA: Springer US, 1999. doi: 10.1007/978-1-4615-4917-8.
- [8] A. Hajalilou, S. Mazlan, H. Lavvafi, et S. Kamyar, *Field Responsive Fluids as Smart Materials*. 2016. doi: 10.1007/978-981-10-2495-5.
- [9] G. Winkler, *Magnetic garnets*. in Vieweg tracts in pure and applied physics, no. v. 5. Braunschweig: Vieweg, 1981.
- [10] G. W. Johnson, « Magnetism and magnetic materials », *Endeavour*, vol. 12, n° 4, p. 195, janv. 1988, doi: 10.1016/0160-9327(88)90178-0.
- [11] N. A. Spaldin, *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*, 2<sup>e</sup> éd. Cambridge: Cambridge University Press, 2010. doi: 10.1017/CBO9780511781599.
- [12] « Propriétés magnétiques des ferrites ; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme | Annales de Physique ». Consulté le: 11 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.annphys.org/articles/anphys/abs/1948/03/anphys19481203p137/anphys19481203p137.html>
- [13] « manual-de-cic3aancia-dos-minerais-klein-e-dutrow.pdf ». Consulté le: 11 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://dageoufba.files.wordpress.com/2013/08/manual-de-cic3aancia-dos-minerais-klein-e-dutrow.pdf>
- [14] B. B. Ghate et A. Goldman, « Ferrimagnetic Ceramics », in *Materials Science and Technology*, John Wiley & Sons, Ltd, 2006. doi: 10.1002/9783527603978.mst0129.
- [15] H. Brooks, « Ferromagnetic Anisotropy and the Itinerant Electron Model », *Phys. Rev.*, vol. 58, n° 10, p. 909-918, nov. 1940, doi: 10.1103/PhysRev.58.909.
- [16] A. Hajalilou, M. Hashim, R. Ebrahimi-Kahrizangi, et T. Masoudi Mohamad, « Effect of milling atmosphere on structural and magnetic properties of Ni-Zn ferrite nanocrystalline », *Chin. Phys. B*, vol. 24, p. 048102, avr. 2015, doi: 10.1088/1674-1056/24/4/048102.
- [17] A. Hajalilou, M. Hashim, H. M. Kamari, et M. T. Masoudi, « Effects of Milling Atmosphere and Increasing Sintering Temperature on the Magnetic Properties of Nanocrystalline  $\text{Ni}_{0.36}\text{Zn}_{0.64}\text{Fe}_2\text{O}_4$  », *J. Nanomater.*, vol. 2015, p. e615739, juin 2015, doi: 10.1155/2015/615739.
- [18] A. Hajalilou et S. Mazlan, « A review on preparation techniques for synthesis of nanocrystalline soft magnetic ferrites and investigation on the effects of microstructure features on magnetic properties », *Appl. Phys. A*, vol. 122, juin 2016, doi: 10.1007/s00339-016-0217-2.
- [19] A. Hajalilou, S. A. Mazlan, et S. T. Shila, « Magnetic carbonyl iron suspension with Ni-Zn ferrite additive and its magnetorheological properties », *Mater. Lett.*, vol. 181, p. 196-199, 2016.

- [20] A. Hajalilou, M. Hashim, R. Ebrahimi-Kahrizsang, et H. Mohamed Kamari, « Influence of evolving microstructure on electrical and magnetic characteristics in mechanically synthesized polycrystalline Ni-ferrite nanoparticles », *J. Alloys Compd.*, vol. 633, p. 306-316, juin 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.02.061.
- [21] A. Hajalilou, M. Hashim, R. Ebrahimi-Kahrizsang, et N. Sarami, « Influence of CaO and SiO<sub>2</sub> co-doping on the magnetic, electrical properties and microstructure of a Ni-Zn ferrite », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 48, n° 14, p. 145001, mars 2015, doi: 10.1088/0022-3727/48/14/145001.
- [22] E. Rezaie, A. Rezanezhad, L. Saleh Ghadimi, A. Hajalilou, et N. Arsalani, « Effect of calcination on structural and supercapacitance properties of hydrothermally synthesized plate-like SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> hexaferrite nanoparticles », *Ceram. Int.*, vol. 44, août 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.08.014.
- [23] A. Ogholbeyg, A. Kianvash, A. Hajalilou, E. Abouzari-Lotf, et A. Zarebkohan, « Cytotoxicity characteristics of green assisted-synthesized superparamagnetic maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, juill. 2018, doi: 10.1007/s10854-018-9321-8.
- [24] S. Kanagesan *et al.*, « Synthesis, Characterization, and Cytotoxicity of Iron Oxide Nanoparticles », *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2013, p. e710432, déc. 2013, doi: 10.1155/2013/710432.
- [25] T. Roodbar Shojaei, A. Hajalilou, M. Tabatabaei, H. Mobli, et M. Aghbashlo, « Characterization and Evaluation of Nanofiber Materials », in *Handbook of Nanofibers*, A. Barhoum, M. Bechelany, et A. S. H. Makhlof, Éd., Cham: Springer International Publishing, 2019, p. 491-522. doi: 10.1007/978-3-319-53655-2\_15.
- [26] E. P. Wohlfarth et K. H. J. Buschow, *Ferromagnetic Materials: A Handbook on the Properties of Magnetically Ordered Substances*. North-Holland Publishing Company, 1988.
- [27] *Modern Ferrite Technology*. Springer US, 2006. doi: 10.1007/978-0-387-29413-1.
- [28] 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, 1969, doi: 10.1016/0025-5416(69)90042-1.
- [29] « Progress in Ceramic Science - 1st Edition ». Consulté le: 11 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://shop.elsevier.com/books/progress-in-ceramic-science/burke/978-0-08-011842-0>
- [30] A. Globus, H. Pascard, et V. Cagan, « DISTANCE BETWEEN MAGNETIC IONS AND FUNDAMENTAL PROPERTIES IN FERRITES », *J. Phys. Colloq.*, vol. 38, n° C1, p. C1-168, avr. 1977, doi: 10.1051/jphyscol:1977132.
- [31] A. Cocharadt, « Modified Strontium Ferrite, a New Permanent Magnet Material », *J. Appl. Phys.*, vol. 34, n° 4, p. 1273-1274, juin 2004, doi: 10.1063/1.1729468.
- [32] D. J. De Bitetto, « Anisotropy Fields in Hexagonal Ferrimagnetic Oxides by Ferrimagnetic Resonance », *J. Appl. Phys.*, vol. 35, n° 12, p. 3482-3487, juill. 2004, doi: 10.1063/1.1713254.
- [33] Smit J, Wijn HPJ, « Philips Technical Library ». 1959.
- [34] « Phys. Rev. 86, 424 (1952) - Hexagonal Iron-Oxide Compounds as Permanent-Magnet Materials ». Consulté le: 7 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.86.424.2>
- [35] H. P. J. Wijn, « A New Method of Melting Ferromagnetic Semiconductors. BaFe<sub>18</sub>O<sub>27</sub>, a New Kind of Ferromagnetic Crystal with High Crystal Anisotropy », *Nature*, vol. 170, n° 4330, Art. n° 4330, oct. 1952, doi: 10.1038/170707a0.
- [36] P. B. Braun, « Crystal Structure of BaFe<sub>18</sub>O<sub>27</sub> », *Nature*, vol. 170, n° 4330, Art. n° 4330, oct. 1952, doi: 10.1038/170708a0.
- [37] PE1ABR, *FERRITES - PHYSICAL PROPERTIES AND TECHNICAL APPLICATIONS - by J.SMIT and H.P.J.WIJN*. 1959. Consulté le: 7 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <http://archive.org/details/PHILIPS1959SmitWijnFerrites>

- [38] E. J. W. Verwey et J. H. de Boer, « Cation arrangement in a few oxides with crystal structures of the spinel type », *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, vol. 55, n° 6, p. 531-540, 1936, doi: 10.1002/recl.19360550608.
- [39] J. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter, et G. W. van Oosterhout, « Hexagonal Iron-Oxide Compounds as Permanent-Magnet Materials », *Phys. Rev.*, vol. 86, n° 3, p. 424-425, mai 1952, doi: 10.1103/PhysRev.86.424.2.
- [40] 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.
- [41] F. Alam, M. L. Rahman, M. H. R. Khan, et A. K. M. A. Hossain, « Magnetic Hysteresis and Complex Initial Permeability of Cr<sup>3+</sup> Substituted Mn-Zn Ferrites », *J. Mod. Phys.*, vol. 5, n° 14, Art. n° 14, août 2014, doi: 10.4236/jmp.2014.514122.
- [42] « Synthesis and Characterisation of Magnetoelectric Ceramic Composites based on M-type Strontium and Barium Hexagonal Ferrites and Barium Titanate », Materials Research Forum. Consulté le: 7 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.mrforum.com/product/9781945291692-1/>
- [43] Z. Li et F. Gao, « Chemical bond and hardness of M-,W-type hexagonal barium ferrites », *Can. J. Chem.*, vol. 89, n° 5, p. 573-576, mai 2011, doi: 10.1139/v11-013.
- [44] M. Matsumoto, A. Morisako, et S. Takei, « Characteristics of Ba-ferrite thin films for magnetic disk media application », *J. Alloys Compd.*, vol. 326, n° 1, p. 215-220, août 2001, doi: 10.1016/S0925-8388(01)01280-4.
- [45] A. J. C. Wilson, « Handbook of microwave ferrite materials edited by W. H. von Aulock », *Acta Crystallogr.*, vol. 20, n° 5, Art. n° 5, mai 1966, doi: 10.1107/S0365110X66004596.
- [46] S. Ram, D. Bahadur, et D. Chakravorty, « Magnetic and microstructural studies of Ca-hexaferrite based glass-ceramics », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 101, n° 2, p. 227-242, mai 1988, doi: 10.1016/0022-3093(88)90158-5.
- [47] S. Chaudhury, S. K. Rakshit, S. C. Parida, Z. Singh, K. D. S. Mudher, et V. Venugopal, « Studies on structural and thermo-chemical behavior of MFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>(s) (M= Sr, Ba and Pb) prepared by citrate-nitrate gel combustion method », *J. Alloys Compd.*, vol. 455, n° 1, p. 25-30, mai 2008, doi: 10.1016/j.jallcom.2007.01.075.
- [48] D. Samaras *et al.*, « The rotation of the magnetization in the BaCo<sub>2</sub>Fe<sub>16</sub>O<sub>27</sub> W-type hexagonal ferrite », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 79, n° 2, p. 193-201, juin 1989, doi: 10.1016/0304-8853(89)90098-X.
- [49] M. Komabuchi *et al.*, « Crystal Structure and Cation Distribution of the X-type Hexaferrite Sr<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>28</sub>O<sub>46</sub> », *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 89, p. 034601, mars 2020, doi: 10.7566/JPSJ.89.034601.
- [50] R. C. Pullar et A. K. Bhattacharya, « The synthesis and characterisation of Co<sub>2</sub>X (Ba<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>28</sub>O<sub>46</sub>) and Co<sub>2</sub>U (Ba<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>36</sub>O<sub>60</sub>) ferrite fibres, manufactured from a sol-gel process », *J. Mater. Sci.*, vol. 36, n° 19, p. 4805-4812, oct. 2001, doi: 10.1023/A:1017947625940.
- [51] B. Boucher, R. Buhl, et M. Perrin, « Anisotropic Magnetic Structures in Spinels », *J. Appl. Phys.*, vol. 41, n° 3, p. 1188-1190, déc. 2003, doi: 10.1063/1.1658872.
- [52] M. Sugimoto, « Chapter 6 Properties of ferroxplana-type hexagonal ferrites », in *Handbook of Ferromagnetic Materials*, vol. 3, Elsevier, 1982, p. 393-440. doi: 10.1016/S1574-9304(05)80092-6.
- [53] G. Albanese, A. Deriu, et S. Rinaldi, « Sublattice magnetization and anisotropy properties of Ba<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> hexagonal ferrite », *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 9, n° 7, p. 1313, avr. 1976, doi: 10.1088/0022-3719/9/7/023.
- [54] J. A. Kohn, D. W. Eckart, et C. F. Cook, « Crystallography of the hexagonal ferrites », *Science*, vol. 172, n° 3983, p. 519-525, mai 1971, doi: 10.1126/science.172.3983.519.

- [55] C. Sudakar, G. N. Subbanna, et T. R. N. Kutty, « Hexaferrite–FeCo nanocomposite particles and their electrical and magnetic properties at high frequencies », *J. Appl. Phys.*, vol. 94, n° 9, p. 6030-6033, oct. 2003, doi: 10.1063/1.1614848.
- [56] D. Lisjak, D. Makovec, et M. Drofenik, « Formation of U-type hexaferrites », *J. Mater. Res.*, vol. 19, n° 8, p. 2462-2470, août 2004, doi: 10.1557/JMR.2004.0317.
- [57] K. Okumura *et al.*, « Magnetism and magnetoelectricity of a U-type hexaferrite Sr<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>36</sub>O<sub>60</sub> », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, n° 21, p. 212504, mai 2011, doi: 10.1063/1.3593371.
- [58] A. Xia, C. Jin, D. Du, et G. Zhu, « Comparative study of structural and magnetic properties of NiZnCu ferrite powders prepared via chemical coprecipitation method with different coprecipitators », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 323, n° 12, p. 1682-1685, juin 2011, doi: 10.1016/j.jmmm.2011.01.037.
- [59] X. Huang *et al.*, « Effect of pH value on electromagnetic loss properties of Co–Zn ferrite prepared via coprecipitation method », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 405, p. 36-41, mai 2016, doi: 10.1016/j.jmmm.2015.12.051.
- [60] R. Ranga, K. Kumar, et A. Kumar, « Morphology, structural and magnetic study of superparamagnetic Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2-x</sub>LaxO<sub>4</sub> (0≤x≤0.1) ferrite nanoparticles synthesized by chemical coprecipitation method », *Ceram. Int.*, vol. 49, n° 2, p. 2956-2966, janv. 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.09.280.
- [61] G. Wang, Y. Feng, T. Qiu, J. Xu, et S. Chen, « Structural, magnetic and electromagnetic properties of plate-like Zn<sub>2</sub>W barium hexagonal ferrites prepared by coprecipitation/molten salt method », *Ceram. Int.*, vol. 41, n° 10, Part B, p. 14087-14093, déc. 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.07.028.
- [62] N. Masunga, B. B. Mamba, Y. W. Getahun, A. A. El-Gendy, et K. K. Kefeni, « Synthesis of single-phase superparamagnetic copper ferrite nanoparticles using an optimized coprecipitation method », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 272, p. 115368, oct. 2021, doi: 10.1016/j.mseb.2021.115368.
- [63] M. Hamza, A. ur Rehman, I. Ali, M. Asif, et M. Ahmad, « Detailed analysis of lanthanum impact on structural, morphological and magnetic properties of manganese spinel ferrites (MnLaxFe<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> x = (0.0, 0.1, 0.2) synthesized through hydrothermal technique », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 564, p. 169852, déc. 2022, doi: 10.1016/j.jmmm.2022.169852.
- [64] R. Verma, P. Thakur, A.-C. Aidan Sun, et A. Thakur, « Investigation of structural, microstructural and electrical characteristics of hydrothermally synthesized Li<sub>0.5-0.5x</sub>CoxFe<sub>2.5-0.5x</sub>O<sub>4</sub>, (0.0 ≤ x ≤ 0.4) ferrite nanoparticles », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 661, p. 414926, juill. 2023, doi: 10.1016/j.physb.2023.414926.
- [65] N. Kaur, A. Katoch, S. Singh, et R. Kaur, « Properties of zirconium ferrite nanoparticles prepared by hydrothermal process », *Mater. Lett.*, vol. 330, p. 133236, janv. 2023, doi: 10.1016/j.matlet.2022.133236.
- [66] Z. Jabeen *et al.*, « Hydrothermal synthesis of nickel substituted magnesium ferrites (Ni<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) and insight into the detailed structural, magnetic and electrochemical properties », *Surf. Interfaces*, vol. 40, p. 103130, août 2023, doi: 10.1016/j.surfin.2023.103130.
- [67] S. M. Rathod *et al.*, « Ni–Ag ferrites synthesized by sol gel route using aloe vera extract as a solvent: Enhancement in structural, dielectric, magnetic and optical properties », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 661, p. 414944, juill. 2023, doi: 10.1016/j.physb.2023.414944.
- [68] S. Anilkumar Singh et H. Basantakumar Sharma, « Analysis of structural and optical properties in co doped Mn,Gd in bismuth ferrite (BiFeO<sub>3</sub>) thin films prepared by sol-gel technique », *Mater. Today Proc.*, juill. 2023, doi: 10.1016/j.matpr.2023.06.466.
- [69] T. Jayakumar, C. Rajeevgandhi, et P. Anand, « Effect on magnetic behaviour of Ag and Cd doped cobalt ferrite nanoparticles prepared by glycine-assisted sol-gel auto combustion method », *J. Alloys Compd.*, vol. 962, p. 171098, nov. 2023, doi: 10.1016/j.jallcom.2023.171098.

- [70] F. A. Sheikh *et al.*, « Synthesis of Ce<sup>3+</sup> substituted Ni-Co ferrites for high frequency and memory storage devices by sol-gel route », *J. Alloys Compd.*, vol. 938, p. 168637, mars 2023, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.168637.
- [71] F. Bibi *et al.*, « Evaluation of structural, dielectric, magnetic and photocatalytic properties of Nd and Cu co-doped barium hexaferrite », *Ceram. Int.*, vol. 47, n° 21, p. 30911-30921, nov. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.07.274.
- [72] « Enhanced Photocatalytic Activity of Magnetic BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Nanoplatelets than TiO<sub>2</sub> with Emphasis on Reaction Kinetics, Mechanism, and Reusability | Industrial & Engineering Chemistry Research ». Consulté le: 13 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.8b02859>
- [73] « Effect of Non-aqueous Media on Nano-crystalline SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Particles Produced by Co-precipitation with Metal Chlorides and Evaluation of Their Magnetic and Photocatalytic Properties | SpringerLink ». Consulté le: 13 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10904-019-01414-7>
- [74] M. Mahdiani, A. Sobhani, et M. Salavati-Niasari, « The first synthesis of CdFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> nanostructures and nanocomposites and considering of magnetic, optical, electrochemical and photocatalytic properties », *J. Hazard. Mater.*, vol. 367, p. 607-619, avr. 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.01.007.
- [75] « Effect of doping on dielectric and optical properties of barium hexaferrite: Photocatalytic performance under solar light irradiation - ScienceDirect ». Consulté le: 13 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884221024020>
- [76] W. Fu *et al.*, « Preparation and photocatalytic characteristics of core-shell structure TiO<sub>2</sub>/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> nanoparticles », *Mater. Lett.*, vol. 60, n° 21, p. 2723-2727, sept. 2006, doi: 10.1016/j.matlet.2006.01.078.
- [77] « Anatase TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Coating on Barium Ferrite Using Titanium Bis-Ammonium Lactate Dihydroxide and Its Use as a Magnetic Photocatalyst | Chemistry of Materials ». Consulté le: 13 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm0351902>
- [78] « A novel magnetic heterojunction photocatalyst TiO<sub>2</sub>/SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>: synthesis strategy, photocatalytic activity, and unprecedented migration mechanism of photoexcited charge carrier: Materials Technology: Vol 33, No 9 ». Consulté le: 13 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10667857.2018.1483307>
- [79] M. Lima, E. Tenório Neto, A. Hechenleitner, H. Fessi, et P. E.A.G., « CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles: An Overview About Structure, Properties, Synthesis and Biomedical Applications », *J. Colloid Sci. Biotechnol.*, vol. 5, p. 45-54, mars 2016, doi: 10.1166/jcsb.2016.1135.
- [80] S. Amiri et H. Shokrollahi, « The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science », *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 33, n° 1, p. 1-8, janv. 2013, doi: 10.1016/j.msec.2012.09.003.
- [81] Z.-G. Chen et D.-Y. Tang, « Antigen-antibody interaction from quartz crystal microbalance immunosensors based on magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> composite nanoparticle-functionalized biomimetic interface », *Bioprocess Biosyst. Eng.*, vol. 30, n° 4, p. 243-249, juill. 2007, doi: 10.1007/s00449-007-0120-5.
- [82] Y. He, Y. Wang, X. Yang, S. Xie, R. Yuan, et Y. Chai, « Metal Organic Frameworks Combining CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanoparticles as Highly Efficient SERS Sensing Platform for Ultrasensitive Detection of N-Terminal Pro-Brain Natriuretic Peptide », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, n° 12, p. 7683-7690, mars 2016, doi: 10.1021/acsami.6b01112.
- [83] Y. Zhang *et al.*, « Label-free electrochemical immunosensor based on enhanced signal amplification between Au@Pd and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/graphene nanohybrid », *Sci. Rep.*, vol. 6, n° 1, Art. n° 1, mars 2016, doi: 10.1038/srep23391.

- [84] « Size-Sorted Anionic Iron Oxide Nanomagnets as Colloidal Mediators for Magnetic Hyperthermia | Journal of the American Chemical Society ». Consulté le: 13 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja067457e>
- [85] P. Marmorato *et al.*, « Cellular distribution and degradation of cobalt ferrite nanoparticles in Balb/3T3 mouse fibroblasts », *Toxicol. Lett.*, vol. 207, n° 2, p. 128-136, nov. 2011, doi: 10.1016/j.toxlet.2011.08.026.
- [86] M. Abudayyak, T. Altincekic Gurkaynak, et G. Özhan, « In Vitro Toxicological Assessment of Cobalt Ferrite Nanoparticles in Several Mammalian Cell Types », *Biol. Trace Elem. Res.*, vol. 175, n° 2, p. 458-465, févr. 2017, doi: 10.1007/s12011-016-0803-3.
- [87] « Applications of cobalt ferrite nanoparticles in biomedical nanotechnology | Nanomedicine ». Consulté le: 13 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.futuremedicine.com/doi/10.2217/nnm-2017-0379>
- [88] P. Innocenzi et L. Malfatti, « Processing of Sol–Gel Films from a Top-Down Route », in *The Sol-Gel Handbook*, John Wiley & Sons, Ltd, 2015, p. 165-194. doi: 10.1002/9783527670819.ch05.
- [89] L. Baraket et A. Ghorbel, « Control preparation of aluminium chromium mixed oxides by Sol-Gel process », in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 118, B. Delmon, P. A. Jacobs, R. Maggi, J. A. Martens, P. Grange, et G. Poncelet, Éd., in Preparation of Catalysts VII, vol. 118. , Elsevier, 1998, p. 657-667. doi: 10.1016/S0167-2991(98)80233-4.
- [90] A. V. Rane, K. Kanny, V. K. Abitha, et S. Thomas, « Chapter 5 - Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites », in *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, S. Mohan Bhagyaraj, O. S. Oluwafemi, N. Kalarikkal, et S. Thomas, Éd., in Micro and Nano Technologies. , Woodhead Publishing, 2018, p. 121-139. doi: 10.1016/B978-0-08-101975-7.00005-1.
- [91] M. Nawaz *et al.*, « 2 - Magnetic and pH-responsive magnetic nanocarriers », in *Stimuli Responsive Polymeric Nanocarriers for Drug Delivery Applications*, A. S. H. Makhoulouf et N. Y. Abu-Thabit, Éd., in Woodhead Publishing Series in Biomaterials. , Woodhead Publishing, 2019, p. 37-85. doi: 10.1016/B978-0-08-101995-5.00002-7.
- [92] L. V. Azaroff, M. J. Buerger, et M. M. Fishman, « The Powder Method in X-Ray Crystallography », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 106, n° 1, p. 15Ca, janv. 1959, doi: 10.1149/1.2427251.
- [93] H. M. Rietveld, « A profile refinement method for nuclear and magnetic structures », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 2, n° 2, Art. n° 2, juin 1969, doi: 10.1107/S0021889869006558.
- [94] « The essential principles of infrared absorption and Raman scattering », in *Physical Sciences Data*, vol. 45, Elsevier, 1998, p. viii-xii. doi: 10.1016/S0921-318X(98)80002-7.
- [95] R. L. Grosse, « Handbook of Raman Spectroscopy: From the Research Laboratory to the Process Line Edited by Ian R. Lewis (Kaiser Optical Systems) and Howell G. M. Edwards (University of Bradford). Dekker: New York, Basel. 2001. xiv + 1054 pp. \$225. ISBN 0-8247-0557-2. », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, n° 19, p. 5601-5602, mai 2002, doi: 10.1021/ja015342z.
- [96] C. V. Raman, « Part II.—The Raman effect. Investigation of molecular structure by light scattering », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 25, n° 0, p. 781-792, janv. 1929, doi: 10.1039/TF9292500781.
- [97] « Microanalyse X : Pôle Matériaux et Structures (MAS) ». Consulté le: 9 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.ecam.fr/materiaux-structures/microanalyse-x/>
- [98] « UATRS ». Consulté le: 9 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://gda.cnrst.ma/frontOfficeWeb/plateformes/caracterisationMateriaux/MEB-EDX-FEG>
- [99] R. Lv, M. Raab, Y. Wang, J. Tian, J. Lin, et P. Prasad, « Nanochemistry advancing photon conversion in rare-earth nanostructures for theranostics », *Coord. Chem. Rev.*, vol. 460, p. 214486, juin 2022, doi: 10.1016/j.ccr.2022.214486.

- [100] G. Xue, T. Bai, W. Wang, S. Wang, et M. Ye, « Recent advances in various applications of nickel cobalt sulfide-based materials », *J. Mater. Chem. A*, vol. 10, n° 15, p. 8087-8106, avr. 2022, doi: 10.1039/D2TA00305H.
- [101] J. Siddiqui, M. Taheri, A. U. Alam, et M. J. Deen, « Nanomaterials in Smart Packaging Applications: A Review », *Small*, vol. 18, p. 2101171, sept. 2021, doi: 10.1002/smll.202101171.
- [102] S. Bayda, M. Adeel, T. Tuccinardi, M. Cordani, et F. Rizzolio, « The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical–Physical Applications to Nanomedicine », *Molecules*, vol. 25, n° 1, p. 112, déc. 2019, doi: 10.3390/molecules25010112.
- [103] S. S. Samal et S. R. Manohara, « Nanoscience and Nanotechnology in India: A broad perspective », *Mater. Today Proc.*, vol. 10, p. 151-158, janv. 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2019.02.200.
- [104] N. Gontard, P. Stéphane, M. Jose, Y. Echegoyen-Sanz, et C. Guillaume, « Nanotechnologies for Active and Intelligent Food Packaging: Opportunities and Risks », 2017, p. 177-196. doi: 10.1002/9783527697724.ch11.
- [105] E. Ray Banerjee, Éd., *Nanomaterials and Biomedicine: Therapeutic and Diagnostic Approach*. Singapore: Springer, 2020. doi: 10.1007/978-981-15-5274-8.
- [106] « NANOSCIENCE AND NANOMATERIALS: SYNTHESIS, - ProQuest ». Consulté le: 18 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.proquest.com/docview/925723876>
- [107] K. Kefeni, T. A. M. Msagati, et B. Mamba, « Ferrite nanoparticles: Synthesis, characterisation and applications in electronic device », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 215, p. 37-55, janv. 2017, doi: 10.1016/j.mseb.2016.11.002.
- [108] S. Y. Srinivasan, K. M. Paknikar, D. Bodas, et V. Gajbhiye, « Applications of cobalt ferrite nanoparticles in biomedical nanotechnology », *Nanomed.*, vol. 13, n° 10, p. 1221-1238, mai 2018, doi: 10.2217/nnm-2017-0379.
- [109] K. K. Kefeni, T. A. M. Msagati, T. T. Nkambule, et B. B. Mamba, « Spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites for biomedical applications and their toxicity », *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.*, vol. 107, p. 110314, févr. 2020, doi: 10.1016/j.msec.2019.110314.
- [110] N. Yahya, M. Kashif, N. Nasir, M. N. Akhtar, et N. M. Yusof, « Cobalt Ferrite Nanoparticles: An Innovative Approach for Enhanced Oil Recovery Application », *J. Nano Res.*, vol. 17, p. 115-126, 2012, doi: 10.4028/www.scientific.net/JNanoR.17.115.
- [111] A. Franco Jr et F. Silva, « High temperature magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, p. 172505-172505, avr. 2010, doi: 10.1063/1.3422478.
- [112] X. Lasheras *et al.*, « Chemical Synthesis and Magnetic Properties of Monodisperse Nickel Ferrite Nanoparticles for Biomedical Applications », *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, n° 6, p. 3492-3500, févr. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b10216.
- [113] 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.
- [114] W. Chen, D. Liu, W. Wu, H. Zhang, et J. Wu, « Structure and magnetic properties evolution of rod-like  $\text{Co}_0.5\text{Ni}_0.25\text{Zn}_0.25\text{DyxFe}_2-x\text{O}_4$  synthesized by solvothermal method », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 422, p. 49-56, janv. 2017, doi: 10.1016/j.jmmm.2016.08.067.
- [115] P. A. Shaikh, R. C. Kambale, A. V. Rao, et Y. D. Kolekar, « Effect of Ni doping on structural and magnetic properties of  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_1.9\text{Mn}_0.1\text{O}_4$  », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 322, n° 6, p. 718-726, mars 2010, doi: 10.1016/j.jmmm.2009.10.048.
- [116] H. Moradmard, S. Farjami Shayesteh, P. Tohidi, et Z. Abbas, « Magnetic and Dielectric Properties of Polymer-Coated  $\text{Ni}_0.5\text{Co}_0.3\text{Cu}_0.2\text{Fe}_2\text{O}_4$  Nanostructures », *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 29, août 2016, doi: 10.1007/s10948-016-3529-8.
- [117] E. Pervaiz et I. Gul, « Low temperature synthesis and enhanced electrical properties by substitution of  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  in Co–Ni nanoferrites », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 343, p. 194-202, oct. 2013, doi: 10.1016/j.jmmm.2013.04.021.

- [118] M. L. Kahn et Z. J. Zhang, « Synthesis and magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel ferrite nanoparticles doped with lanthanide ions », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, n° 23, p. 3651-3653, juin 2001, doi: 10.1063/1.1377621.
- [119] R. N. Panda, J. C. Shih, et T. S. Chin, « Magnetic properties of nano-crystalline Gd- or Pr-substituted CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized by the citrate precursor technique », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 257, n° 1, p. 79-86, févr. 2003, doi: 10.1016/S0304-8853(02)01036-3.
- [120] B. D. Cullity et C. D. Graham, *Introduction to magnetic materials*, 2nd ed. Hoboken, N.J: IEEE/Wiley, 2009.
- [121] El. Abouzir, M. Elansary, M. Belaiche, et H. Jaziri, « Magnetic and structural properties of single-phase Gd<sup>3+</sup>-substituted Co–Mg ferrite nanoparticles », *RSC Adv.*, vol. 10, n° 19, p. 11244-11256, 2020, doi: 10.1039/D0RA01841D.
- [122] A. Hssaini, M. Belaiche, M. Elansary, C. Ahmani Ferdi, et Y. Mouhib, « Magnetic and Structural Properties of Novel-Coated Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.6</sub>Gd<sub>0.2</sub>Mo<sub>0.1</sub>Sm<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub> Spinel Ferrite Nanomaterial: Experimental and Theoretical Investigations », *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 35, juin 2022, doi: 10.1007/s10948-022-06307-4.
- [123] O. Oulhakem, G. Inssaf, M. Elansary, Y. Mouhib, M. Belaiche, et K. Belrhiti Alaoui, « Characterization and magnetic study of new oleic acid-coated Gd–Sm–Er-doped Co-Nanoferrite CoFe<sub>1.6</sub>Er<sub>0.1</sub>Gd<sub>0.2</sub>Sm<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub> », *Appl. Phys. A*, vol. 127, nov. 2021, doi: 10.1007/s00339-021-04941-8.
- [124] A. Hssaini, M. Belaiche, et M. Elansary, « One-step synthesis of coated (Gd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>) 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.
- [125] P. Giannozzi *et al.*, « QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials », *J. Phys. Condens. Matter Inst. Phys. J.*, vol. 21, n° 39, p. 395502, sept. 2009, doi: 10.1088/0953-8984/21/39/395502.
- [126] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, « Generalized Gradient Approximation Made Simple », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, n° 18, p. 3865-3868, oct. 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [127] 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.
- [128] P. Blaha *et al.*, *WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Techn. Universitat, 2019.
- [129] F. Zhou, M. Cococcioni, C. A. Marianetti, D. Morgan, et G. Ceder, « First-principles prediction of redox potentials in transition-metal compounds with  $\text{LDA}+U$  », *Phys. Rev. B*, vol. 70, n° 23, p. 235121, déc. 2004, doi: 10.1103/PhysRevB.70.235121.
- [130] G. K. H. Madsen et P. Novák, « Charge order in magnetite. An LDA+U study », *Europhys. Lett.*, vol. 69, n° 5, p. 777, févr. 2005, doi: 10.1209/epl/i2004-10416-x.
- [131] M. Zhang *et al.*, « Rheological behaviours of guar gum derivatives with hydrophobic unsaturated long-chains », *RSC Adv.*, vol. 10, n° 53, p. 32050-32057, 2020, doi: 10.1039/D0RA04322B.
- [132] 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.
- [133] S. Lin, X. Pan, D. Meng, et T. Zhang, « Electric conversion treatment of cobalt-containing wastewater », *Water Sci. Technol.*, vol. 83, n° 8, p. 1973-1986, mars 2021, doi: 10.2166/wst.2021.101.
- [134] 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)<sub>3</sub> and CuS transitions to Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuO », *Optik*, vol. 243, p. 167377, oct. 2021, doi: 10.1016/j.ijleo.2021.167377.

- [135] S. Lin, X. Pan, D. Meng, et T. Zhang, « Electric conversion treatment of cobalt-containing wastewater », *Water Sci. Technol.*, vol. 83, n° 8, p. 1973-1986, mars 2021, doi: 10.2166/wst.2021.101.
- [136] 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, 2016.
- [137] 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.
- [138] 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.
- [139] Y. Belaiche, K. Minaoui, M. Ouadou, M. Elansary, et C. Ahmani Ferdi, « New nanosized (Gd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>) 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.
- [140] E. Abouzir, M. Belaiche, M. Elansary, C. Ahmani Ferdi, et I. Bsoul, « Novel magnetic nanomaterial Co<sub>0.7</sub>Zn<sub>0.3</sub>Fe<sub>2</sub>-xGdxO<sub>4</sub> for nanotechnology applications: experimental and theoretical investigations », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 32, oct. 2021, doi: 10.1007/s10854-021-06913-3.
- [141] 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.
- [142] G. S. Shahane, K. V. Zipare, S. S. Bandgar, et V. L. Mathe, « Cation distribution and magnetic properties of Zn<sup>2+</sup> substituted MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 5, n° 28, p. 4146-4153, nov. 2016, doi: 10.1007/s10854-016-6034-8.
- [143] S. Sarmah, R. Borah, P. K. Maji, S. Ravi, et T. Bora, « Effect of Al<sup>3+</sup> substitution on structural, magnetic and dielectric properties of cobalt ferrite synthesized by sol-gel method and its correlation with cationic distribution », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 639, p. 414017, août 2022, doi: 10.1016/j.physb.2022.414017.
- [144] S. Anjum, T. Zeeshan, M. Ali, S. Waseem, I. Waseem, et Z. Mustafa, « Investigation of cationic distribution, Y–K angles, and optical and dielectric properties of as-synthesized cerium-doped cobalt nano-ferrites prepared by co-precipitation method », *Appl. Phys. A*, vol. 128, mai 2022, doi: 10.1007/s00339-022-05470-8.
- [145] 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.
- [146] K. Yang, H. Peng, Y. Wen, et N. Li, « Re-Examination of Characteristic FTIR Spectrum of Secondary Layer in Bilayer Oleic Acid Coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, p. 3093-3097, mars 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.11.079.
- [147] 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.
- [148] 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.
- [149] K. Chandekar et K. Mohan Kant, « Estimation of the spin-spin relaxation time of surfactant coated CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by electron paramagnetic resonance spectroscopy », *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, vol. 104, juin 2018, doi: 10.1016/j.physe.2018.06.016.

- [150] X. Yi, M. Cui, Y. Peng, C. Xia, Z. Yao, et Q. Li, « Influence of Calcination Temperature on Microstructure and Properties of (NiCuZn)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Ferrite Prepared via Ultrasonic-Assisted Co-Precipitation », *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 34, févr. 2021, doi: 10.1007/s10948-021-05835-9.
- [151] « Infrared and Raman Spectroscopy - 1st Edition ». Consulté le: 18 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://shop.elsevier.com/books/infrared-and-raman-spectroscopy/larkin/978-0-12-386984-5>
- [152] T. F. Marinca *et al.*, « Mechanosynthesis, structural, thermal and magnetic characteristics of oleic acid coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 171, p. 336-345, mars 2016, doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.01.025.
- [153] « Alternative low-cost approach to the synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles by thermal decomposition of organic precursors - PubMed ». Consulté le: 18 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23548801/>
- [154] M. V. Limaye *et al.*, « High coercivity of oleic acid capped CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles at room temperature », *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, n° 27, p. 9070-9076, juill. 2009, doi: 10.1021/jp810975v.
- [155] 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.
- [156] F. C. Nalle, R. Wahid, I. O. Wulandari, et A. Sabarudin, « SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MAGNETIC Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NANOPARTICLES USING OLEIC ACID AS STABILIZING AGENT », *Rasayan J. Chem.*, vol. 12, n° 1, p. 14-21, 2019, doi: 10.31788/RJC.2019.1214082.
- [157] M. Abdolrahimi *et al.*, « Magnetism of Nanoparticles: Effect of the Organic Coating », *Nanomaterials*, vol. 11, p. 1787, juill. 2021, doi: 10.3390/nano11071787.
- [158] E.-A. Moacă *et al.*, « Oleic Acid Double Coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles as Anti-Melanoma 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.
- [159] Y. Kumar, A. Sharma, M. Ahmed, S. Mali, C. Hong, et P. Shirage, « Morphology-controlled synthesis and enhanced energy product (BH)<sub>max</sub> of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles », *New J. Chem.*, sept. 2018.
- [160] Y. Kumar, A. Sharma, et P. M. Shirage, « Shape-controlled CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as an excellent material for humidity sensing », *RSC Adv.*, vol. 7, n° 88, p. 55778-55785, déc. 2017, doi: 10.1039/C7RA11072C.
- [161] S. Ansari *et al.*, « Particle Size, Morphology and Chemical Composition Controlled CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles with Tunable Magnetic Properties via Oleic Acid Based Solvothermal Synthesis for Application in Electronic Devices », *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 2, févr. 2019, doi: 10.1021/acsnm.8b02009.
- [162] E. Ateia, K. Abdelmaksoud, M. Arman, et A. Samy, « Comparative study on the physical properties of rare-earth-substituted nano-sized CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> », *Appl. Phys. A*, vol. 126, janv. 2020, doi: 10.1007/s00339-020-3282-5.
- [163] K. Elayakumar *et al.*, « Structural, morphological, enhanced magnetic properties and antibacterial bio-medical activity of rare earth element (REE) cerium (Ce<sup>3+</sup>) doped CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 476, p. 157, 2019.
- [164] Y. Slimani *et al.*, « Impact of Sm<sup>3+</sup> and Er<sup>3+</sup> Cations on the Structural, Optical, and Magnetic Traits of Spinel Cobalt Ferrite Nanoparticles: Comparison Investigation », *ACS Omega*, vol. 7, n° 7, p. 6292-6301, févr. 2022, doi: 10.1021/acsomega.1c06898.
- [165] K. L. Routray, S. Saha, D. Sanyal, et D. Behera, « Role of rare-earth (Nd<sup>3+</sup>) ions on structural, dielectric, magnetic and Mossbauer properties of nano-sized CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: useful for high frequency application », *Mater. Res. Express*, vol. 6, n° 2, p. 026107, nov. 2018, doi: 10.1088/2053-1591/aaf2b5.

- [166] S. K M, J. Angadi V, S. Kubrin, S. Matteppanavar, P. Kumar, et R. Basavanna, « Evidence of enhanced ferromagnetic nature and hyperfine interaction studies of Ce-Sm doped Co-Ni ferrite nanoparticles for microphone applications », *Ceram. Int.*, vol. 44, juill. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.07.123.
- [167] M. A. Almessiere *et al.*, « Impact of Tm<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> Rare Earth Cations Substitution on the Structure and Magnetic Parameters of Co-Ni Nanospinel Ferrite », *Nanomaterials*, vol. 10, n° 12, Art. n° 12, déc. 2020, doi: 10.3390/nano10122384.
- [168] Y. Belaiche, K. Minaoui, M. Ouadou, Y. Mouhib, et M. Elansary, « Elaboration and Experimental Investigation of Zn-Ni-Co Spinel Ferrite Multi-doped Rare-Earth (Gd, Er, and Sm) Prepared by Coprecipitation Method », *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 35, mai 2022, doi: 10.1007/s10948-022-06189-6.
- [169] Y. Mouhib et M. Belaiche, « Cobalt nano-ferrite synthesized by molten salt process: structural, morphological and magnetic studies », *Appl. Phys. A*, vol. 127, juill. 2021, doi: 10.1007/s00339-021-04758-5.
- [170] M. S. A. Darwish, H. Kim, H. Lee, C. Ryu, J. Y. Lee, et J. Yoon, « Synthesis of Magnetic Ferrite Nanoparticles with High Hyperthermia Performance via a Controlled Co-Precipitation Method », *Nanomaterials*, vol. 9, n° 8, p. 1176, août 2019, doi: 10.3390/nano9081176.
- [171] V. H. Ojha et K. M. Kant, « Temperature dependent magnetic properties of superparamagnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 567, p. 87-94, août 2019, doi: 10.1016/j.physb.2019.04.035.
- [172] M. Virumbrales, V. Blanco-Gutiérrez, A. Delgado-Cabello, R. Sáez-Puche, et M. J. Torralvo, « Superparamagnetism in CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: An example of a collective magnetic behavior dependent on the medium », *J. Alloys Compd.*, vol. 767, p. 559-566, oct. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.07.096.
- [173] V. Sharma, S. Kumari, et B. K. Kuanr, « Rare earth doped M-type hexaferrites; ferromagnetic resonance and magnetization dynamics », *AIP Adv.*, vol. 8, n° 5, p. 056232, mai 2018, doi: 10.1063/1.5007297.
- [174] L. Shiwen *et al.*, *Structure and magnetic properties of coprecipitated nickel-zinc ferrite doped rare earth elements of Sc, Dy, and Gd*. 2021. doi: 10.21203/rs.3.rs-277352/v1.
- [175] S. Sharma, M. K. Verma, N. D. Sharma, N. Choudhary, S. Singh, et D. Singh, « Rare-earth 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.
- [176] V. K. Lakhani, T. K. Pathak, N. H. Vasoya, et K. B. Modi, « Structural parameters and X-ray Debye temperature determination study on copper-ferrite-aluminates », *Solid State Sci.*, vol. 13, n° 3, p. 539-547, mars 2011, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2010.12.023.
- [177] 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.
- [178] « Effect of different rare earth (RE = Y<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, and Yb<sup>3+</sup>) ions doped on the magnetic properties of Ni-Cu-Co ferrite nanomagnetic materials », [springerprofessional.de](https://www.springerprofessional.de/en/effect-of-different-rare-earth-re-y3-sm3-la3-and-yb3-ions-doped-/18718880). Consulté le: 18 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.springerprofessional.de/en/effect-of-different-rare-earth-re-y3-sm3-la3-and-yb3-ions-doped-/18718880>
- [179] K. M. Srinivasamurthy, V. J. Angadi, S. P. Kubrin, S. Matteppanavar, D. A. Sarychev, et B. Rudraswamy, « Effect of Ce<sup>3+</sup> Ion on Structural and Hyperfine Interaction Studies of Co<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>Fe<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>O<sub>4</sub> Ferrites: Useful for Permanent Magnet Applications », *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 32, n° 3, p. 693-704, mars 2019, doi: 10.1007/s10948-018-4752-2.

- [180] R. Topkaya, A. Baykal, et A. Demir Korkmaz, « Yafet–Kittel-type magnetic order in Zn-substituted cobalt ferrite nanoparticles with uniaxial anisotropy », *J. Nanoparticle Res.*, vol. 15, déc. 2012, doi: 10.1007/s11051-012-1359-6.
- [181] M. K. Kokare, N. Jadhav, Y. Kumar, K. M. Jadhav, et S. Rathod, « Effect of Nd 3+ doping on structural and magnetic properties of Ni 0.5 Co 0.5 Fe 2 O 4 nanocrystalline ferrites synthesized by sol-gel auto combustion method », *J. Alloys Compd.*, vol. 748, mars 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.03.168.
- [182] K. Vijaya Babu, G. Satyanarayana, B. Sailaja, G. V. Santosh Kumar, K. Jalaiah, et M. Ravi, « Structural and magnetic properties of Ni<sub>0.8</sub>M<sub>0.2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Cu, Co) nano-crystalline ferrites », *Results Phys.*, vol. 9, p. 55-62, juin 2018, doi: 10.1016/j.rinp.2018.01.048.
- [183] 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.
- [184] V. N. Antonov, B. N. Harmon, et A. N. Yaresko, « Electronic structure and x-ray magnetic circular dichroism in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and Mn-,  $\text{Co}$ - or Ni-substituted  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  », *Phys. Rev. B*, vol. 67, n° 2, p. 024417, janv. 2003, doi: 10.1103/PhysRevB.67.024417.
- [185] J. Melo Quintero *et al.*, « Experimental and ab initio study of the hyperfine parameters of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with defects », *Hyperfine Interact.*, vol. 237, févr. 2016, doi: 10.1007/s10751-016-1229-1.
- [186] S. Wang et J. Yu, « Magnetic Behaviors of 3d Transition Metal-Doped Silicane: a First-Principle Study », *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 31, sept. 2018, doi: 10.1007/s10948-017-4532-4.
- [187] M. Sun, Q. Ren, Y. Zhao, S. Wang, J. Yu, et W. Tang, « Magnetism in transition metal-substituted germanane: A search for room temperature spintronic devices », *J. Appl. Phys.*, vol. 119, p. 143904, avr. 2016, doi: 10.1063/1.4945771.
- [188] 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.
- [189] 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.
- [190] « Density functional analysis of chemical impurities in dielectric polyethylene | IEEE Journals & Magazine | IEEE Xplore ». Consulté le: 18 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://ieeexplore.ieee.org/document/5492268>
- [191] « Energetic, electronic and optical properties of lanthanide doped TiO<sub>2</sub>: An ab initio LDA+U study ». Consulté le: 18 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://researchspace.csir.co.za/dspace/handle/10204/8780>
- [192] N. B. Singh, M. Susan, et R. Chaudhary, *Emerging Nanomaterials and Their Impact on Society in the 21st Century*. 2022. doi: 10.21741/9781644902172.
- [193] A. Elkhwaga, A. Zidan, et A. Abd El Mageed, « Preparation methods of different nanomaterials for various potential applications: A review », *J. Mol. Struct.*, vol. 1281, p. 135148, févr. 2023, doi: 10.1016/j.molstruc.2023.135148.
- [194] A. Goldman, Éd., « Crystal Structure of Ferrites », in *Modern Ferrite Technology*, Boston, MA: Springer US, 2006, p. 51-70. doi: 10.1007/978-0-387-29413-1\_4.
- [195] A. Ashok *et al.*, « Electrical Properties of Cadmium Substitution in Nickel Ferrites », *World J. Condens. Matter Phys.*, vol. 02, n° 04, p. 257-266, 2012, doi: 10.4236/wjcmp.2012.24043.
- [196] R. Valenzuela, « Novel Applications of Ferrites », *Phys. Res. Int.*, vol. 2012, p. 1-9, mars 2012, doi: 10.1155/2012/591839.

- [197] N. Yasmin *et al.*, « Structural and dielectric properties of Gd-Zn substituted  $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  M-type hexa-ferrites synthesized via auto-combustion method », *J. Alloys Compd.*, vol. 774, p. 962-968, févr. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.10.044.
- [198] 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.
- [199] G. A. Ashraf, L. Zhang, W. Abbas, et G. Murtaza, « Magnetic and optical properties of Gd-Tl substituted M-type barium hexaferrites synthesized by co-precipitation technique », *Curr. Appl. Phys.*, vol. 19, n° 4, p. 506-515, avr. 2019, doi: 10.1016/j.cap.2019.02.005.
- [200] G. R. Gordani, A. Ghasemi, et A. Saidi, « Enhanced magnetic properties of substituted Sr-hexaferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method », *Ceram. Int.*, vol. 40, n° 3, p. 4945-4952, avr. 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.10.096.
- [201] S. K. Godara *et al.*, « Sol-gel auto-combustion synthesis of double metal-doped barium hexaferrite nanoparticles for permanent magnet applications », *J. Solid State Chem.*, vol. 312, p. 123215, août 2022, doi: 10.1016/j.jssc.2022.123215.
- [202] T. George, A. T. Sunny, et T. Varghese, « Magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles synthesized by sol-gel method », *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 73, n° 1, p. 012050, févr. 2015, doi: 10.1088/1757-899X/73/1/012050.
- [203] M. Elansary, M. Belaiche, C. A. Ferdi, E. Iffer, et I. Bsoul, « Novel ferrimagnetic nanomaterial  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Gd}_y\text{Sm}_z\text{Fe}_{(12-(z+y))}\text{O}_{19}$  for recording media applications: experimental and theoretical investigations », *New J. Chem.*, vol. 45, n° 24, p. 10761-10776, juin 2021, doi: 10.1039/D1NJ00938A.
- [204] P. da Silva-Soares *et al.*, « Investigation of structural and magnetic properties of Al substituted  $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  hexaferrites prepared by solid-state reaction method », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 547, p. 168958, avr. 2022, doi: 10.1016/j.jmmm.2021.168958.
- [205] W. Zhang *et al.*, « Structural, optical, dielectric, and magnetic properties of  $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{11.7-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  hexaferrite synthesized by the solid-state reaction method », *J. Solid State Chem.*, vol. 306, p. 122766, févr. 2022, doi: 10.1016/j.jssc.2021.122766.
- [206] K. M. U. Rehman *et al.*, « Synthesis of  $\text{Sr}_{.7Yx}\text{La}_{.3-x}\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$  ( $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15$ ) & ( $y = 0.30, 0.25, 0.20, 0.15$ ) hexaferrites against structures and magnetic properties prepared by the solid-state reaction method », *Chin. J. Phys.*, vol. 55, n° 5, p. 1780-1786, oct. 2017, doi: 10.1016/j.cjph.2017.06.014.
- [207] S. Prathap, W. Madhuri, et S. S. Meena, « Multiferroic properties and Mössbauer Study of M-type hexaferrite  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  synthesized by the high energy ball milling », *Mater. Charact.*, vol. 177, p. 111168, juill. 2021, doi: 10.1016/j.matchar.2021.111168.
- [208] G. A. Alna'washi *et al.*, « Investigation on X-ray photoelectron spectroscopy, structural and low temperature magnetic properties of Ni-Ti co-substituted M-type strontium hexaferrites prepared by ball milling technique », *Results Phys.*, vol. 28, p. 104574, sept. 2021, doi: 10.1016/j.rinp.2021.104574.
- [209] Z. Gong, R. You, Y. Wang, et D. Chen, « Realization of Highly C-Axis Oriented Hexaferrite Films for Millimeter Wave Devices by Ultrasonic Spraying ». Rochester, NY, 1 octobre 2022. Consulté le: 29 mai 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://papers.ssrn.com/abstract=4234950>
- [210] X. Shen, F. Song, X. Yang, Z. Wang, M.-X. Jing, et Y. Wang, « Hexaferrite/ $\alpha$ -iron composite nanowires: Microstructure, exchange-coupling interaction and microwave absorption », *J. Alloys Compd.*, vol. 621, p. 146-153, févr. 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.09.181.
- [211] H. Nikmanesh, S. Hoghoghifard, et B. Hadi-Sichani, « Study of the structural, magnetic, and microwave absorption properties of the simultaneous substitution of several cations in the barium hexaferrite structure », *J. Alloys Compd.*, vol. 775, oct. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.10.051.

- [212] G. Murtaza, M. Iqbal, et K. Kubra, « Effect of Ho<sup>3+</sup> substitutions on the structural and magnetic properties of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> hexaferrites », *J. Alloys Compd. - J ALLOYS Compd.*, vol. 495, p. 229-233, avr. 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.01.133.
- [213] P. A. Mariño-Castellanos, A. C. Moreno-Borges, G. Orozco-Melgar, J. A. García, et E. Govea-Alcaide, « Structural and magnetic study of the Ti<sup>4+</sup>-doped barium hexaferrite ceramic samples: Theoretical and experimental results », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 406, n° 17, p. 3130-3136, sept. 2011, doi: 10.1016/j.physb.2011.03.084.
- [214] M. Liu, X. Shen, F. Song, J. Xiang, et X. Meng, « Microstructure and magnetic properties of electrospun one-dimensional Al<sup>3+</sup>-substituted SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> nanofibers », *J. Solid State Chem.*, vol. 184, n° 4, p. 871-876, avr. 2011, doi: 10.1016/j.jssc.2011.02.010.
- [215] S. Ounnunkad et P. Winotai, « Properties of Cr-substituted M-type barium ferrites prepared by nitrate–citrate gel-autocombustion process », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 301, n° 2, p. 292-300, juin 2006, doi: 10.1016/j.jmmm.2005.07.003.
- [216] I. Bsoul et S. H. Mahmood, « Magnetic and structural properties of BaFe<sub>12-x</sub>GaxO<sub>19</sub> nanoparticles », *J. Alloys Compd.*, vol. 489, n° 1, p. 110-114, janv. 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.09.024.
- [217] M. Jamalian, A. Ghasemi, et E. Paimozd, « Sol–Gel Synthesis of Mn–Sn–Ti-Substituted Strontium Hexaferrite Nanoparticles: Structural, Magnetic, and Reflection-Loss Properties », *J. Electron. Mater.*, vol. 43, n° 4, p. 1076-1082, avr. 2014, doi: 10.1007/s11664-014-2984-x.
- [218] L. Qiao, L. You, J. Zheng, L. Jiang, et J. Sheng, « The magnetic properties of strontium hexaferrites with La–Cu substitution prepared by SHS method », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 318, n° 1, p. 74-78, nov. 2007, doi: 10.1016/j.jmmm.2007.04.028.
- [219] J. Krishna murthy, C. Mitra, S. Ram, et A. Venimadhav, « Temperature dependent magnetic and dielectric properties of M-type hexagonal BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> nanoparticles », *J. Alloys Compd.*, vol. 545, p. 225-230, déc. 2012, doi: to.
- [220] A. Jain, Y. G. Wang, N. Wang, Y. Li, et F. L. Wang, « Existence of heterogeneous phases with significant improvement in electrical and magnetoelectric properties of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>/BiFeO<sub>3</sub> multiferroic ceramic composites », *Ceram. Int.*, vol. 45, n° 17, Part B, p. 22889-22898, déc. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.07.332.
- [221] S. Kumar, S. Guha, S. Supriya, L. K. Pradhan, et M. Kar, « Correlation between crystal structure parameters with magnetic and dielectric parameters of Cu-doped barium hexaferrite », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 499, p. 166213, avr. 2020, doi: 10.1016/j.jmmm.2019.166213.
- [222] Y. Maswadeh, S. H. Mahmood, A. Awadallah, et A. N. Aloqaily, « Synthesis and structural characterization of nonstoichiometric barium hexaferrite materials with Fe:Ba ratio of 11.5 – 16.16 », *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 92, p. 012019, oct. 2015, doi: 10.1088/1757-899X/92/1/012019.
- [223] P. Jing *et al.*, « Width-controlled M-type hexagonal strontium ferrite (SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) nanoribbons with high saturation magnetization and superior coercivity synthesized by electrospinning », *Sci. Rep.*, vol. 5, n° 1, Art. n° 1, oct. 2015, doi: 10.1038/srep15089.
- [224] M. K. Manglam, S. Kumari, J. Mallick, et M. Kar, « Crystal structure and magnetic properties study on barium hexaferrite of different average crystallite size », *Appl. Phys. A*, vol. 127, n° 2, p. 138, janv. 2021, doi: 10.1007/s00339-020-04232-8.
- [225] S. Anjum, A. Mansoor, Z. Mustafa, et S. Atiq, « Comparison between centrosymmetric and non-centrosymmetric chromium substituted M-type barium hexaferrites », *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.*, vol. 126, n° 9, 2020, doi: 10.1007/s00339-020-03900-z.
- [226] D. Chen, Y. Liu, Y. Li, K. Yang, et H. Zhang, « Microstructure and magnetic properties of Al-doped barium ferrite with sodium citrate as chelate agent », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 337-338, p. 65-69, juill. 2013, doi: 10.1016/j.jmmm.2013.02.036.

- [227] L. Alyabyeva *et al.*, « Terahertz-infrared spectroscopy of Ti<sup>4+</sup>-doped M-type barium hexaferrite », *J. Alloys Compd.*, vol. 820, p. 153398, avr. 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.153398.
- [228] S. K. Godara *et al.*, « Investigation of microstructural and magnetic properties of Ca<sup>2+</sup> doped strontium hexaferrite nanoparticles », *J. King Saud Univ. - Sci.*, vol. 34, n° 4, p. 101963, juin 2022, doi: 10.1016/j.jksus.2022.101963.
- [229] G. B. Todkar *et al.*, « Ce–Dy substituted barium hexaferrite nanoparticles with large coercivity for permanent magnet and microwave absorber application », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 54, n° 29, p. 294001, mai 2021, doi: 10.1088/1361-6463/abf864.
- [230] T. T. Carol T *et al.*, « Crystal-structure analysis, Raman spectroscopy, dielectric measurements, magnetic and optical properties of Cr<sup>3+</sup>–Ni<sup>2+</sup>-substituted Co<sub>2</sub>Y-type barium hexaferrites », *Mater. Res. Bull.*, vol. 145, p. 111564, janv. 2022, doi: 10.1016/j.materresbull.2021.111564.
- [231] M. Elansary, M. Belaiche, C. Ahmani Ferdi, I. Elabadila, et I. Bsoul, « New nanosized Gd–Ho–Sm doped M-type strontium hexaferrite for water treatment application: experimental and theoretical investigations », *RSC Adv.*, vol. 10, p. 25239-25259, juin 2020, doi: 10.1039/D0RA04722H.
- [232] W. Zhang *et al.*, « Structure, Spectra, Morphology, and Magnetic Properties of Nb<sup>5+</sup> Ion-Substituted Sr Hexaferrites », *Magnetochemistry*, vol. 8, n° 5, Art. n° 5, mai 2022, doi: 10.3390/magnetochemistry8050051.
- [233] J. Mohammed *et al.*, « Lightweight SrM/CCTO/rGO nanocomposites for optoelectronics and Ku band microwave absorption », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, n° 4, p. 4026-4040, févr. 2019, doi: 10.1007/s10854-019-00690-w.
- [234] T. Tekou Carol Trudel, J. Sharma, J. Mohammed, S. Kumar, et A. Srivastava, *Effect of temperature on the magnetic properties of nano-sized M-type barium hexagonal ferrites*, vol. 1860. 2017. doi: 10.1063/1.4990307.
- [235] P. N. Dhruv *et al.*, « Design and development of Ga-substituted Z-type hexaferrites for microwave absorber applications: Mössbauer, static and dynamic properties », *Ceram. Int.*, vol. 47, n° 1, p. 1145-1162, janv. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.08.231.
- [236] M. Suthar, A. Srivastava, R. Joshi, et P. Roy, « Nanocrystalline cerium-doped Y-type barium hexaferrite; a useful catalyst for selective oxidation of styrene », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, oct. 2020, doi: 10.1007/s10854-020-04234-5.
- [237] G. A. Ashraf, R. T. Rasool, M. Hassan, et L. Zhang, « Enhanced photo Fenton-like activity by effective and stable Al–Sm M-hexaferrite heterogenous catalyst magnetically detachable for methylene blue degradation », *J. Alloys Compd.*, vol. 821, p. 153410, avr. 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.153410.
- [238] « Effect of pH on single phase BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> nanoparticles and their improved magnetic properties | SpringerLink ». Consulté le: 15 octobre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-020-03728-6>
- [239] « Sm<sup>3+</sup>-Doped Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Photocatalyst Prepared by Hydrothermal Synthesis - Krishna Reddy - 2009 - ChemCatChem - Wiley Online Library ». Consulté le: 15 octobre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cctc.200900189>
- [240] V. Mariyappan, M. Keerthi, S.-M. Chen, et G. Boopathy, « Facile Synthesis of α-Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/MoS<sub>2</sub> Bimetallic Sulfide as a High-Performance Electrochemical Sensor for the Detection of Antineoplastic Drug 5-Fluorouracil in a Biological Samples », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, n° 11, p. 117506, juill. 2020, doi: 10.1149/1945-7111/aba1a5.
- [241] S. Bouattour, A. M. Botelho do Rego, et L. F. Vieira Ferreira, « Photocatalytic activity of Li–Rb–Y<sup>3+</sup> doped or codoped TiO<sub>2</sub> under sunlight irradiation », *Mater. Res. Bull.*, vol. 45, n° 7, p. 818-825, juill. 2010, doi: 10.1016/j.materresbull.2010.03.014.
- [242] T. ul Haq, S. A. Mansour, A. Munir, et Y. Haik, « Gold-Supported Gadolinium Doped CoB Amorphous Sheet: A New Benchmark Electrocatalyst for Water Oxidation with High Turnover Frequency », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 30, n° 16, p. 1910309, 2020, doi: 10.1002/adfm.201910309.

- [243] N. Zhang, D. Chen, F. Niu, S. Wang, L. Qin, et Y. Huang, « Enhanced visible light photocatalytic activity of Gd-doped BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles and mechanism insight », *Sci. Rep.*, vol. 6, n° 1, Art. n° 1, mai 2016, doi: 10.1038/srep26467.
- [244] I. Sharma, T. Kumari, N. Thakur, P. Sharma, K. M. Batoor, et R. Verma, « Citrate precursor route for Y<sup>3+</sup> substituted M-type Ba-hexaferrite: Synthesis, the effect of doping on structural, optical, magnetic and anti-bacterial properties », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 302, p. 127664, juill. 2023, doi: 10.1016/j.matchemphys.2023.127664.
- [245] A. Kumari *et al.*, « Crystal structure, dielectric and magnetic properties of (1 - x)BaTiO<sub>3</sub>-(x)BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (x = 0.50, 0.60, 0.70) multiferroic composites », *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.*, vol. 129, p. 334, mai 2023, doi: 10.1007/s00339-023-06596-z.
- [246] S. Sarkar *et al.*, « Competing magnetic interactions in a dinuclear Ni(II) complex: antiferromagnetic O-H...O moiety and ferromagnetic N<sub>3</sub>- ligand », *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n° 1, p. 12-15, janv. 2006, doi: 10.1021/jp0556963.
- [247] S. R. Naik, A. V. Salker, S. M. Yusuf, et S. S. Meena, « Influence of Co<sup>2+</sup> distribution and spin-orbit coupling on the resultant magnetic properties of spinel cobalt ferrite nanocrystals », *J. Alloys Compd.*, vol. 566, p. 54-61, juill. 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.02.163.
- [248] « Correlation between Spin-Orbital Coupling and the Superparamagnetic Properties in Magnetite and Cobalt Ferrite Spinel Nanocrystals | The Journal of Physical Chemistry B ». Consulté le: 15 octobre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp060577o>
- [249] E. Altin et A. Bayri, « Magnetic Properties of Eu<sup>3+</sup> ions for different surroundings: An investigation of the spin-orbit coupling in the structures », 2019.
- [250] « Structural features and temperature-dependent magnetic response of cobalt ferrite nanoparticle substituted with rare earth sm<sup>3+</sup> - ScienceDirect ». Consulté le: 15 octobre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S030488532100901X>
- [251] A. M. Adam, A. Elshafaie, et E. M. M. Ibrahim, « Structural and magnetic properties of Dy doped SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> ferrites », *Mater. Today Commun.*, vol. 35, p. 105884, juin 2023, doi: 10.1016/j.mtcomm.2023.105884.
- [252] M. Almessiere, S. Güner, Y. Slimani, A. Demir Korkmaz, et A. Baykal, « Effect of Mo substitution on structure, morphology and magnetic features of Sr<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>Fe<sub>12-2x</sub>MoxO<sub>19</sub> (x ≤ 0.35) hexaferrites », *Chem. Pap.*, vol. 77, oct. 2022, doi: 10.1007/s11696-022-02527-z.
- [253] B. Baburao, N. Hari Kumar, A. Edukondalu, M. Venkata Narayana, et D. Ravinder, « Structural, optical, DC electrical, thermo-electric, dielectric and magnetic properties of Mg<sub>0.8</sub>Zn<sub>0.2</sub>GdxFe<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesised by citrate-gel auto combustion method », *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 148, p. 110355, févr. 2023, doi: 10.1016/j.inoche.2022.110355.
- [254] « Phys. Rev. B 43, 7570 (1991) - Density-functional calculation of effective Coulomb interactions in metals ». Consulté le: 12 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.43.7570>
- [255] F. Tran, P. Blaha, K. Schwarz, et P. Novák, « Hybrid exchange-correlation energy functionals for strongly correlated electrons: Applications to transition-metal monoxides », *Phys. Rev. B*, vol. 74, n° 15, p. 155108, oct. 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.74.155108.
- [256] F. Tran et P. Blaha, « Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, n° 22, p. 226401, juin 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.102.226401.
- [257] « Phys. Rev. B 44, 943 (1991) - Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I ». Consulté le: 12 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.44.943>

- [258] C. Ahmani Ferdi, M. Belaiche, et E. Iffer, « Structural, electrochemical, electronic, and magnetic properties of monoclinic  $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  for  $x = 3, 2, 1$  using first-principles calculations », *J. Solid State Electrochem.*, vol. 25, n° 1, p. 301-313, janv. 2021, doi: 10.1007/s10008-020-04808-7.
- [259] A. Bañuelos-Frías, G. Martínez-Guajardo, L. Alvarado-Perea, L. Canizalez-Dávalos, F. Ruiz, et C. Valero-Luna, « Light absorption properties of mesoporous barium hexaferrite,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  », *Mater. Lett.*, vol. 252, p. 239-243, oct. 2019, doi: 10.1016/j.matlet.2019.05.137.
- [260] N. Khaliq, I. Bibi, F. Majid, M. Sultan, M. Amami, et M. Iqbal, « Zn and Mn doped  $\text{Ba}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Mn}_y\text{O}_{19}$  as highly photoactive under visible light with enhanced electrochemical and dielectric properties », *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 139, p. 106324, mars 2022, doi: 10.1016/j.mssp.2021.106324.
- [261] B. Khongorzul *et al.*, « Correlation of the crystal features, magnetic parameters, and electronic structure of Bi-substituted  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Bi}_x\text{O}_{19}$  hexaferrites: Theoretical background », *Ceram. Int.*, vol. 49, n° 10, p. 15492-15499, mai 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.01.134.
- [262] P. Novák et J. Rusz, « Exchange interactions in barium hexaferrite », *Phys. Rev. B*, vol. 71, n° 18, p. 184433, mai 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.71.184433.
- [263] A. Bañuelos-Frías, G. Martínez-Guajardo, L. Alvarado-Perea, L. Canizalez-Dávalos, F. Ruiz, et C. Valero-Luna, « Light absorption properties of mesoporous barium hexaferrite,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  », *Mater. Lett.*, vol. 252, p. 239-243, oct. 2019, doi: 10.1016/j.matlet.2019.05.137.
- [264] R. Kaur, N. Dhillon, C. Singh, S. B. Narang, et M. Chandra, « Microwave and electrical characterization of M-type  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_x\text{Ru}_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$  hexaferrite for practical applications », *Solid State Commun.*, vol. 201, p. 72-75, janv. 2015, doi: 10.1016/j.ssc.2014.10.012.
- [265] C. Dong, X. Wang, P. Zhou, T. Liu, J. Xie, et L. Deng, « Microwave magnetic and absorption properties of M-type ferrite  $\text{BaCo}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$  in the Ka band », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 354, p. 340-344, mars 2014, doi: 10.1016/j.jmmm.2013.11.008.
- [266] M. Radwan, M. M. Rashad, et M. M. Hessien, « Synthesis and characterization of barium hexaferrite nanoparticles », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 181, n° 1, p. 106-109, janv. 2007, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2006.03.015.
- [267] A. Thakur, P. Thakur, et J.-H. Hsu, « Enhancement in dielectric and magnetic properties of  $\text{In}^{3+}$ -substituted Ni-Zn nano-ferrites by coprecipitation method », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 47, n° 10, p. 4336-4339, 2011, doi: 10.1109/TMAG.2011.2156394.
- [268] « Effect of high spin  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  ions on microstructural, optical, magnetic and electrical properties of hydrothermally prepared Ni-Mg nanoferrites | International Journal of Modern Physics B ». Consulté le: 16 octobre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S0217979215501830>
- [269] W. Li, X. Qiao, M. Li, T. Liu, et H. X. Peng, « La and Co substituted M-type barium ferrites processed by sol-gel combustion synthesis », *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, n° 11, p. 4449-4453, nov. 2013, doi: 10.1016/j.materresbull.2013.07.044.
- [270] G.-H. An *et al.*, « Barium hexaferrite nanoparticles with high magnetic properties by salt-assisted ultrasonic spray pyrolysis », *J. Alloys Compd.*, vol. 583, p. 145-150, janv. 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.08.105.
- [271] « Effect of particle size on the properties of Mn-Zn-In ferrites - IOPscience ». Consulté le: 16 octobre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0031-8949/77/02/025701>
- [272] « Cations distribution and magnetic properties of Co-Zr doped  $\text{BaCo}_x\text{Zr}_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$  prepared via citrate precursor sol-gel route - ScienceDirect ». Consulté le: 16 octobre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884214012590>
- [273] P. Mathur, A. Thakur, M. Singh, et G. Harris, « Preparation and Characterization of  $\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_x\text{Zn}_{0.6-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  Soft Spinel Ferrites for Low and High Frequency Applications by Citrate

- Precursor Method », *Z. Für Phys. Chem.*, vol. 222, n° 4, p. 621-633, avr. 2008, doi: 10.1524/zpch.2008.5265.
- [274] H. M. Lee, Y.-J. Kim, et J.-H. Ahn, « Crystallization of colloidal amorphous precursor particles into BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> with hexagonal structure by aerosol annealing process », *J. Alloys Compd.*, vol. 504, p. S332-S335, août 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.03.100.
- [275] R. A. Pawar, S. S. Desai, Q. Y. Tamboli, S. E. Shirsath, et S. M. Patange, « Ce<sup>3+</sup> incorporated structural and magnetic properties of M type barium hexaferrites », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 378, p. 59-63, mars 2015, doi: 10.1016/j.jmmm.2014.10.166.
- [276] J. Li, H. Zhang, V. G. Harris, Y. Liao, et Y. Liu, « Ni-Ti equiatomic co-substitution of hexagonal M-type Ba(NiTi)<sub>x</sub>Fe<sub>12-2x</sub>O<sub>19</sub> ferrites », *J. Alloys Compd.*, vol. 649, p. 782-787, nov. 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.07.173.
- [277] H. Yanbing *et al.*, « Tailored magnetic properties of Sm(Zn) substituted nanocrystalline barium hexaferrites », *J. Alloys Compd.*, vol. 486, n° 1, p. 348-351, nov. 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.06.143.
- [278] G. B. Teh, S. Nagalingam, et D. A. Jefferson, « Preparation and studies of Co(II) and Co(III)-substituted barium ferrite prepared by sol-gel method », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 101, n° 1, p. 158-162, janv. 2007, doi: 10.1016/j.matchemphys.2006.03.008.
- [279] J. Zhou, H. Ma, M. Zhong, G. Xu, Z. Yue, et Z. He, « Influence of Co-Zr substitution on coercivity in Ba ferrites », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 305, n° 2, p. 467-469, oct. 2006, doi: 10.1016/j.jmmm.2006.02.085.
- [280] H. K. Satyapal, R. K. Singh, S. Sonu Kumar, et S. Bhushan Das, « Tuning the structural, magnetic and multiferroic properties of Sm<sup>3+</sup> substituted barium hexaferrites BaFe<sub>12-x</sub>Sm<sub>x</sub>O<sub>19</sub> nanoceramics », *Mater. Today Proc.*, vol. 44, p. 1833-1840, janv. 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2020.12.011.
- [281] P. A. Mariño-Castellanos, A. C. Moreno-Borges, G. Orozco-Melgar, J. A. García, et E. Govea-Alcaide, « Structural and magnetic study of the Ti<sup>4+</sup>-doped barium hexaferrite ceramic samples: Theoretical and experimental results », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 406, n° 17, p. 3130-3136, sept. 2011, doi: 10.1016/j.physb.2011.03.084.
- [282] S. Ounnunkad et P. Winotai, « Properties of Cr-substituted M-type barium ferrites prepared by nitrate-citrate gel-autocombustion process », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 301, n° 2, p. 292-300, juin 2006, doi: 10.1016/j.jmmm.2005.07.003.
- [283] P. Jing *et al.*, « Width-controlled M-type hexagonal strontium ferrite (SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) nanoribbons with high saturation magnetization and superior coercivity synthesized by electrospinning », *Sci. Rep.*, vol. 5, n° 1, Art. n° 1, oct. 2015, doi: 10.1038/srep15089.
- [284] J. Mohammed *et al.*, « Effect of heat-treatment on the magnetic and optical properties of Sr<sub>0.7</sub>Al<sub>0.3</sub>Fe<sub>11.4</sub>Mn<sub>0.6</sub>O<sub>19</sub> », *Mater. Res. Express*, vol. 5, n° 8, p. 086106, juill. 2018, doi: 10.1088/2053-1591/aad1e5.
- [285] Y. Alizad Farzin, O. Mirzaee, et A. Ghasemi, « Synthesis behavior and magnetic properties of Mg-Ni co-doped Y-type hexaferrite prepared by sol-gel auto-combustion method », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 178, p. 149-159, août 2016, doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.04.082.
- [286] W. Zhang *et al.*, « Structure, Spectra, Morphology, and Magnetic Properties of Nb<sup>5+</sup> Ion-Substituted Sr Hexaferrites », *Magnetochemistry*, vol. 8, n° 5, Art. n° 5, mai 2022, doi: 10.3390/magnetochemistry8050051.
- [287] S. Shah, O. P. Pandey, J. Mohammed, A. K. Srivastava, A. Gupta, et D. Basandrai, « Reduced graphene oxide (RGO) induced modification of optical and magnetic properties of M-type nickel doped barium hexaferrite », *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 93, n° 3, p. 579-586, mars 2020, doi: 10.1007/s10971-019-05210-0.