

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

**Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène**

**Faculté de Génie Mécanique et Génie des procédés**



**MEMOIRE**

Présenté pour l'obtention du **diplôme** de **MAGISTER**

**En : GENIE MECANIQUE**

**Spécialité : Génie des Matériaux**

**Par : Amina HADIOUI**

**Sujet :**

**Synthèse et Caractérisation structurale des ferrites spinels  $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$**

Soutenu publiquement, le 14/01/2016, devant le jury composé de :

M <sup>r</sup> Said ABDI	professeur à L'USTHB	président
M <sup>r</sup> Kamel TAIBI	professeur à L'USTHB	Directeur de mémoire
M <sup>elle</sup> Khadidja KHANFER	Maitre de conférences A à L'USTHB	Examinatrice
Mr A. RAIS	professeur à L'université de Bel Abbas	Examineur

# *Dédicaces*

---

*Je dédie ce travail à ma Grand- mère que Dieu la protège et nous la garde;*

*À mes Chers Parents que Dieu les protèges;*

*À mes sœurs ;*

*À mon neveu et nièce*

*Et toute ma famille et mes amis.*

---

# Remerciements

---

*Je remercie ALLAH le tout Puissant de m'avoir donné la volonté et le courage de continuer.*

*Je tiens d'abord à remercier mon encadreur Mr Kamel TAÏBI, professeur à l'USTHB, pour son soutien, ses conseils et sa disponibilité.*

*Je remercie infiniment Mr A. RAIS professeur à la faculté des Sciences des matériaux, à l'université de Sidi Bel Abbas, pour son orientation et son aide.*

*J'exprime ma profonde gratitude à mon professeur en post graduation Mr Azzeddine LOUNIS, professeur à l'USTHB, pour son orientation et sa permanente disponibilité pour les étudiants.*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur S. ABDI (Professeur USTHB), Madame K. KHENFFER, et Monsieur RAIS (Professeur à l'université de Sidi Bel Abbas) d'avoir accepté d'examiner et juger mon travail.*

*Je tiens également à remercier tous mes amis à l'Université USTHB pour leur soutien.*

# Liste des tableaux :

## Chapitre I :

**I.1 :** *Configuration cationiques de quelques ferrites simples.*

**I.2 :** *Orientation des spins dans les ferrites simples.*

**I.3 :** *Aimantation théoriques et expérimentales des ferrites simples (en magnétons de Bohr).*

## Chapitre II :

**II.1 :** *Les masses en grammes des poudres d'oxydes métalliques calculées.*

## Chapitre III :

**III.1 :** *Le tableau regroupant les paramètres de maille.*

**III.2 :** *Le pourcentage chimique de Fe, Cu et Zn pour la formule  $Cu_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$  au MEB.*

**III.3 :** *Le pourcentage chimique de Fe, Cu et Zn pour la formule  $Cu_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  au MEB.*

**III.4 :** *Le pourcentage chimique de Fe, Cu et Zn pour la formule  $Cu_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$  au MEB.*

**III.5 :** *Le pourcentage chimique de Fe, Cu et Zn pour la formule  $ZnFe_2O_4$  au MEB.*

**III.6 :** *Tableau récapitulatifs des calculs des rayons des sites tétraédriques et octaédriques et le paramètres de maille théorique.*

**III.7 :** *Tableau récapitulatif des différents résultats de l'affinement Rietveld.*

# Liste des figures

## Chapitre I :

**I.1** : *Susceptibilité des corps simples.*

**I.2** : *Paramagnétisme des atomes libres*

**I.3** : *Antiferromagnétisme : (a) réseau de spins ; (b)  $M(H)$  ; (c)  $\chi \sim 1/T$ .*

**I.4** : *Répartition des moments magnétiques élémentaire dans des matériaux, (a) ferromagnétiques, (b) antiferromagnétiques, (c) ferrimagnétiques.*

**I.5** *Ferromagnétisme : Réseau de spins, Variation sous champ de l'aimantation, Variation thermique et Variation thermique de l'aimantation spontanée*

**I.6** *Courbe d'aimantation d'un matériel, Non aimanté ou courbe de première aimantation et Cycle d'hystérésis.*

**I.7** *Ferrimagnétisme : Réseau de spin, Variation sous champ de l'aimantation et Variation thermique et Variation thermique de l'aimantation spontanée.*

**I.8** *Propriétés magnétiques des éléments à l'état atomique.*

**I.9** *Localisation des sites tétraédriques (A) et octaédriques (B) dans la structure spinelle.*

**I.10** *Distances et angles des différentes paires d'ions dans les ferrites spinels.*

**I.11** *Influence de l'introduction de zinc sur l'aimantation dans différents ferrites.*

**I.12** *Evolution thermique de l'aimantation à saturation de ferrites MnZn et NiZn.*

**I.13** *Constante d'anisotropie  $K_1$  et coefficient de magnétostriction en fonction de la composition du ferrite MnZn (% molaire).*

**I.14** *Les différents matériaux magnétiques de puissance utilisés en fonction de la fréquence.*

## **Chapitre II :**

**II.1 :** *Les oxydes métalliques utilisés pour l'élaboration des poudres métalliques.*

**II.2 :** *La pesée des poudre métalliques à l'aide d'une balance de modèle OHAUS (scout-se).*

**II.3 :** *Le mélange des poudres oxydes métalliques après l'exposition à la source de chaleur.*

**II.4 :** *Les poudres des oxydes métalliques avant le broyage.*

**II.5 :** *Moules de pastillage de la poudre broyée.*

**II.6 :** *Les pastilles placées dans un ordre connu au four.*

**II.7 :** *Diffractomètre (**panalytical X'Pert PRO**) au laboratoire de LSGM, GMGP, USTHB.*

**II.8 :** *Schéma de la diffraction de plans orientés à  $\theta$  par rapport au faisceau incident.*

**II.9 :** *Diffractogramme X : mesure de l'intensité en fonction de l'angle  $2\theta$  de déviation.*

**II.10 :** *Interactions entre un faisceau d'électrons incidents et la surface d'un échantillon, et le schéma de principe d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB).*

**II.11 :** *Le microscope Electronique à Balayage au laboratoire de LSGM, GMGP, USTHB*

**II.12 :** *Exemple de spectre d'énergie obtenu sur des nanofils  $Ni_{80}Fe_{20}$ .*

## **Chapitre III :**

**III.1 :** *schéma représentatif des paramètres de maille théorique et expérimental en fonction de x*

**III.2 :** *Les spectres aux rayons X et les indices de Miller pour chaque pic caractéristique.*

**III.3 :** *Les résultats de l'analyse au MEB pour la concentration  $x=0,2$  :*

**III.3.a :** *Les pics caractérisant la présence, le pourcentage d'éléments de l'échantillon  $\text{Cu}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  au MEB.*

**III.3.b :** *La micrographie de l'échantillon du  $\text{Cu}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .*

**III.4 :** *Les résultats de l'analyse au MEB pour la concentration  $x=0,5$*

**III.4.a :** *Les pics caractérisant la présence, le pourcentage d'éléments de l'échantillon du  $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  au MEB.*

**III.4.b :** *La micrographie de l'échantillon du  $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .*

**III.5 :** *Les résultats de l'analyse au MEB pour la concentration  $x=0,8$*

**III.5.a :** *Les pics caractérisant la présence, le pourcentage d'éléments de l'échantillon  $\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$  au MEB.*

**III.5.b :** *La micrographie de l'échantillon du  $\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .*

**III.6 :** *Les résultats de l'analyse au MEB pour la concentration  $x=1$*

**III.6.a :** *Les pics caractérisant la présence, le pourcentage d'éléments de l'échantillon  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  au MEB.*

**III.6.b :** *La micrographie de l'échantillon du  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .*

**III.7 :** *Schéma représentatif des paramètres de maille théorique et expérimental en fonction de  $x$ .*

**III.8 :** *Les résultats de l'affinement Rietveld pour la concentration  $x=0.2$*

**III.8.a :** *les facteurs de qualité de l'affinement Rietveld pour  $x=0.2$  ( $\text{Cu}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ).*

**III.8.b :** *Le paramètre de maille à  $x=0.2$  ( $\text{Cu}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ).*

**III.8.c :** *Position des atomes à  $x=0.2$  ( $\text{Cu}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ).*

**III.9 :** *Les résultats de l'affinement Rietveld pour la concentration  $x=0.5$*

**III.9.a :** *les facteurs de qualité de l'affinement Rietveld pour  $x=0.5$  ( $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ).*

**III.9.b :** *Le paramètre de maille à  $x=0.5$  ( $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ).*

**III.9.c :** *Position des atomes à  $x=0.5$  ( $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ).*

**III.10 :** *Les résultats de l'affinement Rietveld pour la concentration  $x=0.8$*

**III.10.a :** *les facteurs de qualité de l'affinement Rietveld pour  $x=0.8$  ( $\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ).*

**III.10.b** : *Le paramètre de maille à  $x=0.8$  ( $\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ).*

**III.10.c** : *Position des atomes à  $x=0.8$  ( $\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ).*

**III.11** : *Les résultats de l'affinement Rietveld pour la concentration  $x=1$*

**III.11.a** : *les facteurs de qualité de l'affinement Rietveld pour  $x=1$  ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ).*

**III.11.b** : *Le paramètre de maille à  $x=1$  ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ).*

**III.11.c** : *Position des atomes à  $x=1$  ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ).*

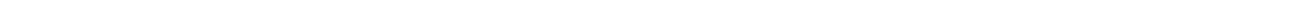
## Table des matières :

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : Bibliographie :</b>	
<b>I.1 Aperçu historique</b> .....	4
<b>I.2 Les matériaux magnétiques</b> .....	5
I.2.1 Rappels sur le magnétisme : .....	5
I.2.2 Le diamagnétisme .....	6
I.2.3 Le paramagnétisme .....	7
I.2.4 Antiferromagnétisme : .....	7
<b>I.3 Un matériau magnétique</b> .....	8
<b>I.4 Les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques</b> .....	9
I.4.1 Ferromagnétisme : .....	9
I.4.2 Ferrimagnétisme : .....	11
I.4.3 Propriétés magnétiques des éléments purs à l'état atomique : .....	12
<b>I.5 Les ferrites spinelles :</b> .....	12
I.5.1 Définition : .....	12
I.5.2 Microstructure des ferrites spinelles : .....	13
<b>I.6 Propriétés magnétiques :</b> .....	14
I.6.1 Aimantation à saturation : .....	14
I.6.2 Ferrites simples : .....	15
I.6.3 Ferrites mixtes : .....	16
I.6.4 Influence de la température : .....	17
I.6.5 Anisotropie magnéto-cristalline : .....	18
<b>I.7 Utilisation des ferrites :</b> .....	19
<b>Chapitre II : Partie expérimentale</b>	
<b>I. Elaboration :</b> .....	22
I.1.1 L'élaboration des échantillons de ferrite $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....	22
I.1.2 L'élaboration des poudres : .....	23
I.1.2.1 La synthèse d'une poudre magnétique : .....	23
I.1.3 La mise en forme (compactage) : .....	26

<b>II. Caractérisation</b> .....	27
<b>II.2.1 Analyse par diffraction des rayons X</b> .....	27
<b>II.2.1.1 Rappel sur la diffraction des rayons X par les cristaux</b> .....	27
<b>II.2.2 Microscopie électronique à balayage :</b> .....	29
<b>II.2.2.1 Principe :</b> .....	29
<b>II.2.2.2 Energy Dispersive Spectroscopy (EDS):</b> .....	30
<b>II.2.3 Les techniques permettant l'identification de la structure et le calcul du paramètre de maille :</b> .....	31
<b>II.2.3.1 Logiciel « High score plus » :</b> .....	32
<b>II.2.3.2 Les étapes de fonctionnement :</b> .....	32
<b>II.2.4 Présentation de la méthode de Rietveld:</b> .....	35
<b>II.2.4.1 La modélisation des raies de diffraction :</b> .....	35
<b>II.2.4.2 L'affinement de structure par la méthode de Rietveld :</b> .....	35
<b>II.2.4.3 Les facteurs d'accords utilisés dans les méthodes d'affinement :</b> .....	37
<b>II.2.5 Démarrer l'affinement Rietveld :</b> .....	37
<b>Chapitre III : Résultats et Interprétation :</b> .....	40
- <b>La détermination du paramètre de maille <math>a_{exp}</math> par le logiciel de HighScore Plus</b> .....	40
- <b>L'analyse au Microscope Electronique à Balayage (MEB) et DRX.</b> .....	41
- <b>La distribution des atomes.</b> .....	47
- <b>Les résultats de l'affinement Rietveld :</b> .....	47
1) <b>Paramètre de maille.</b> .....	47
2) <b>Les positions des atomes.</b> .....	48
<b>Conclusion :</b> .....	59

**Références bibliographie:**

# **Introduction générale**



# Introduction générale

---

Il existe trois familles de céramiques regroupées sous la dénomination « ferrites », dont les propriétés magnétiques varient avec la structure cristalline. Toutes trois sont issues de combinaisons d'oxydes de fer et d'autres éléments (métalliques ou terres rares).

On distingue ainsi les ferrites hexagonaux (ou hexaferrites), plus communément appelés ferrites durs. Les plus courants sont les ferrites de baryum ( $\text{BaO}$ ,  $6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et de strontium ( $\text{SrO}$ ,  $6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Elles sont souvent utilisées pour fabriquer des aimants permanents, en raison de leur fort champ coercitif (induit par leur structure anisotrope) et de leur faible coût de fabrication ( $H_c \approx 350\text{-}450 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ ,  $J_s \approx 0.4 \text{ T}$ ).

La deuxième famille de ferrites est constituée des ferrites de structure grenat, la même structure cubique que le grenat  $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ . Le plus connu est le grenat d'yttrium (YIG). Leur principale application se situe dans le domaine des hyperfréquences.

Possédant la même structure cubique à faces centrées que le spinelle ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) utilisée en joaillerie, les ferrites de structure spinelle ont pu, tout comme les ferrites durs dans le domaine des aimants, conquérir le marché des noyaux utilisés dans les inductances travaillant à moyennes et hautes fréquences. Les principales raisons de ce quasi-monopole sont :

- les propriétés magnétiques douces et la forte résistivité des ferrites associées à de faibles pertes.
- la variété des caractéristiques (perméabilité, fréquence) par le choix de la composition ( $\text{MnZn}$  et  $\text{ZnNi}$  pour la plupart) et du procédé de fabrication.
- la variété des formes due au mode d'élaboration (métallurgie des poudres)
- leur faible coût

L'objectif principal visé par notre travail consiste à :

- l'élaboration des ferrites spinelles de nuances  $\text{Zn}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  en faisant varier le paramètre « x », et en utilisant la technique du double frittage « Double Sintering Céramique Technique » qui est une technique assez utilisée pour l'élaboration des ferrites. L'élaboration de nos poudres a été effectuée au laboratoire de la faculté des sciences des matériaux de l'Université de Sidi Bel Abbès.
- Une caractérisation de nos échantillons a été effectuée au laboratoire LSGM de la faculté génie mécanique et génie des procédés à l'USTHB.

L'étude comporte trois chapitres :

Le premier chapitre retrace une étude bibliographique, commençant par un passage historique sur les différentes étapes du développement, et de la progression de l'utilisation des matériaux

# Introduction générale

---

magnétiques dans la vie des hommes, suivi d'un rappel de certaines bases du magnétisme, en s'attardant plus longuement sur le ferromagnétisme et le ferrimagnétisme.

Les ferrites spinelles sont un groupe très large d'oxydes qui possèdent la structure du spinelle naturelle  $MgAl_2O_4$ , afin de comprendre ses propriétés, une connaissance des propriétés structurales du système spinel est utile. A ce titre nous décrivons dans ce chapitre la structure spinelle, nous précisons la répartition des cations dans les sites tétraédriques (notés A) et octaédriques (notés B) de cette structure pour quelques oxydes spinelles.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons le mode d'élaboration des ferrites spinelles - préparation des poudres, broyage, compactage et frittage, ainsi que les techniques de caractérisation structurale utilisées lors de ce travail.

La caractérisation est effectuée sur les échantillons élaborés sous forme de poudre :

- La morphologie extérieure des échantillons sera analysée en utilisant un microscope électronique à balayage.
- La détermination des différentes phases des échantillons sera effectuée avec le diffractomètre de rayon X, et le logiciel d'analyse des diffractogrammes le « HighScore plus ».
- Une modélisation du diffractogramme par affinement Rietveld.

Dans le dernier chapitre nous présenterons les résultats des différentes mesures et caractérisations, ainsi que leur interprétation, en mettant en avant l'influence des différentes concentrations du cuivre et de zinc sur les propriétés structurales des composites.

Enfin, ce travail sera clôturé par une conclusion générale.

# **Chapitre I : Bibliographie**

# Chapitre I : Bibliographie

---

## I.1 Aperçu historique [1]

Le magnétisme a interpellé l'homme depuis des millénaires, déjà en Égypte ou en Chine, puis en Grèce au 1er millénaire avant JC, mais il a vraiment fallu attendre la fin du XIXe siècle et l'arrivée de l'électricité pour que le magnétisme et ses applications se développent considérablement. L'avènement du Génie électrique, il y a plus d'un siècle s'est accompagné dès le commencement, du développement des « noyaux magnétiques » tout à la fois concentrateur et amplificateur de champ magnétique, rapidement feuilletés pour plus d'efficacité et moins d'échauffement.

Ces « noyaux » se sont vite retrouvés :

- alliés au silicium pour réduire encore les « pertes fer » ;
- alliés au cobalt pour accroître encore l'induction, le couple, la tension électrique de sortie.
- alliés au nickel pour réduire significativement les anisotropies magnétiques internes et obtenir ainsi des alliages beaucoup plus doux.

La première moitié du XXe siècle verra ainsi naître les grandes familles de matériaux magnétiques doux cristallins tandis que la deuxième partie du siècle verra des améliorations majeures de ces matériaux :

- grâce aux progrès d'élaboration et de propreté interne du métal.
- grâce aux optimisations métallurgiques de microstructure.
- grâce aux optimisations des caractéristiques d'emploi vis-à-vis des besoins applicatifs mieux compris.

Outre le cas majeur des aciers FeSi à grains orientés (fin des années quarante) pour transformateur de distribution, ces différentes familles de matériaux polycristallins (Fe pur, FeSi-Al, Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Co, aciers spéciaux...) voient leurs perfectionnement et diversification augmentées suite à la fois de la demande, de l'exigence de la qualité des industriels consommateurs du génie électrique, et de l'émergence d'autres grandes familles de matériaux magnétiques doux. Cette première vague de matériaux magnétiques doux s'est adaptée par nécessité aux évolutions des besoins applicatifs :

- efficacité énergétique.
- recyclage.
- taux de distorsion harmonique.
- évacuation de la chaleur aux dépens de pertes minimisées.
- alimentation par des ondes de courant "hachées".
- extrême concurrence sur les prix sur les marchés depuis les années quatre-vingt.
- besoins complémentaires de plus en plus pressant de protection aux sollicitations ou agressions extérieures telles que tenue à la corrosion, résistance mécanique, tenue thermomagnétique au vieillissement.

# Chapitre I : Bibliographie

---

Accompagnés par l'activité de normalisation, les matériaux magnétiques cristallins ont évolué tout au long du dernier siècle, parfois significativement:

- conduisant à des perfectionnements continus dans un leitmotiv permanent de recherche de solution-matériau toujours plus économique.
- amenant à des innovations pour s'adapter aux nouveaux besoins applicatifs dans un contexte d'utilisation d'outils de modélisation électromagnétique maintenant mature.
- poussant les dimensionnements en matériau au plus juste en taille et masse, les faisant fonctionner encore plus qu'avant en limite de zones critiques de fonctionnement (régime fréquentiel, température, approche à saturation, fonctionnement sous contrainte).

Dans la deuxième moitié du XXe siècle, d'autres grandes familles de matériaux magnétiques doux émergent de façon concurrente aux "types cristallins":

- les **ferrites doux** dans les années cinquante trouvant très vite leur place dans les applications de masse et de niche aux moyennes et hautes fréquences ;
- les **amorphes magnétiques** dans les années soixante-dix se faisant difficilement une place entre "cristallins" et ferrites dans les transformateurs d'énergie basse fréquence ou dans certains composants magnétiques passifs, certains capteurs ;
- enfin, les **alliages nanocristallins** – principalement FeCu-NbSiB – en fin des années quatre-vingt qui se placent assez rapidement depuis la fin des années quatre-vingt-dix dans les transformateurs et inductances spéciaux (disjoncteurs différentiels, selfs de mode commun, antiparasitage, filtrage, coupleur CPL, transpondeur, etc...).

## I.2 Les matériaux magnétiques

### I.2.1 Rappels sur le magnétisme

Définitions [8]

Lorsqu'on applique un champ magnétique  $H$  à un matériau, celui-ci répond par une variation de son aimantation  $M$ . Celle-ci est reliée à la polarisation  $J$  par la relation :

L'induction dans le matériau est localement définie par :

$$\vec{B}(H) = \vec{J}(H) + \mu_0 \vec{H} \quad (I.1)$$

On peut alors définir la perméabilité  $\mu$  et la susceptibilité magnétique  $\chi_m$  :

$$\vec{B} = \mu \vec{H} = \mu_0 \mu_r \vec{H} \quad \text{et} \quad \vec{J} = \chi_m \mu_0 \vec{H} \quad (I.2)$$

# Chapitre I : Bibliographie

## I.2.2 Le diamagnétisme [8] [9]

La plupart des atomes appartenant à une colonne du tableau de Mendeleïev supérieure à 10 ne possèdent pas de moment magnétique permanent (à l'exception de O, Al et Sn), en particulier parce que leur couche 3d, pour ceux qui en possède une, est complète (figure I.1). La plupart des molécules gazeuses poly-atomiques sont aussi dénuées de moment magnétique en raison de leur symétrie.

Leur aimantation, opposée au champ, conduit à une susceptibilité négative faible :

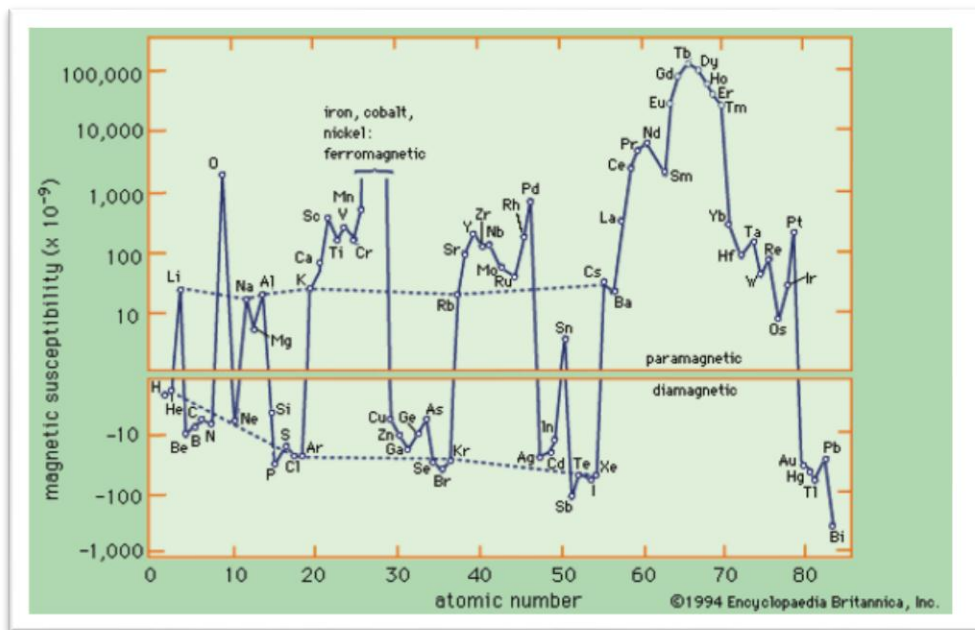


Figure I.1 : Susceptibilité des corps simples.

Le diamagnétisme caractérise les substances qui ne comportent que des atomes non magnétiques : leur aimantation, induite par le champ, est très faible et opposée à ce dernier. La susceptibilité, pratiquement indépendante du champ et de la température, est négative et habituellement de l'ordre de  $10^{-5}$  [9].

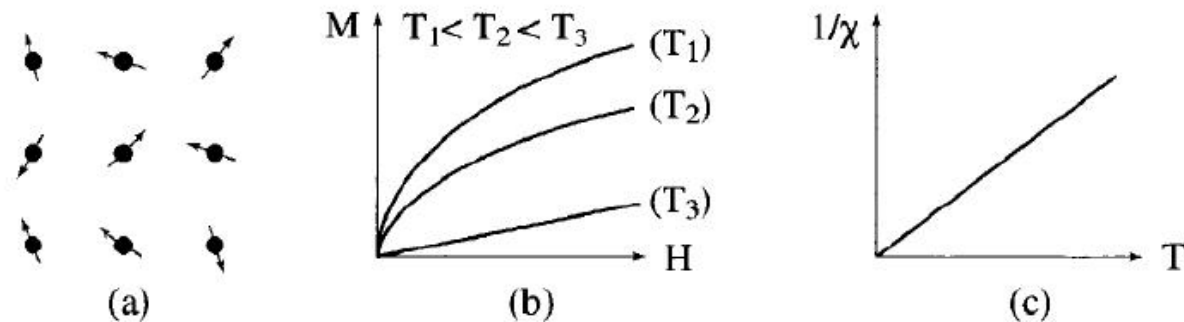
Ce magnétisme trouve son origine dans la modification du mouvement orbital des électrons sous l'effet du champ appliqué. Selon la loi de Lenz, les courants induits donnent naissance à un flux d'induction opposé à la variation du champ appliqué. Ce magnétisme existe également dans les substances possédant des atomes magnétiques, mais il est si faible qu'il est alors totalement masqué par la contribution des atomes magnétiques. Un très fort diamagnétisme existe enfin dans les substances supraconductrices, avec une susceptibilité égale à  $(-1)$ .

# Chapitre I : Bibliographie

## I.2.3 Le paramagnétisme

A température ambiante, les corps paramagnétiques ont une susceptibilité faible mais positive. Les différentes études de la susceptibilité de ces corps en fonction de la température ont permis de découvrir l'origine du comportement de ces matériaux [9].

Dans un grand nombre de cas, le magnétisme des substances paramagnétiques provient des moments magnétiques permanents portés par tout ou partie des atomes.



**Figure I.2 :** *Paramagnétisme des atomes libres*

Ces moments n'interagissent pratiquement pas entre eux et peuvent s'orienter librement dans n'importe quelle direction, on parle alors de paramagnétisme des atomes libres (**Figure I.2.a**).

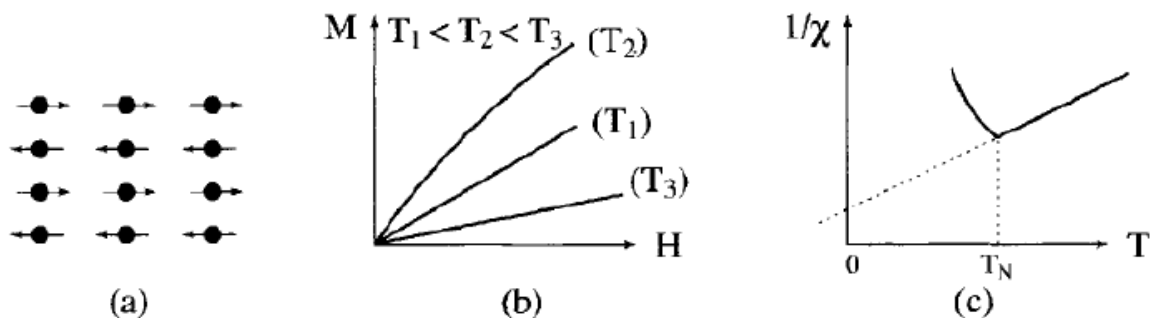
Sous l'action d'un champ magnétique, la valeur moyenne de l'orientation des moments est modifiée et une aimantation induite parallèle au champ apparaît. Cette aimantation est d'autant plus faible que la température est élevée, c'est-à-dire que l'agitation thermique est importante (**Figure I.2.b**). Au fur et à mesure que la température augmente les variations de l'aimantation en fonction du champ deviennent de plus en plus linéaires. La susceptibilité initiale, positive, est infinie au zéro absolu et décroît lorsque la température augmente. Elle est généralement de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-5}$  à la température ambiante. Dans le cas idéal, l'inverse de la susceptibilité initiale varie proportionnellement à la température : c'est la loi de Curie (**Figure I.2.c**).

## I.2.4 Antiferromagnétisme [9]

L'antiferromagnétisme est un magnétisme faible similaire au paramagnétisme dans le sens où la susceptibilité est faible et positive. Cependant la variation thermique est l'inverse de la susceptibilité, mesurée sur une substance poly-cristalline, présente un minimum à la température dite température de Néel et notée  $T_N$  (**Figure I.3.c**). Ce maximum de susceptibilité a pour origine l'apparition, en-dessous de  $T_N$ , d'un arrangement antiparallèle des moments magnétiques présents dans la substance qui se divisent, dans les cas les plus simples, en deux sous-réseaux d'aimantations

# Chapitre I : Bibliographie

égales et opposées de sorte qu'en l'absence de champ, l'aimantation totale est nulle (**Figure I.3.a**). Cet arrangement antiparallèle des moments individuels est la conséquence d'interactions entre atomes voisins (appelées interactions d'échange négatives). Celles-ci s'opposent à l'action du champ appliqué qui tendrait à rendre les moments parallèles. Quand la température décroît en dessous de  $T_N$ , la susceptibilité diminue car l'agitation thermique qui s'oppose à l'ordre antiferromagnétique des moments diminue. A haute température, l'agitation thermique prend le dessus et l'on retrouve une variation thermique de la susceptibilité similaire à celle d'un paramagnétique (**Figure I.3.b et c**).



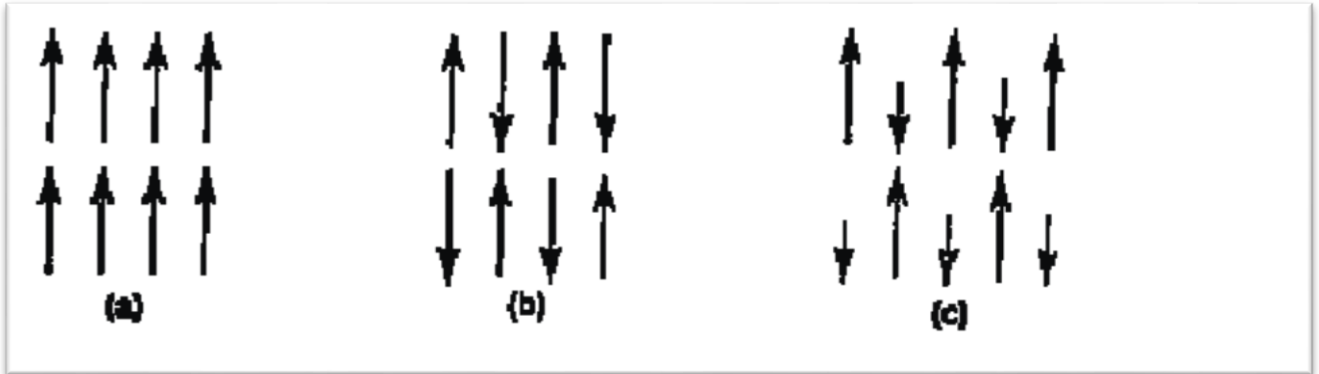
**Figure I.3:** Antiferromagnétisme : (a) réseau de spins ; (b)  $M(H)$  ; (c)  $x \sim 1(T)$ .

## I.3 Un matériau magnétique [10]

Le magnétisme de la matière est source de propriétés variées qui sont à la base des utilisations diverses des matériaux magnétiques. Les propriétés intrinsèques d'un matériau sont la température d'ordre magnétique (température de Curie dans les corps ferromagnétiques), l'aimantation spontanée et l'anisotropie magnétique. Pour la grande majorité des applications, la température d'ordre doit être supérieure à la température ambiante, ce qui implique que les matériaux concernés sont à base des éléments de transition Fe, Co, Ni et éventuellement Mn. La recherche, par ailleurs, d'une forte aimantation spontanée tend à privilégier les matériaux à base de Fe ou Co. Une autre propriété essentielle est la coercitivité. Le champ coercitif représente l'intensité du champ magnétique appliquée dans une direction antiparallèle à l'aimantation et requis pour renverser celle-ci. La coercitivité est liée à l'anisotropie magnétique ; elle peut être forte dans les alliages ou les composés qui associent aux éléments de transition des éléments de terres rares (Nd). Par ailleurs, la coercitivité est une propriété de nature extrinsèque qui dépend de façon critique de la microstructure ou de la nanostructure du matériau.

# Chapitre I : Bibliographie

Les applications des matériaux magnétiques se répartissent pour l'essentiel dans trois grands domaines: les différents cas de ferro, antiferromagnétisme et ferrimagnétisme sont illustrés par la figure I.4.

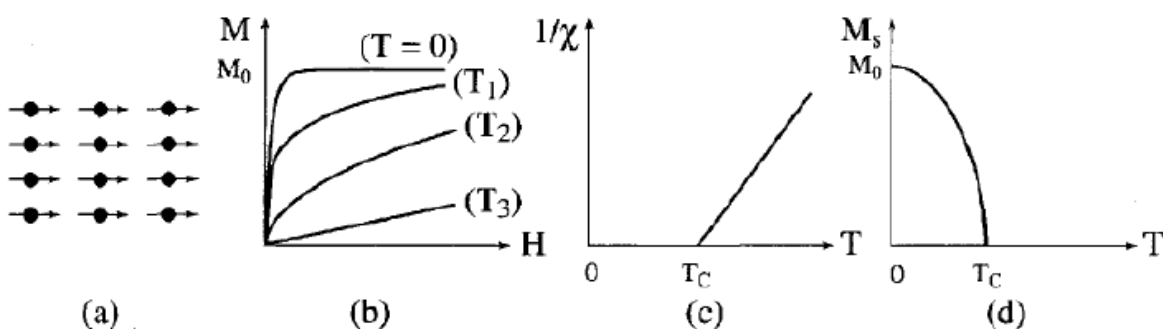


**Figure I.4:** Répartition des moments magnétiques élémentaire dans des matériaux, (a) ferromagnétiques, (b) antiferromagnétiques, (c) ferrimagnétiques.

## I.4 Les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques

### I.4.1 Ferromagnétisme [9]

Des interactions dites d'échange positives favorisent, dans une substance ferromagnétique, le parallélisme des moments magnétiques d'atomes voisins (**Figure I.5.a**). Tout se passe alors comme si un champ magnétique, appelé champ moléculaire, alignait les moments (ce champ fictif sera utile pour décrire le ferromagnétisme, mais en réalité ce n'est pas un vrai champ magnétique). Comme pour l'antiferromagnétisme, à haute température l'agitation thermique conduit à une susceptibilité similaire à celle d'un paramagnétique : c'est la loi de Curie-Weiss schématisée sur la (**Figure I.5.c**).



**Figure I.5:** ferromagnétisme

(a) Réseau de spins- (b) Variation sous champ de l'aimantation ( $T_j < T_c < T_2 < T_3$ ) (c) Variation thermique de  $1/\chi$  - (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée

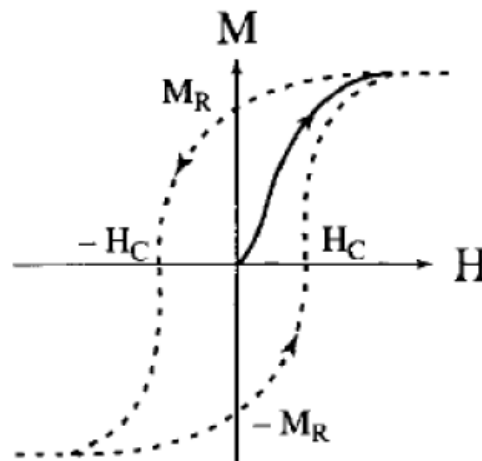
Cependant, en raison des interactions magnétiques, la susceptibilité - au lieu de devenir infinie à 0K comme dans un paramagnétique - devient infinie à une température caractéristique, appelée température de Curie  $T_c$ . En dessous de cette température, les interactions dominent l'agitation

# Chapitre I : Bibliographie

---

thermique et une aimantation spontanée ( $M_s$ ) apparaît en l'absence de champ appliqué, aimantation qui atteint à température nulle sa valeur maximale,  $M_0$ , correspondant au parallélisme de tous les moments individuels (**Figures : I.5.b et I.5.d**).

Malgré l'existence d'une aimantation spontanée en dessous de  $T_C$ , un morceau de matériau ferromagnétique n'est pas toujours spontanément aimanté : son moment magnétique peut être nul, on dit alors que le matériau est désaimanté. Ceci résulte du fait que l'intérieur du matériau est divisé en domaines magnétiques, appelés domaines de Weiss; chaque domaine, qui comporte un grand nombre d'atomes, est spontanément aimanté. D'un domaine à l'autre la direction des moments, c'est-à-dire d'aimantation spontanée locale, varie de sorte que le moment magnétique total de l'échantillon est nul. Cependant en appliquant un champ, on modifie la répartition des domaines et il en résulte la variation de l'aimantation représentée en trait plein sur la (**Figure I.6**) et appelée courbe de première aimantation : ainsi, au niveau macroscopique, un ferromagnétique est une substance qui acquiert généralement une forte aimantation sous l'action d'un champ.



**Figure I.6:** *Courbe d'aimantation d'un matériel :  
Non aimanté ou courbe de première aimantation (trait continu)  
Cycle d'hystérésis (trait discontinu).*

Sous des champs magnétiques suffisamment élevés, l'aimantation tend à se saturer. Les lois d'approche à la saturation dont il est en principe possible de déduire l'aimantation spontanée si l'on fait ensuite varier continuellement le champ appliqué entre deux valeurs extrêmes,  $\pm H_0$  la variation de l'aimantation n'est plus réversible et décrit un cycle d'hystérésis. Outre une forte aimantation, la courbe de première aimantation ainsi que le cycle d'hystérésis comptent donner parmi les propriétés essentielles des substances ferromagnétiques. La plupart des applications technologiques sont basées sur l'existence de ce cycle.

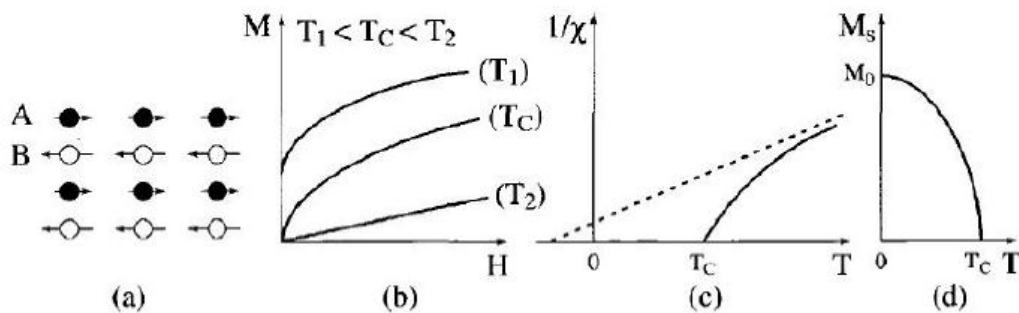
# Chapitre I : Bibliographie

## I.4.2 Ferrimagnétisme [9], [12]

Le ferrimagnétisme est une propriété magnétique de certains corps solides. Dans un matériau ferrimagnétique, les moments magnétiques sont antiparallèles mais d'amplitude différente. Il en résulte une aimantation spontanée du matériau. Il se distingue donc à la fois de

l'antiferromagnétisme, pour lequel le moment magnétique résultant est nul et du ferromagnétisme pour lequel l'aimantation spontanée résulte au niveau microscopique d'un arrangement parallèle des moments magnétiques, comme montrer sur la Figure I.7.a [12].

Le nom de cette propriété est tiré de celle des ferrites. Son explication théorique nécessite la prise en compte de l'interaction d'échange entre moments magnétiques voisins. Il n'y a alors plus compensation exacte de l'aimantation des deux sous-réseaux. Il en résulte, en dessous de la température d'ordre  $T_C$ , une aimantation spontanée de sorte que, comme le montrent les Figures I.7.b et I.7.d, les propriétés macroscopiques d'un ferrimagnétique dans cette gamme de températures peuvent présenter une ressemblance frappante avec celles d'un ferromagnétique.



**Figure I.7:** Ferrimagnétisme (a) Réseau de spin- (b) Variation sous champ de l'aimantation-

© Variation thermique de  $1/\chi$  – (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée

Notons toutefois que l'aimantation spontanée des substances ferrimagnétiques peut présenter des variations thermiques beaucoup plus tourmentées que celle présentée sur la (Figure I.7.d), avec en particulier la possibilité de s'annuler à une température  $T_{\text{comp}}$  inférieure à  $T_C$ , en raison de la compensation exacte des deux sous-réseaux :  $T_{\text{comp}}$  est alors appelée température de compensation. De même, si à très haute température, l'inverse de la susceptibilité magnétique varie à peu près linéairement avec la température, elle s'écarte notablement de ce comportement linéaire en approchant de la température de Curie.

# Chapitre I : Bibliographie

Par ailleurs, l'asymptote de la courbe  $1/x$  (T) coupe l'axe des abscisses dans la zone des températures négatives ( Figure I.7.c), contrairement au cas des substances ferromagnétiques. De nombreux matériaux qui présentent des structures magnétiques non colinéaires et /ou qui sont constituées de plusieurs types d'atomes magnétiques présentant des moments différents peuvent être classées dans la catégorie des substances ferromagnétiques ou ferrimagnétiques [9]

## I.4.3 Propriétés magnétiques des éléments purs à l'état atomique

Notons que 79 parmi les 103 premiers éléments purs sont porteurs d'un moment magnétique à l'état atomique fondamental, ainsi que la montre le tableau de la (Figure I.8).

H																				He
Li	<b>Be</b>											B	<b>C</b>	N	O	F				Ne
Na	<b>Mg</b>											Al	<b>Si</b>	P	S	Cl				Ar
K	<b>Ca</b>	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	<b>Zn</b>	Ga	<b>Ge</b>	As	Se	Br				Kr
Rb	<b>Sr</b>	Y	Zr	Nb	Mo	<i>Tc</i>	Ru	Rh	<b>Pd</b>	Ag	<b>Cd</b>	In	<b>Sn</b>	Sb	Te	I				Xe
Cs	<b>Ba</b>	La	Hf	Ta	<b>W</b>	Re	Os	Ir	Pt	Au	<b>Hg</b>	Tl	<b>Pb</b>	Bi	Po	At				Rn
Fr	<b>Ra</b>	Ac																		
			Ce	Pr	Nd	<i>Pm</i>	<b>Sm</b>	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	<b>Yb</b>	Lu				
			Th	<i>Pa</i>	U	<i>Np</i>	<i>Pu</i>	<i>Am</i>	<i>Cm</i>	<i>Bk</i>	<i>Cf</i>	<i>Es</i>	<i>Fm</i>	<i>Md</i>	<i>No</i>	<i>Lw</i>				

Figure I.8: Propriétés magnétiques des éléments à l'état atomique.

A l'état atomique fondamental, les seuls éléments non magnétiques (gras encadrés) sont ceux pour lesquels  $J = 0$ . Les atomes radioactifs sont donnés en italique.

## I.5 Les ferrites spinelles :

### I.5.1 Définition :

Les ferrites se classent en trois sous-familles : **les spinelles, les grenats et les ferrites hexagonaux**. On les distingue par leurs structures cristallines différentes : cubique pour les spinelles (de type  $MgAl_2O_4$ ) et les grenats (de type  $Mn_3Al_3Si_3O_{12}$ ), hexagonale pour les ferrites hexagonaux (de type  $BaFe_{12}O_{19}$ ).

Les ferrites spinelles sont des oxydes magnétiques dont le principal constituant est le fer.

Louis Néel fut un des premiers à apporter sa contribution à la compréhension des propriétés magnétiques de ces oxydes [7].

# Chapitre I : Bibliographie

---

Les formules chimiques des ferrites de structure spinelle s'écrivent  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$ . Dans la structure la plus simple, Me représente un cation métallique divalent, le fer se trouvant dans un état trivalent.

Les ferrites les plus intéressants pour les applications sont complexes et Me représente alors une association d'ions divalents ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ...), mais également des combinaisons d'ions monovalents ( $\text{Li}^+$ ), trivalents ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ) voire tétravalents ( $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ) pourvu que leurs rayons ioniques soient compatibles avec le volume des sites interstitiels disponibles (sites tétraédriques A ou octaédriques B) et que l'électro-neutralité soit respectée.

## I.5.2 Microstructure des ferrites spinelles

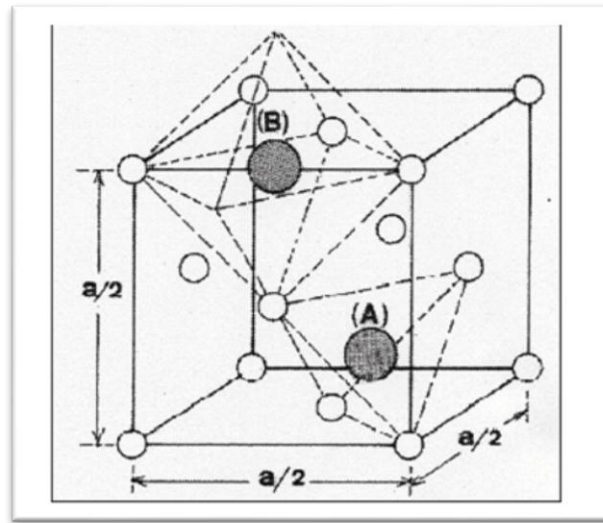
La structure spinelle tire son nom du minéral  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  qui cristallise dans le système cubique. La maille élémentaire du réseau spinelle a une symétrie cubique et contient huit molécules de  $\text{X}^{2+}\text{Y}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$  [7].

Pour visualiser la structure spinelle, il faut tout d'abord imaginer les ions  $\text{O}^{2-}$  formant un réseau compact cubique à faces centrées (un ion à chaque sommet du cube plus un au milieu de chaque face). Deux sortes de sites apparaissent alors : les sites tétraédriques A au quart de la diagonale du cube, entouré de quatre ions  $\text{O}^{2-}$ , et les sites octaédriques B au milieu des arêtes du cube, entouré de six ions  $\text{O}^{2-}$  (figure I-3). Il existe donc, dans cette maille élémentaire 64 sites tétraédriques (A) et 32 octaédriques (B) dont seulement 8 et 16 respectivement sont occupés (**Figures I.7 et I.8**).

Si les 8 ions divalents se trouvent dans les sites tétraédriques et les 16 ions trivalents dans les sites octaédriques, *le spinelle est dit normal*. C'est le cas du minéral  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  [7].

Cependant, il existe des spinelles dans lesquels les 8 ions divalents occupent 8 des 16 sites octaédriques et les 16 ions trivalents se répartissent entre sites octaédriques et sites tétraédriques.

*La spinelle est dit inverse*. C'est toutefois cette dernière configuration qui est la plus répandue dans les ferrites (Figure I.9). En effet, les cations divalents sont plus gros que les cations trivalents. Ils se retrouvent donc préférentiellement dans les sites les plus gros, à savoir les sites octaédriques B. [8]



**Figure I.9:** Localisation des sites tétraédriques (A) et octaédriques (B) dans la structure spinelle.

Pour rendre compte de la structure réelle dans les ferrites, qui peut se situer entre les deux limites que représentent les structures normale et inverse, peut se définir un taux d'inversion  $\delta$  représentatif du taux de cations divalents dans les sites A. La formule de la ferrite s'écrira:



Le tableau suivant présente les configurations de quelques cations :

Ferrite	Configuration		Structure	$\delta$
	Site A	Site B		
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+}$	Inverse	0
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Ni}^{2+} \text{Fe}^{3+}$	Inverse	0
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{3+}$	Normale	1
$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}_{0.2} \text{Mn}^{2+}_{0.8}$	$\text{Fe}^{3+}_{1.8} \text{Mn}^{2+}_{0.2}$	Intermédiaire	0.8

**Tableau I.1 :** Configuration cationiques de quelques ferrites simples.

## I.6 Propriétés magnétiques [8-10]

### I.6.1 Aimantation à saturation

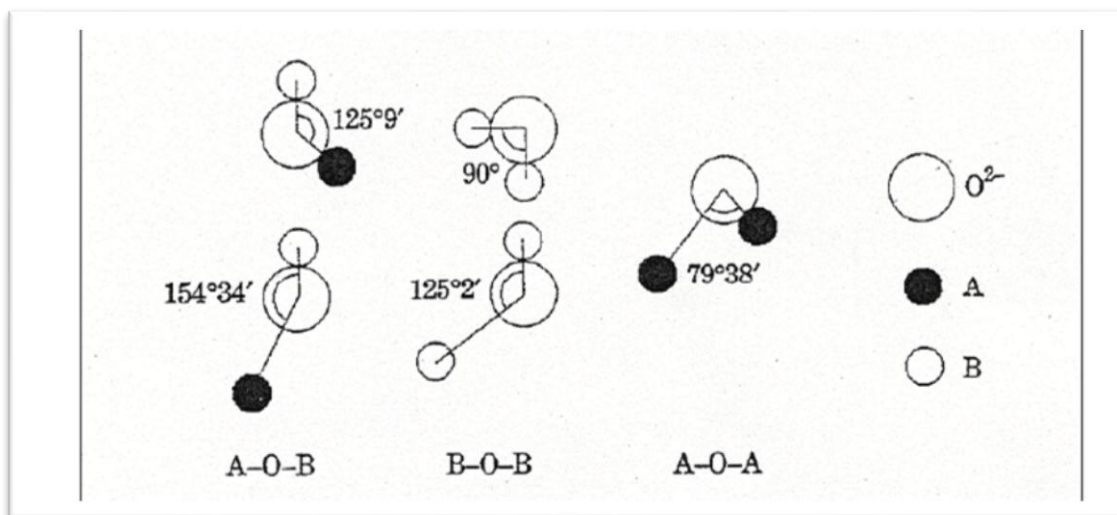
Les ferrites ont longtemps été considérés comme ferromagnétiques. Leurs propriétés magnétiques sont en grande partie semblables : forte susceptibilité (par rapport aux matériaux diamagnétiques ou paramagnétiques), structure en domaines, saturation de l'aimantation, hystérésis, aimantation qui

# Chapitre I : Bibliographie

s'annule à une certaine température. Le ferrimagnétisme en tant que tel n'a été découvert qu'en 1948 lorsque Néel présenta sa théorie.

Il faut en effet considérer, pour appréhender le ferrimagnétisme, les deux sous structures cristallines caractéristiques des ferrites, celle constituée des sites A et celle constituée des sites B. Toutes deux sont séparées par les ions oxygène.

L'interaction d'échange entre les moments des ions dépend de la distance des moments et de leur angle par rapport à l'ion  $O^{2-}$  (Figure I.10). L'interaction en jeu ici est du type superéchange. Elle fait intervenir les électrons périphériques de l'ion  $O^{2-}$  et elle est la plus importante pour un angle de  $180^\circ$  et une distance minimale entre les ions. Dans les ferrites de manganèse-zinc et zinc-nickel, c'est l'interaction entre les sites A et les sites B qui est la plus importante. Le super échange impose que tous les spins d'un même type de site soient alignés et que les spins des deux sites soient opposés.



**Figure I.10:** Distances et angles des différentes paires d'ions dans les ferrites spinels.

## I.6.2 Ferrites simples

L'aimantation globale du matériau sera, selon la théorie de Néel, égale à la différence des aimantations des deux sites octaédrique B et tétraédrique A. L'aimantation de chacun d'eux dépend de l'orientation des spins et de la valeur de l'aimantation de chaque ion en présence, entre autres :

$5\mu_B$  pour  $Fe^{3+}$  et  $Mn^{2+}$ ,  $4\mu_B$  pour  $Fe^{2+}$ ,  $3\mu_B$  pour  $Co^{2+}$ ,  $2\mu_B$  pour  $Ni^{2+}$ ,  $1\mu_B$  pour  $Cu^{2+}$ , 0 pour  $Zn^{2+}$ .

# Chapitre I : Bibliographie

Ferrite	Site A	Site B	$\mu$ (en $\mu_B$ )
<b>MnOFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.8 Mn <sup>2+</sup> , 0.2 Fe <sup>3+</sup> 4↑ 1↑	0.2 Mn <sup>2+</sup> , 1.8 Fe <sup>3+</sup> 1↓ 9↓	5
<b>FeO Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Fe <sup>3+</sup> 5↑	Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> 4↓ 5↓	4
<b>NiO Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Fe <sup>3+</sup> 5↑	Ni <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> 2↓ 5↓	2
<b>ZnO Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Zn <sup>2+</sup> 0↑	Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> 5↑ 5↓	0

**Tableau I-2 :** Orientation des spins dans les ferrites simples.

L'aimantation théorique de ferrites pures décroît pour les métaux de transition de  $5\mu_B$  par maille pour le manganèse à 0 pour le zinc. Les valeurs expérimentales, présentées dans le tableau suivant, valident le modèle de Néel d'une part, mais montrent que la configuration des atomes n'est pas exactement celle qui était prévue [9].

Ferrite	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$\mu_{th.}$ (en $\mu_B$ )	5	4	3	2	1	0
$\mu_{exp.}$ (en $\mu_B$ )	4.6	4.1	3.7	2.3	1.3	0

**Tableau I-3:** Aimantation théoriques et expérimentales des ferrites simples (en magnétons de Bohr).

### I.6.3 Ferrites mixtes

Si l'on considère un mélange de deux cations divalents, la ferrite résultant sera une solution solide des deux ferrites simples. L'aimantation globale sera toujours la différence des aimantations des sous-réseaux, mais il faut tenir compte, pour chaque site, de la présence des différents cations.

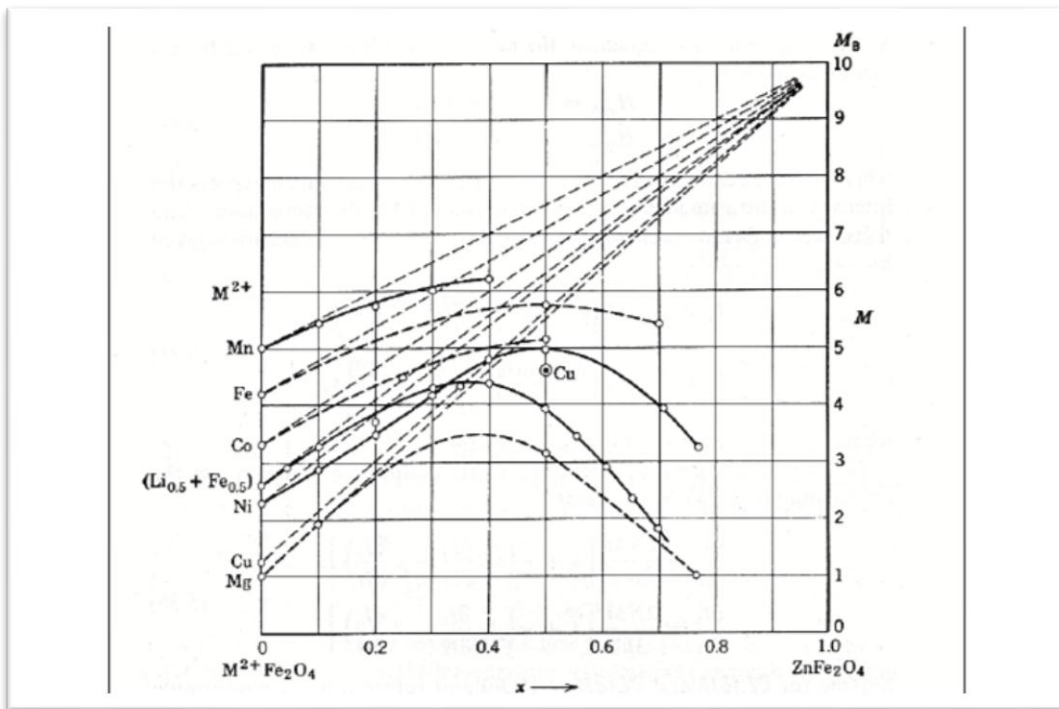
Le cas le plus intéressant consiste à mélanger une ferrite de manganèse ou de nickel avec une ferrite de zinc. Ce dernier possède une aimantation nulle lorsqu'il est pur. Il permet toutefois d'améliorer l'aimantation d'une autre ferrite avec lequel il est mélangé. Avec la ferrite de manganèse par exemple, l'aimantation peut s'écrire :

$$M (1-x) Mn + x Zn = \mu_B (5+5x)$$

Le moment magnétique par maille peut théoriquement croître jusqu'à  $10\mu_B$  lorsque le taux de Zn augmente.

# Chapitre I : Bibliographie

Dans ces ferrites mixtes, les ions  $Zn^{2+}$  sont situés dans les sites A, affaiblissant ainsi le moment total du site. De plus, les ions  $Fe^{3+}$  situés dans les sites B sont désormais parallèles (Ils étaient antiparallèles dans le ferrite de Zn pur) grâce à la forte interaction entre les sites A et B. Cependant, lorsque le taux de zinc augmente encore, les sites A deviennent trop faibles pour continuer à imposer le sens des spins des sites B, et l'aimantation globale chute (**Figure I.11**).

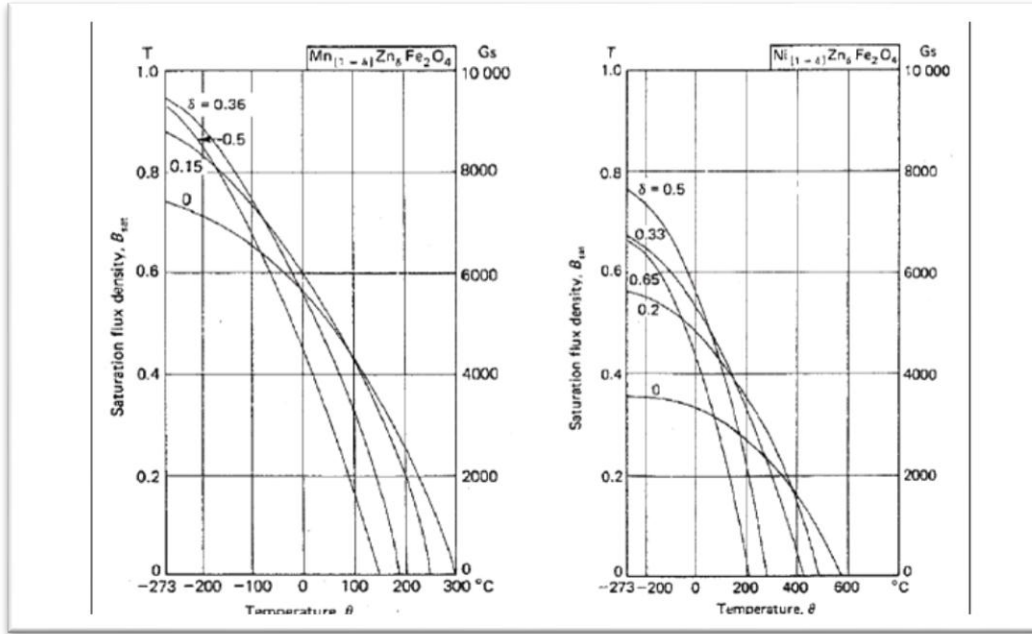


**Figure I.11:** Influence de l'introduction de zinc sur l'aimantation dans différentes ferrites.

## I.6.4 Influence de la température

Les deux sous-réseaux des ferrites peuvent être considérés séparément comme ferromagnétiques. Ils possèdent donc chacun une température de Curie pour laquelle leur aimantation s'annule. L'aimantation de l'ensemble du matériau peut ainsi varier de différentes manières, mais on peut toujours définir une température de Curie, proportionnelle à la racine carrée du produit des températures de Curie des deux sous réseaux.

La Figure I.12 montre l'évolution de l'aimantation de plusieurs ferrites spinelles en fonction de la température. On peut toutefois rencontrer de multiples formes de la courbe thermomagnétique en fonction des caractéristiques des différents sous-réseaux.



**Figure I.12:** Evolution thermique de l'aimantation à saturation de ferrites MnZn et NiZn.

## I.6.5 Anisotropie magnéto-cristalline

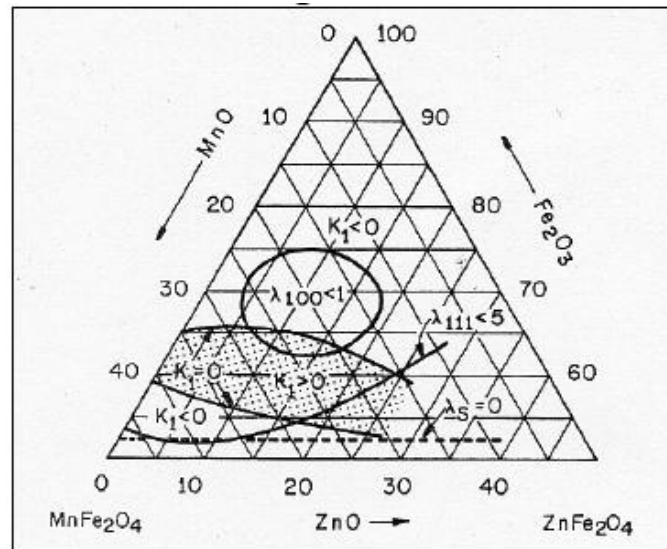
Sans champ extérieur appliqué, l'aimantation dans un matériau est dirigée le long de certains axes préférentiels, appelés directions de facile aimantation. L'anisotropie magnéto-cristalline rend compte de la difficulté qu'un champ appliqué au matériau peut rencontrer pour faire tourner l'aimantation dans le matériau. L'anisotropie ainsi que les directions de facile et difficile aimantation dépendent de la structure cristalline du matériau.

L'énergie associée à l'anisotropie est dépendante des cosinus directeurs de l'aimantation. Considérant une structure cubique, si l'on appelle  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  et  $\alpha_3$  les cosinus des angles entre l'aimantation et les axes  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 010 \rangle$  et  $\langle 001 \rangle$ , l'expression de cette énergie volumique sera :

$$E_a = K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2) + K_2 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2)$$

Les coefficients  $K_1$  et  $K_2$  sont appelés constantes d'anisotropie du premier et du second ordre.

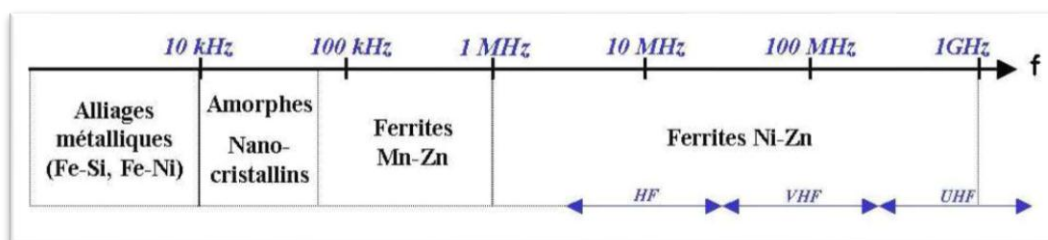
L'influence de  $K_2$  est la plupart du temps négligée devant celle de  $K_1$ . Pour la grande majorité des ferrites spinelles, la valeur de  $K_1$  reste inférieure à 10 kJ/m<sup>3</sup>, sauf en ce qui concerne les ferrites de cobalt, pour lesquels l'anisotropie est uniaxiale. De plus,  $K_1$  est dans la plupart des cas négative, ce qui implique que la direction de facile aimantation soit  $\langle 111 \rangle$ , c'est à dire la diagonale du cube. L'anisotropie est en tous cas extrêmement variable avec la composition. Dans le cas particulier des ferrites de MnZn, il existe certaines compositions pour lesquelles l'anisotropie est quasi-nulle à température ambiante, ce qui permet d'atteindre des perméabilités élevées (ferrites forte perméabilité). La Figure I.13 présente un diagramme ternaire des zones où l'anisotropie change de signe.



**Figure I.13:** Constante d'anisotropie  $K_1$  et coefficient de magnétostriction en fonction de la composition de la ferrite MnZn (%molaire).

## I.7 Utilisation des ferrites

De nombreuses applications dans le domaine des radiofréquences requièrent l'utilisation de matériaux magnétiques. Le choix du matériau est principalement imposé par la gamme de fréquence dans laquelle il est destiné à travailler. Pour des applications en tant que transformateur, le but est d'avoir pour une fréquence donnée la perméabilité magnétique la plus élevée et les pertes les plus faibles possibles. Partant de ce constat, il est possible de présenter de manière simple le matériau magnétique le plus utilisé pour des applications de puissance en fonction de la gamme de fréquence (figure I.14) :



**Figure I.14:** Les différents matériaux magnétiques de puissance utilisés en fonction de la fréquence.

Le caractère isolant des matériaux ferrimagnétiques permet la transmission d'une onde haute fréquence (centimétrique ou millimétrique) dans le matériau. La possibilité de contrôler la propagation de l'onde dans un tel milieu par l'application d'un champ magnétique (statique ou alternatif) a permis la réalisation de plusieurs dispositifs hyperfréquences indispensables à la réalisation de fonctions de traitement du signal (radar, télécommunications par satellites, compatibilité électromagnétique, etc.). Selon la fonction visée, les dispositifs sont réciproques

# Chapitre I : Bibliographie

---

(filtres, déphaseurs pour antennes à balayage, etc.) ou non réciproques (circulateur, isolateur, etc.). Ces derniers constituent la catégorie principale des dispositifs hyperfréquences à ferrites. Ils exploitent le fait que l'onde électromagnétique se propage différemment selon sa polarisation, sa direction et son sens de propagation dans la matière aimantée (anisotropie, non-réciprocité). Ces composants fonctionnent actuellement grâce à des ferrites "massifs" soumises à un champ magnétique statique qui polarise le matériau [11].

# CHAPITRE II

# Chapitre II Etude Expérimentale

## I. Elaboration

Dans ce chapitre nous allons détailler les techniques d'élaboration de nos échantillons, afin d'approcher au mieux les proportions stœchiométrique voulues et la structure spinelle, tout en respectant l'ordre logique et chronologique de la réalisation, ainsi que les techniques expérimentales utilisées afin de caractériser nos échantillons.

Les différentes étapes de cette partie expérimentale concernent:

- ✓ Elaboration de la poudre
- ✓ Le compactage
- ✓ Le frittage.

Les différentes techniques de caractérisation utilisées sont :

- ✓ Un diffractomètre de rayons X, pour déterminer la structure spinelle.
- ✓ Un microscope électronique à balayage pour déterminer la morphologie de nos échantillons.

### I.1.1 L'élaboration des échantillons de ferrite $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Dans notre cas nous avons utilisé les oxydes métalliques suivants :

- ✓ Oxyde de zinc ZnO, MW=81,39.
  - ✓ Oxyde de Fer III ,  $\text{Fe}_2\text{O}_4$ , MW= 159,69
  - ✓ Le carbonate de cuivre (copper carbonate basic)  $\text{CuCO}_3 \text{Cu}(\text{OH})_2$ : MW=221.12.
- Ils sont de pureté analytique et livrés par la société BIOCHEM chemopharma



**Figures II.1:** Les poudres métalliques utilisées dans l'élaboration.

## Chapitre II Etude Expérimentale

### I.1.2 L'élaboration des poudres :

La réalisation d'un échantillon d'un tel matériau repose généralement sur une technique céramique classique (métallurgie des poudres) qui implique trois étapes principales :

- La synthèse d'une poudre magnétique.
- La mise en forme (compactage).
- Le frittage.

#### I.1.2.1 La synthèse d'une poudre magnétique

Il est nécessaire de calculer avec précision la masse à mélanger de nos oxydes afin d'obtenir la qualité requise des produits de base.

Les oxydes sont pesés à l'aide d'une balance à 2 décimales de précision de marque et model OHAUS (scout-se), Figures II.1: .Pour déterminer les quantités de poudre à mélanger nous avons:

$$m = M * n \quad (\text{II.1})$$

- $m$  : la masse ou quantité de poudre à ajouter
- $M$ : la masse molaire de notre produit
- $n$  : le nombre de mole de nos composants

Mais vue les masses molaires très grande, les quantités calculées dans ce cas sont trop volumineuses, Il faudra donc diviser par un dénominateur commun A (20 ou 30 dans notre cas).

On obtient donc :  $m = \frac{M.n}{A}$



**Figures II.2:** La pesée des poudres métalliques à l'aide d'une balance de modèle OHAUS (scout-se)

## Chapitre II Etude Expérimentale

Exemple : A est pris égale à 30.

Pour :  $x=0,2$  On a la formule:  $\text{Cu}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Donc :

- $M_{\text{Cu}} = \frac{221,12 * 0,8}{2 * 30} = 2,9482\text{g}$
- $M_{\text{Zn}} = \frac{81,39 * 0,2}{30} = 0,5426\text{g}$
- $M_{\text{Fe}_2\text{O}_4} = \frac{159,69 * 2}{2 * 30} = 5,323\text{g}$

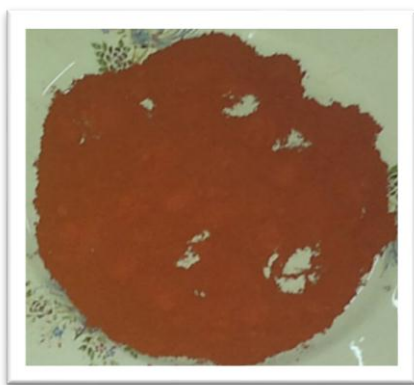
Le tableau suivant illustre les masses en grammes des poudres calculées :

X	$m_{\text{Fe}}(\text{g})$	$M_{\text{Zn}}(\text{g})$	$m_{\text{Cu}}(\text{g})$
0,2	5,323	0,8139	2,9482
0,5	5,323	1,3565	1,8426
0,8	5,323	2,1704	0,7370
1	5,323	2,7130	0

**Tableau II.1 :** Les masses en grammes des poudres d'oxydes métalliques calculées.

Les différents produits sont ensuite mélangés et broyés en présence d'acétone pendant une durée dépendante de l'homogénéité recherchée du mélange (**Figures II.3 et II.4**)

Le mélange est ensuite exposé à une source de chaleur pour l'évaporation de l'acétone.



**Figure II.3:** Le mélange des poudres des oxydes métalliques après l'exposition à la source de chaleur.



**Figure II.4:** Les 3 poudres des oxydes métalliques dans un récipient en céramique.

## Chapitre II Etude Expérimentale

---

### I.1.4 La mise en forme (compactage) :

Après l'étape de synthèse nous procédons au pastillage de nos poudres dans un moule en acier à la forme cylindrique (**Figure II.5**), creux d'environ 15mm de diamètre, avec un piston et un contre piston. Sans l'utilisation de lubrifiant pour éviter toute contamination, ce qui nous permis d'avoir une matière solide et compacte.

L'opération de compactage de la poudre peut être assurée à l'aide d'un cric hydraulique, appliquant une pression uniaxiale, à température ambiante, de trois tonnes.



**Figure II.5.a**



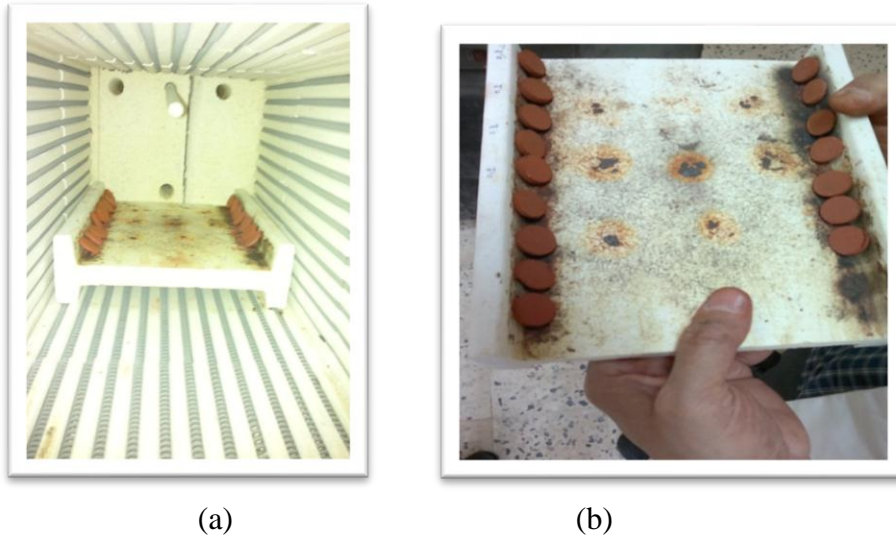
**Figure II.5.b**

**Figure II.5 :** Moules de pastillage de la poudre broyée.

Les pastilles obtenues (à différentes concentrations) sont placées dans un four et dans un ordre bien connu (**Figure II.6**), chauffées à hautes températures (frittées) afin de les densifier au maximum, par réduction de la porosité inter granulaire. La température de frittage est habituellement (selon la bibliographie) inférieure de quelques dizaines de degrés à celle de fusion du composé.

Dans notre cas nous avons utilisé un four électrique de marque « K.H.UPPERT\_AK101 » fabriqué aux U.S.A. Il fonctionne avec une tension de 220 Volts et à une puissance de 9 KW, il peut atteindre une température de 1100°C.

La température de pré-frittage utilisée dans notre cas est de 1100°C pour une durée de 12h, les pastilles sont ensuite frittées avec la même température mais cette fois-ci pour une durée de 24h.



**Figure II.6 :** *Les pastilles placées dans un ordre connu au four.*

A la fin du frittage nous obtenons des pastilles compactes et solides, légèrement diminuées de volume que nous faisons passer au broyage à l'aide d'un mortier en céramique, afin d'obtenir à nouveau des poudres bien homogène.

Nous remarquons que la couleur des poudres (pastilles) est noire sauf pour la poudre à  $x=1$  ( $ZnFe_2O_4$ ), où c'est de couleur cuivre.

# Chapitre II Etude Expérimentale

## II.2 Caractérisation :

### II.2.1 Analyse par diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X, par les poudres cristallines, est une méthode indispensable pour contrôler la structure cristallographique d'un composé. Elle permet aussi de détecter des impuretés éventuelles (par exemple des oxydes métalliques) présentes dans la poudre.

L'analyse X de nos poudres a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre (**panalyticalX'PertPRO**) (**Figure II.9**), qui permet un enregistrement simultané de raies de diffraction sur 4096 canaux représentant 120° en 2θ (radiation Cu Kα<sub>1</sub>, λ = 0.15406 nm).

Ces enregistrements, ainsi que le calcul et l'affinement des paramètres ont été réalisés au laboratoire des sciences et génie des matériaux (LSGM) de l'USTHB.



**Figure II.7:** Diffractomètre (*panalyticalX'Pert PRO*)  
Laboratoire LSGM, USTHB

#### II.2.1.1 Rappel sur la diffraction des rayons X par les cristaux [3]

##### a) Conditions de diffraction. Loi de Bragg :

La diffraction des rayons X est une méthode utilisée pour identifier la nature et la structure des matériaux cristallisés elle permet également de confirmer l'état amorphe des matériaux non cristallins. Pour les matériaux présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c-à-d un arrangement ordonné et périodique des atomes qui les constituent. Dans ces matériaux les atomes s'organisent en plans réticulaires qui sont désignés par des indices (*hkl*) appelés **indice de Miller**.

Pour trouver les indices on prend les inverses des points où le plan coupe les axes a, b et c. Les trois plus petits entiers d'un même rapport définissent les indices du plan. [15]

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatiques (de longueur d'onde λ) tombe sur un matériau métallique, une partie du faisceau est diffusée par les atomes du cristal, c'est-à-dire réémise sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde. Pour que l'intensité du rayonnement X réémis soit observable, il faut que les rayonnements diffusés par les différents atomes du cristal soient en phase et forment ainsi un faisceau diffracté. Cette condition de diffraction est illustrée sur la **figure II.7** et connue sous le nom de *loi de Bragg* qui s'exprime sous la forme:

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad (\text{II.2})$$

## Chapitre II Etude Expérimentale

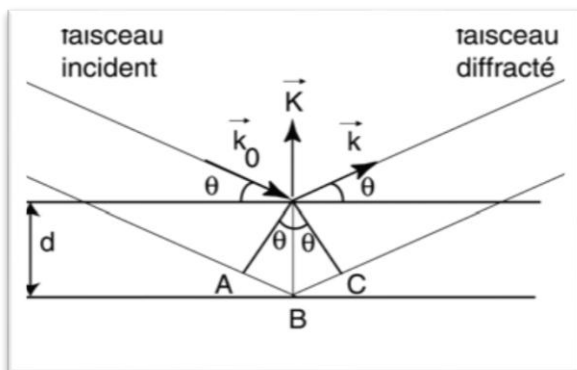
Avec :

$d$  : distance entre deux plans réticulaires consécutifs,

$\theta$  : Angle des rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire,

$n$  : nombre entier appelé *ordre de la réflexion*.

Cette loi montre que, pour un matériau donné et un faisceau de rayons X monochromatiques, il n'y aura diffraction des rayons X que pour des angles d'incidence  $\theta$  bien déterminés. Ces angles sont en relation avec les distances entre les plans réticulaires produisant les réflexions.

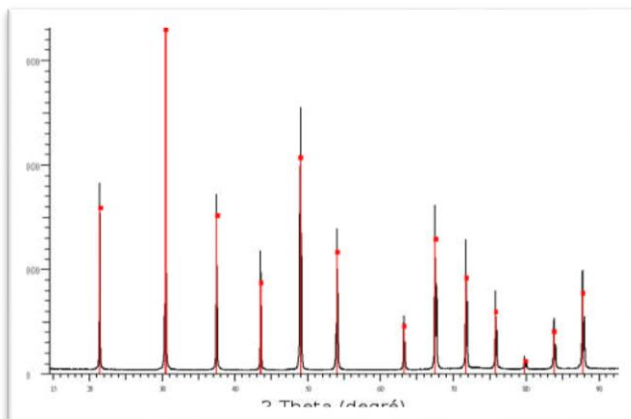


**Figure II.8** : Schéma de la diffraction de plans orientés à  $\theta$  par rapport au faisceau incident.[2]

### b) Principe de base de mesure [4]

L'échantillon est une poudre homogène isotrope ou bien un solide composé de minuscules cristaux soudés entre eux. La source de rayons X est un tube sous vide (tube de Coolidge) muni d'un dispositif permettant de ne sélectionner qu'une seule longueur d'onde (filtre, monochromateur) qui servira aux mesures.

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X et observer leur intensité diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, leur intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de «diffraction». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$  (deux-thêta) du faisceau ; la courbe obtenue est appelée «diffractogramme » (**figure II.9**).



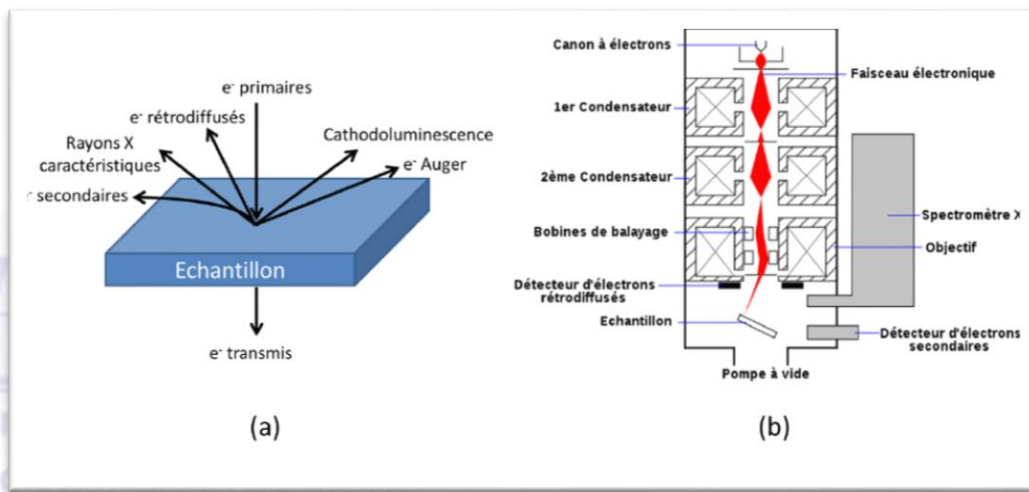
**Figure II.9** diffractogramme X : mesure de l'intensité en fonction de l'angle  $2\theta$  de déviation [4].

## Chapitre II Etude Expérimentale

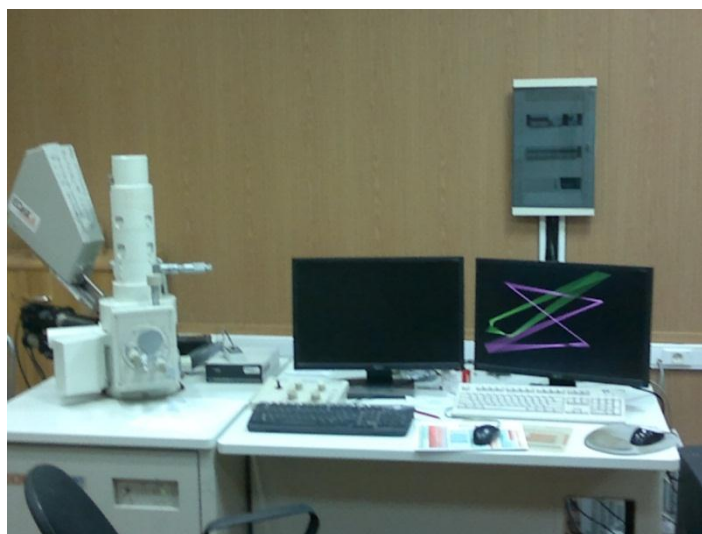
### II.2.2 Microscopie électronique à balayage (figure II.11) :

#### II.2.2.1 Principe : [6]

Lorsqu'un faisceau d'électrons accélérés à une tension de quelques kilovolts rencontre un objet massif, leur interaction avec la matière produit divers types de rayonnements (**Figure II.10.a**), exploitables pour l'étude de la topographie et de la composition de la surface de l'objet. Un microscope électronique à balayage (MEB, **Figure II.10.b**) se compose d'un canon à électrons dont le faisceau électronique traverse tout un système de condensateurs permettant la focalisation de celui-ci. Ce faisceau d'électrons balaye en X et Y, grâce au système de bobines de balayage, un rectangle de la surface de l'échantillon.



**Figure II.10 [6]** : (a) : Interactions entre un faisceau d'électrons incidents et la surface d'un échantillon, (b) : Schéma de principe d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB).



**Figure II.11** : Le microscope Electronique à Balayage au laboratoire de LSGM, GMGP, USTHB

## Chapitre II Etude Expérimentale

---

Après interaction avec la matière, l'image souhaitée est obtenue à l'aide de divers détecteurs permettant de collecter :

- Soit le signal des électrons rétrodiffusés, qui proviennent d'interactions élastiques avec l'échantillon; son intensité croît avec le numéro atomique des éléments contenus dans l'échantillon.
- Soit le signal des électrons secondaires, réémis par les atomes de l'échantillon à l'issue de chocs inélastiques ; son intensité est surtout fonction de l'orientation locale de la surface de l'échantillon.
- Soit le signal des rayons X, dont l'énergie est caractéristique de la nature des éléments présents dans l'échantillon ; l'acquisition de ce signal nécessite un comptage de longue durée du spectre d'énergie des rayons X réémis.
- L'énergie des électrons Auger est également caractéristique des éléments chimiques présents à l'extrême surface de l'échantillon, et en permet un dosage précis ; ce dosage est généralement effectué dans un spectromètre spécialement conçu.

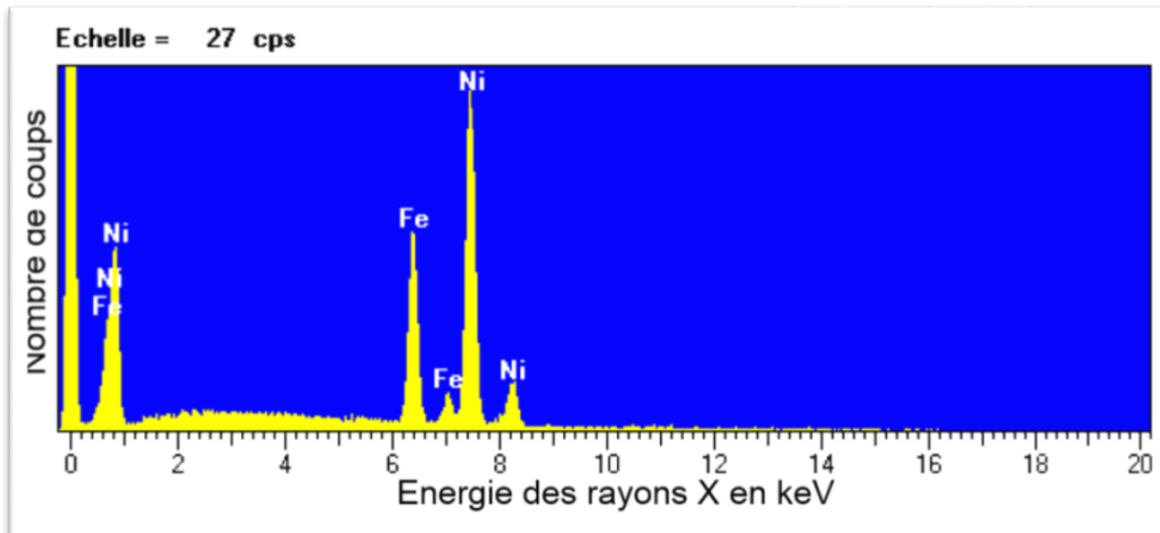
Les images obtenues offrent donc diverses possibilités de détection (topographie, composition...) et se caractérisent par une grande profondeur de champ. L'examen d'un échantillon au MEB ne demande pas de préparation spéciale mais nécessite cependant que l'échantillon soit conducteur de l'électricité, faute de quoi il accumule progressivement les charges électriques au cours de l'observation. Les échantillons non métalliques doivent donc être revêtus d'un film conducteur déposé par évaporation (C amorphe, Au...)

### II.2.2.2 Energy Dispersive Spectroscopy (EDS): [6]

Parmi les divers signaux pouvant être recueillis par les différents détecteurs, celui provenant des rayons X réémis par les atomes excités par le rayonnement incident est particulièrement intéressant. En effet, les électrons incidents transfèrent une partie de leur énergie aux électrons des atomes de l'échantillon et ceux-ci se trouvent temporairement élevés à un niveau d'énergie supérieur en situation instable. En revenant à leur couche et leur niveau d'origine, ces électrons libèrent leur excès d'énergie sous forme d'un rayonnement X dont le spectre de longueurs d'ondes est caractéristique des transitions d'énergies effectuées, donc de la nature de l'élément chimique concerné. Le rayonnement X réémis est analysé à l'aide de spectromètres adaptés, permettant l'acquisition de l'ensemble du spectre afin de détecter les différents éléments présents. Un exemple de spectre d'énergie obtenu sur des nano-fils d'alliage  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  est représenté sur la **Figure II.12**. Ce spectre est composé de pics caractéristiques des énergies d'excitations des raies K, L et M de chaque élément que compose le matériau. Ainsi, un ajustement de ce spectre en énergie peut être

## Chapitre II Etude Expérimentale

réalisé à l'aide du logiciel et la composition précise des éléments peut être connue dans un volume minimal de la « poire d'interaction » des électrons, de dimension  $\sim 1 \mu\text{m}^3$ .



### II.2.3 Les techniques permettant l'identification de la structure et le calcul du paramètre de maille :

La méthode privilégiée de détermination structurale de matériaux cristallins est la diffraction des rayons X par un monocristal. Cependant il est aujourd'hui possible de réaliser une étude structurale sur des échantillons poly cristallins (poudre). La méthode est utilisée actuellement dans le cas où l'obtention de monocristaux est relativement difficile et lorsqu'ils sont obtenus, leur qualité n'est pas suffisante pour envisager une détermination structurale.

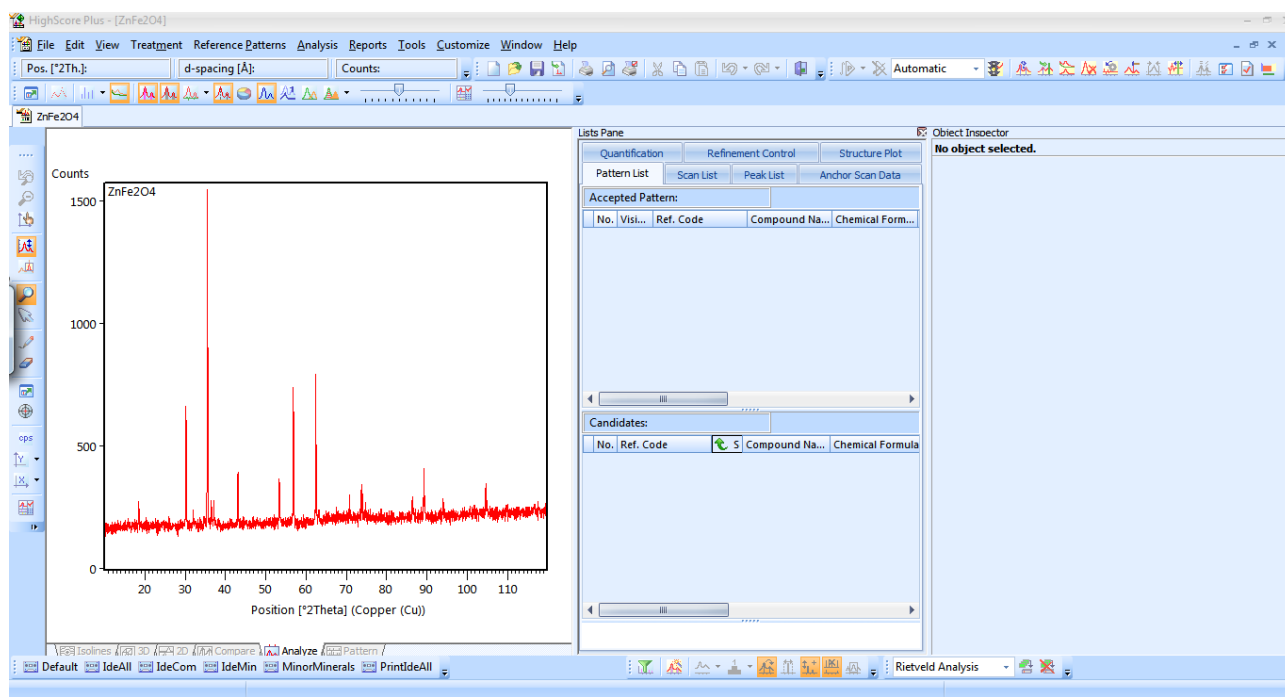
La connaissance du réseau cristallin est accessible en étudiant le diagramme de diffraction des poudres, qui permet de déterminer, les indices (hkl) de la famille des plans correspondante, pour chaque raie. Des progrès considérables ont été réalisés ces dernières années sur l'identification automatique. Les raisons de ces progrès sont dues à l'orientation de la qualité des diagrammes de diffraction, mais aussi aux développements des méthodes d'analyse.

Les travaux les plus récents en ce qui concerne les méthodes d'analyse des diagrammes de diffraction de RX par une poudre ont montré que les chances de succès sont actuellement très grandes, de l'ordre de 95%, lorsque les données expérimentales sont de haute qualité [21].

## Chapitre II Etude Expérimentale

Pour notre part, nous avons utilisé, pour la détermination de la structure cristalline, le logiciel **HighScore plus**.

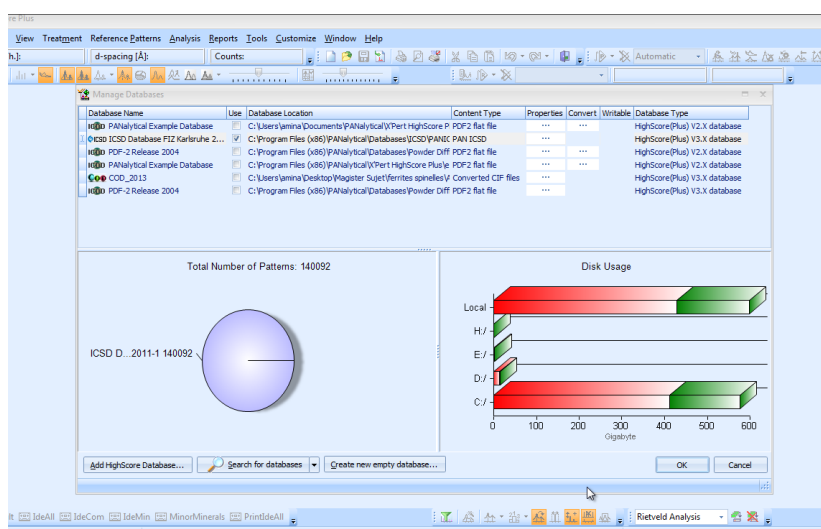
**II.2.3.1 Logiciel « High score plus » (FigII.13) :** c'est un logiciel idéal pour l'identification des phases par DRX, et l'analyse semi-quantitative de phase et traitement de motif. Il permet de déterminer : les positions des pics, type de structure, l'espace groupe et le paramètre de maille a.



**Figure II.13 :** une fenêtre classique du logiciel “HighScore plus”.

### II.2.3.2 Les étapes de fonctionnement :

- Ouvrir une fenêtre du logiciel HighScore plus (Fig II.13) ;
- Choisir une base de données (Fig II.14), (dans notre cas, nous avons choisis la base ICSD).



**Figure II.14 :** Les bases de données du HighScore plus.

## Chapitre II Etude Expérimentale

- On ouvre un spectre enregistré, en cliquant sur “File”, “Open program”, choisir le dossier associé : un spectre s’affiche (**Fig II.15**).

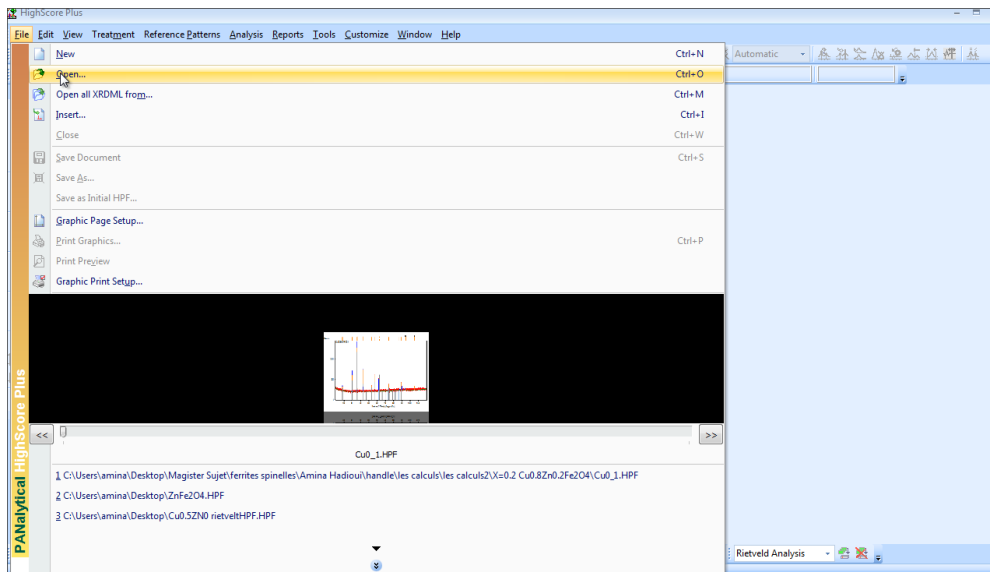


Figure II.15 : La sélection du fichier spectre.

- On commence l’identification des phases :
  - i. Détermination de la ligne de base (background) : (**Fig II.16**)
  - ii. Recherche des pics :

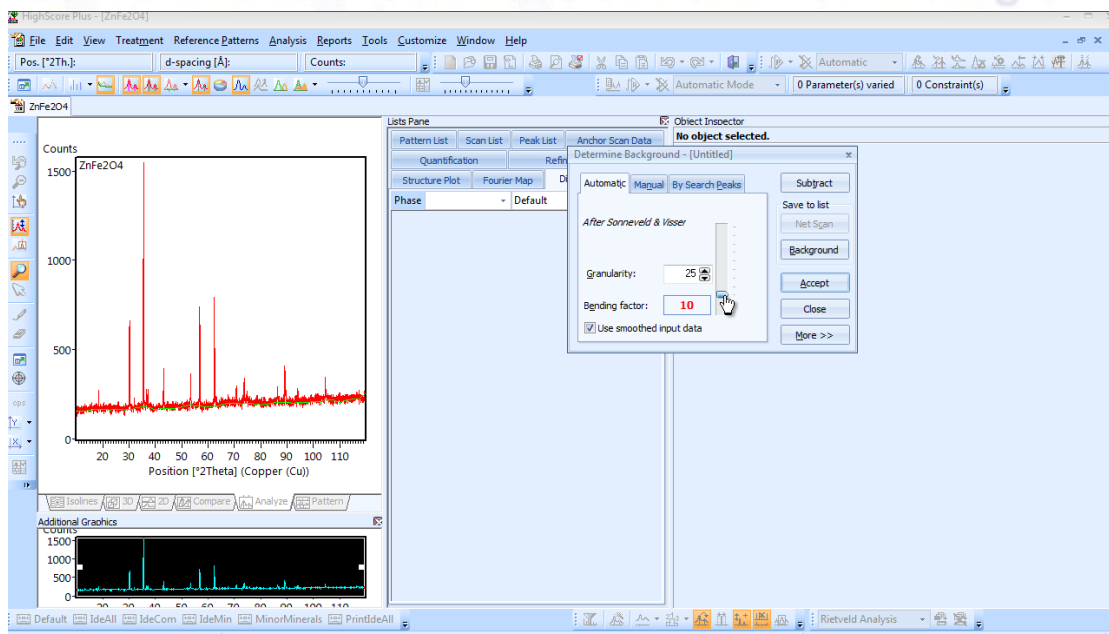


Figure II.16 : La détermination de la ligne de base (background).

## Chapitre II Etude Expérimentale

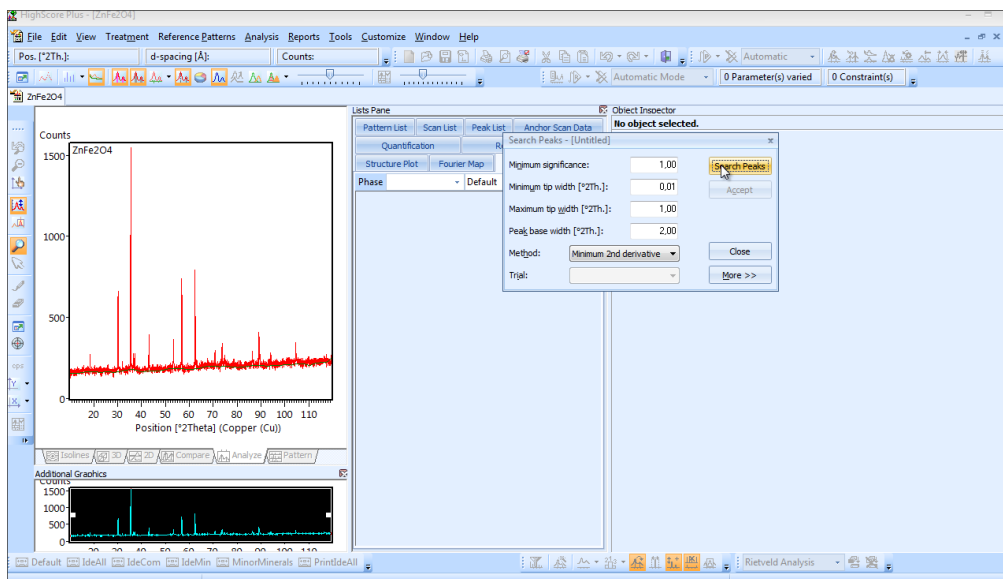


Figure II.17 : la recherche des pics (search peaks).

### i. Recherche de la structure (search match) dans la base de données :

Après l'enregistrement des données, la consultation de la base des données (ICSD) permet de rechercher l'existence d'un matériau possédant un diagramme de poudre similaire, pouvant suggérer un matériau et proposer un modèle structural. Si tel est le cas, il convient de passer à l'étape finale de présence de l'information structurale.

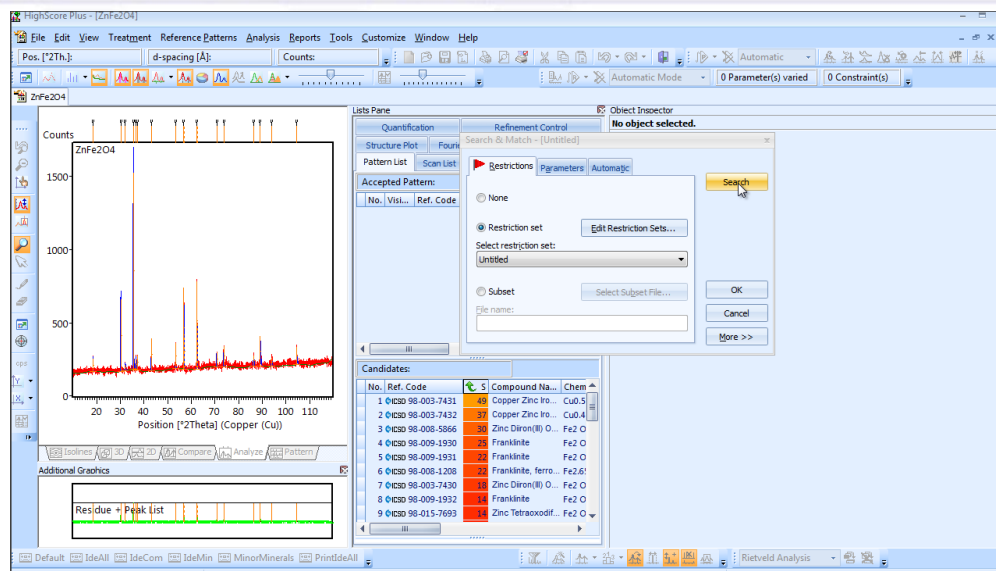


Figure II.18 : La recherche des modèles dans la base de données

## Chapitre II Etude Expérimentale

---

### II.2.4 Présentation de la méthode de Rietveld: [16], [17], [18] :

La méthode de Rietveld considère le diagramme mesuré dans son intégralité. Ici

L'affinement d'un modèle de structure se base sur sa capacité de reproduire l'ensemble du diagramme expérimental. L'optimisation du modèle prend en compte simultanément l'ensemble de tous les facteurs affectant la mesure du diagramme soit la ou les structures cristallines, les effets de l'optique de diffraction, les facteurs instrumentaux ainsi que d'autres caractéristiques de l'échantillon (par ex. les constantes réticulaires). Par ce biais, au cours de la procédure d'affinement, une interaction permanente aura lieu entre nos connaissances sur la structure et l'attribution des profils d'intensités individuelles de Bragg qui se chevauchent partiellement.

#### II.2.4.1 La modélisation des raies de diffraction [18], [19] :

Le problème fondamental de la diffraction par les poudres, est le chevauchement des pics de diffraction . Toutes les réflexions qui diffractent aux angles voisins se rapprochent jusqu'à devenir adjacent puis elles se chevauchent et finissent par former un profil continu inexploitable. Ceci explique que la technique des poudres a longtemps été restreinte à l'étude de composées – relativement simples, c'est à dire de symétrie élevée. Ce problème met en avant la nécessité d'une résolution instrumentale accrue, et un traitement mathématique performant c'est à dire capable de restituer de la façon la plus complète les composantes de Bragg pour étudier des échantillons de plus en plus complexes et de résoudre de nombreux problèmes qui ne peuvent être abordés par la technique utilisant des monocristaux. La première étape de toute analyse d'un diagramme de poudres, consiste à séparer au mieux les contributions des différents plans (hkl) pour avoir accès à l'information cristallographique la plus complète.

#### II.2.4.2 L'affinement de structure par la méthode de Rietveld [16], [17]

Cette méthode qui fut proposée par Rietveld constitue désormais la procédure la plus efficace d'analyse des diagrammes de diffraction (ou des phases présentes dans le cas cristalline multi phases) est connue approximativement de nos jours, elle est un outil de base dans la résolution ab initio de structures cristallines.

La méthode fut initialement développée pour les diagrammes de neutrons obtenus en rayons monochromatiques puis étendue aux diagrammes des rayons X. Elle a été ensuite modifiée pour permettre d'analyser les diagrammes des neutrons de temps de vol et des rayons X en dispersion

## Chapitre II Etude Expérimentale

d'énergie. Le caractère essentiel de la méthode est d'utiliser toutes les réflexions, même les informations négatives n'appartenant pas au pic de diffraction. L'algorithme de Rietveld ajuste le diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variables :

- les caractéristiques instrumentales (la courbe de résolution de diffractomètre),
- les paramètres structuraux (les paramètres de la maille, position atomique et paramètres de déplacement comme la transparence et le décentrement de l'échantillon)
- les paramètres micro structuraux (taille et déformation des cristallites).

Plus précisément, le code d'affinement minimise la fonction suivante appelée résidu.

$$M = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2$$

$W_i = 1 / \sigma^* \sigma_i$  désigne le poids associé à l'intensité  $y_i$  au  $i^{\text{ème}}$  pas de mesure ( $\sigma_i$  est la variance associée à l'observable  $y_i$ ); lors de l'affinement, les poids utilisés dans cette méthode sont pris égaux à  $w_i = 1 / y_i$  alors que dans l'affinement par le maximum vraisemblable ils sont choisis égaux à  $W_i = 1 / y_{ci}$  ; la seconde est préférable pour la plupart des applications où le diagramme présente un faible taux de comptage.

-  $y_i$  est l'intensité mesurée au  $i^{\text{ème}}$  pas ;

-  $y_{ci}$  est l'intensité calculée au  $i^{\text{ème}}$  pas.

La sommation porte sur tous les points du diagramme. Les intensités calculées sont déterminées en sommant les contributions de tous les pics qui se superposent en chaque point et celle du fond continu :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{\Phi=1}^{\text{phases}} S_{\Phi} \sum_{K=K_1}^K j_{\Phi K} L_{P\Phi K} O_{\Phi K} M \left| F_{\Phi K} \right|^2 \Omega_{i\Phi K}$$

- $y_{bi}$  est l'intensité du fond continu à la position de  $\theta_i$ .
- $S$  est un facteur d'échelle, proportionnel à la fraction volumique de chaque phase affiné.
- $j_k$  est le facteur de multiplicité de la raie.
- $L_{pk}$  est le facteur de Lorentz (incluant le facteur de polarisation pour les rayons X).
- $O_k$  est un facteur de correction décrivant l'orientation préférentielle.
- $M$  est une fonction empirique de la correction de la micro absorption.
- $F_K$  est le module du facteur de structure.
- $\Omega_{iK}$  décrit la fonction d'approche du profil des pics; il représente les effets des paramètres instrumentaux et éventuellement les paramètres d'élargissement intrinsèque.

## Chapitre II Etude Expérimentale

### II.2.4.3 Les facteurs d'accords utilisés dans les méthodes d'affinement [16], [17] :

Les facteurs d'accord de profil :

**R-pattern :**

$$R_p = \frac{\sum_N |y_{iobs} - y_{icalc}|}{\sum_N y_{iobs}}$$

**R-weighted pattern :**

$$R_{WP} = \left[ \frac{\sum w_i [y_i - (1/c)y_{ci}]^2}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2}$$

**Goodness of Fit :**

$$G_{OF} = \left[ \frac{\sum_N \omega_i [y_{iobs} - y_{icalc}]^2}{N - P + C} \right]^{1/2}$$

Avec :

**N** : le nombre de points de la partie du diagramme affinée.

**P** : le nombre de paramètres ajustés.

**C** : le nombre des contraintes appliquées.

**$Y_{i obs}$** , et  **$y_{i cal}$**  : sont les intensités observées au point  $2\theta_i$ .

Le facteur pondéré  $R_{wp}$  et le facteur GoF (*Goodness of Fit*) sont ceux qui reflètent le mieux l'avancement de l'affinement car leur numérateur contient le résidu  $\chi^2$  qui est minimisé. La valeur théorique minimale de  $R_{wp}$  est donnée par le facteur attendu en l'absence d'erreurs systématique  $R_{expo}$  (=  $R_{WP} / GoF$ ).

### II.2.5 Démarrer l'affinement Rietveld :

Après le choix du modèle structural (dans la base de données ICSD) dont le diagramme de diffraction est similaire avec celui de nos échantillons élaborés (en vérifiant les pics identifiés), on converti le fichier en cliquant sur « convert Pattern to Phase », pour pouvoir passer à l'étape finale de présence de l'information structurale, qui est l'affinement Rietveld.

Dans un premier temps on lance un affinement Rietveld en mode « automatique », et on obtient 7 paramètres affinés, parmi ces paramètres le paramètre de maille. On obtient un facteur de pondération et le « Goodness of fit » montrant la qualité de l'affinement (dans le cas des poudres

## Chapitre II Etude Expérimentale

---

pour un bon affinement Rietveld, les valeurs de facteur de pondération et de goodness of fit doivent être respectivement  $RW < 10$  ; et  $Gof < 2$ ), les résultats de l'affinement sont représentés dans le **tableau III.7**.





# **Résultats & Interprétations**

Université des Sciences et de la Technologie  
Houari Boumediene

# Chapitre III : Résultats et Interprétations

La caractérisation de nos ferrites spinelles est faite à l'aide d'un diffractomètre aux rayons X (DRX). Le DRX permet l'observation de la réflexion sur les plans réticulaires de la structure cristalline. Le principe de la diffraction ainsi que le fonctionnement du DRX ont été décrit dans le chapitre II.

Les ferrites spinelles ont des pics bien déterminées, Les spectres obtenus à partir de nos poudres  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  aux concentrations : ( $x=0$  ;  $x=0,2$  ;  $x=0,5$  ;  $x=0,8$  ;  $x=1$ ) sont bien caractéristiques de la structure spinelle cubique (groupe spatial Fd3m).

Les spectres aux rayons X, ainsi que les indices de Miller de chaque pic caractéristique sont indiqués sur la **Figure III.2**. La réflexion des piques (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1), (4 4 0), (5 3 3), est visible pour les six spectres. Ceci est une confirmation de la création de ferrites  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  monophasé avec une structure spinelle cubique à faces centrées.

## La détermination du paramètre de maille $a_{\text{exp}}$ par le logiciel HighScore plus :

L'analyse au DRX des échantillons de  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $x=0,2$  ;  $0,5$  ;  $0,8$  ; et  $1$ , a permis l'obtention des spectres de diffraction des rayons X (**figure III.2**). Les pics de réflexion se distinguent clairement, et correspondent à un réseau de type spinelle (Fd3m) de la base de donnée ICSD et ICDD (la comparaison effectuée au Highscore), avec paramètre de maille  $a = [8,387 \text{ à } 8,451] \text{ \AA}$  (**Tableau III.1**).

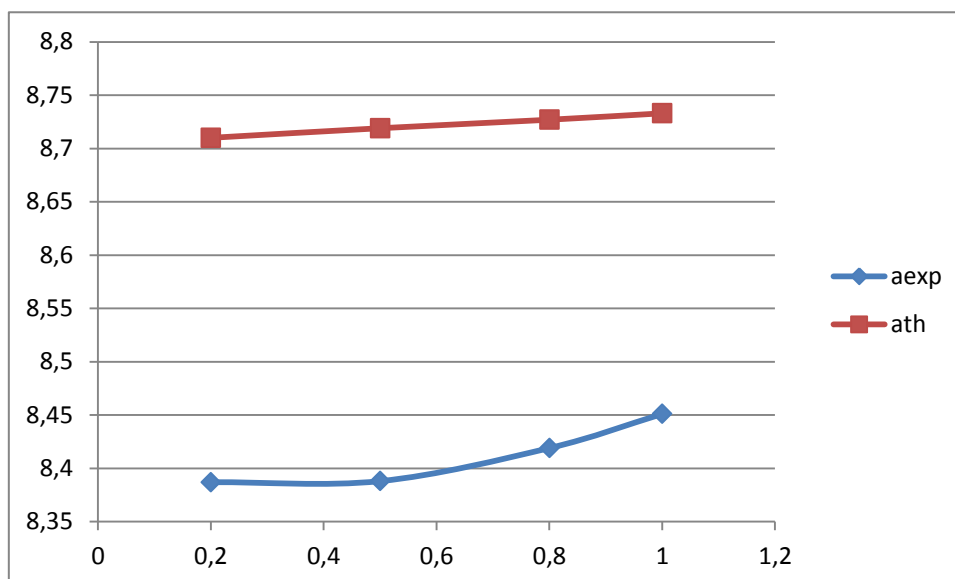
Pas d'autres réflexions évidentes détectées indiquant l'inexistence d'une deuxième phase de cristal.

$x$	$a_{\text{exp}}$
<b>0.2</b>	<b>8,387</b>
<b>0.5</b>	<b>8,388</b>
<b>0.8</b>	<b>8,419</b>
<b>1</b>	<b>8,451</b>

**Tableau III.1 : Le tableau regroupant les paramètres de maille expérimentaux**

Nous constatons que la concentration de Zn influe sur le paramètre de maille, et cela de façon progressive (**Fig III.1**).

# Chapitre III : Résultats et Interprétations



**Figure III.1 :** schéma représentatif des paramètres de maille théorique et expérimental en fonction de  $x$

Les valeurs des paramètres de maille ( $a_{exp}$ ) et ( $a_{th}$ ) sont représentées sur le graphe de la **Fig.III.1** et le **Tableau III.1**, il est clair que les valeurs du ( $a_{th}$ ) sont linéaires et supérieures aux valeurs du ( $a_{exp}$ ). Ceci s'explique par le fait qu'on a considéré tous les cations et anions de la structure spinelle comme des sphères rigides à l'intérieur des sites interstitielles A et B dans le calcul théorique.

L'évolution des valeurs des paramètres de maille expérimentales sont non linéaire, donc il ne respecte pas la loi de Vegard, et qui prévoit une variation linéaire du paramètre de maille «  $a$  ».

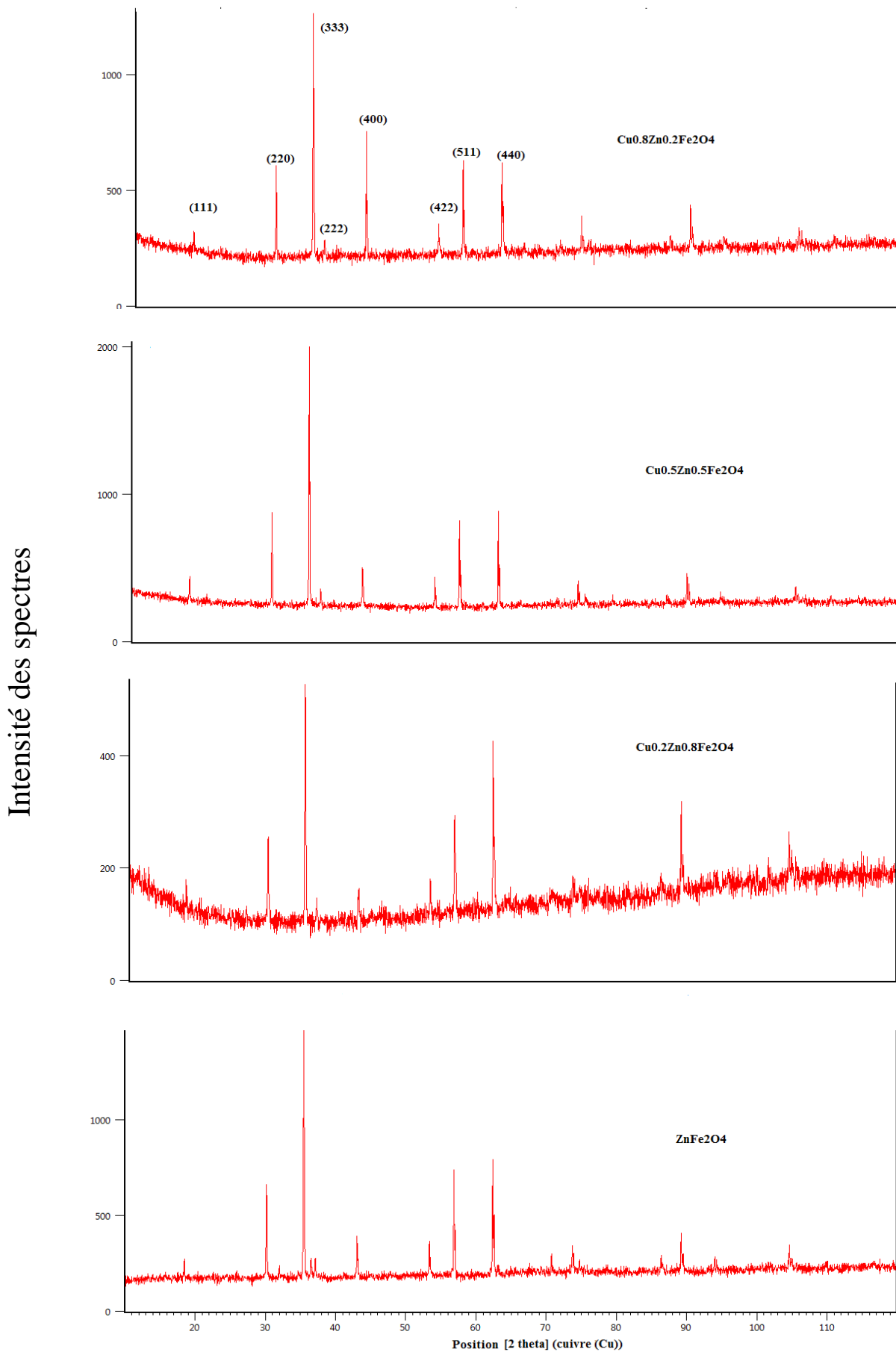
## L'analyse au Microscope électronique à balayage (MEB):

L'analyse au microscope électronique à balayage (MEB) a été effectuée sur chaque échantillon de manière générale et sur différentes concentrations. Nous avons effectué une analyse semi-qualitative et une mesure de la composition et l'homogénéité chimique afin de confirmer la stœchiométrie. Ce qui en résulte est représenté sous forme de graphe, tableau et figure de micrographie pour chaque concentration aux **Figures (III.3, III.4, III.5, III.6)** et **Tableaux (III.2, III.3, III.4, III.5)**.

L'analyse au MEB montre une différence entre les stœchiométries préparées et ceux que nous sommes sensés trouver faisant remarquer que la différence n'est très grande vu que l'analyse au MEB est semi-qualitatif comme déjà mentionner, et qui sont cohérent avec les résultats obtenus du DRX.

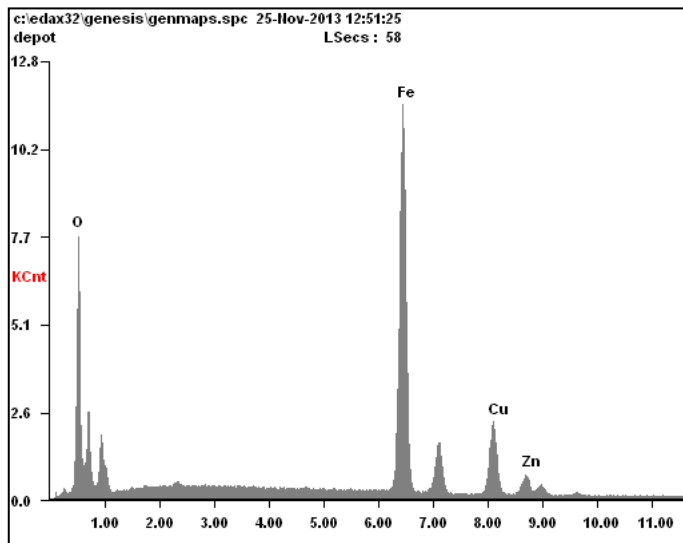
# Chapitre III : Résultats et Interprétations

**Figure : III.2 :** Les spectres aux rayons X et les indices de Miller pour chaque pic caractéristique.



# Chapitre III : Résultats et Interprétations

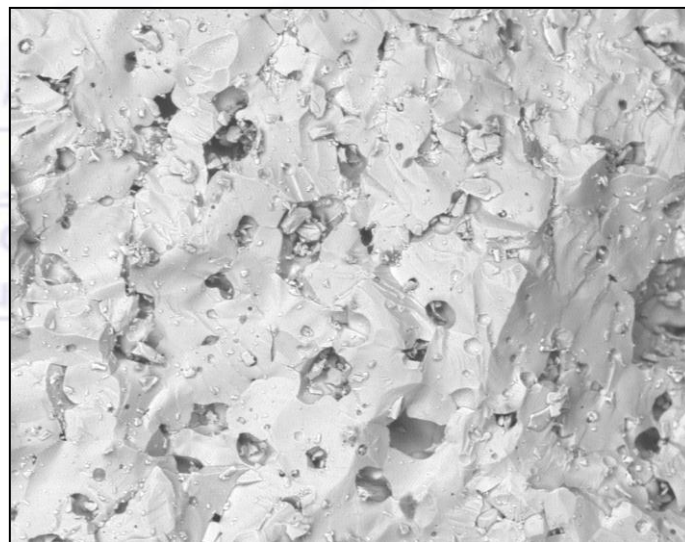
**Pour la concentration  $x=0,2$  :**



Element	Wt%	At%
FeK	67.32	70.23
CuK	24.79	22.73
ZnK	07.89	07.03

**Tableau: III.2:** Le pourcentage chimique de Fe, Cu et Zn

**Fig III.3.a:** Les pics caractérisant la présence, le pourcentage d'éléments de l'échantillon  $Cu_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$  au MEB.

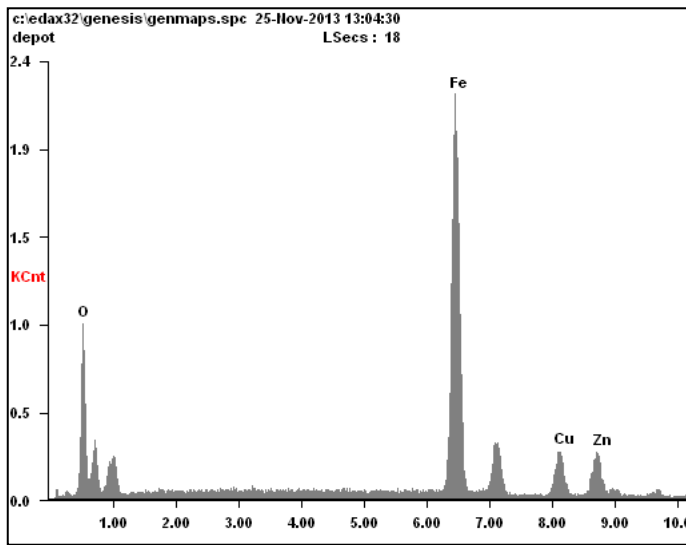


**Fig III.3.b:** La micrographie de l'échantillon du  $Cu_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$

**Figure III.3 :**

# Chapitre III : Résultats et Interprétations

**Pour la concentration  $x=0,5$  :**



Element	Wt%	At%
FeK	67.72	70.79
CuK	15.04	13.81
ZnK	17.24	15.40

**Tableau III.3:** Le pourcentage chimique de Fe, Cu et Zn

**Figure III.4.a:** Les pics caractérisant la présence, le pourcentage d'éléments  $Cu_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  au MEB

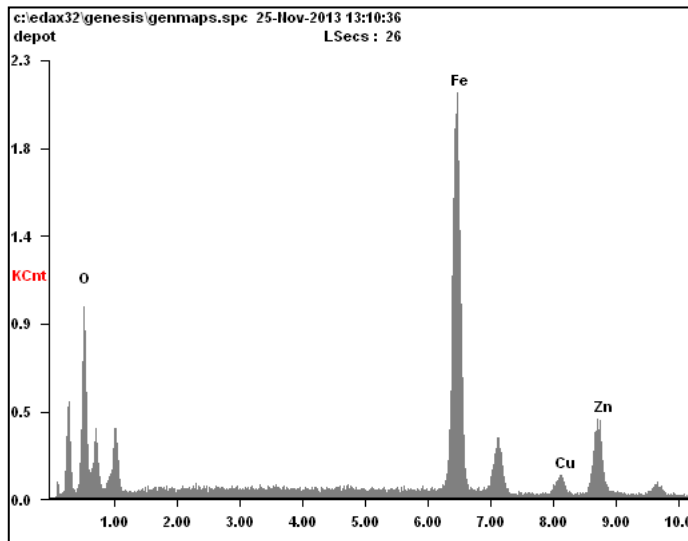


**Figure III.4.b:** La micrographie de l'échantillon du  $Cu_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$

**Figure III.4**

# Chapitre III : Résultats et Interprétations

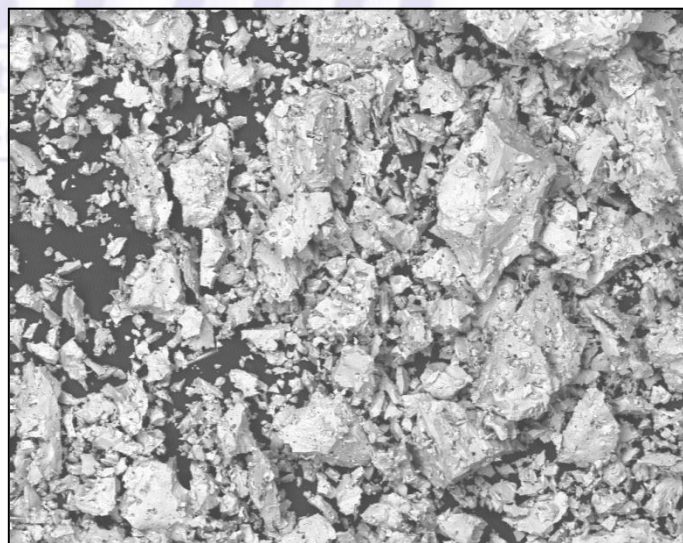
Pour la concentration  $x=0,8$  :



Element	Wt%	At%
FeK	63.39	66.84
CuK	06.75	06.25
ZnK	29.86	26.90

**Tableau : III.4 :** Le pourcentage chimique de Fe, Cu et Zn.

**Figure III.5.a :** Les pics caractérisant la présence le pourcentage d'éléments  $Cu_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$  au MEB

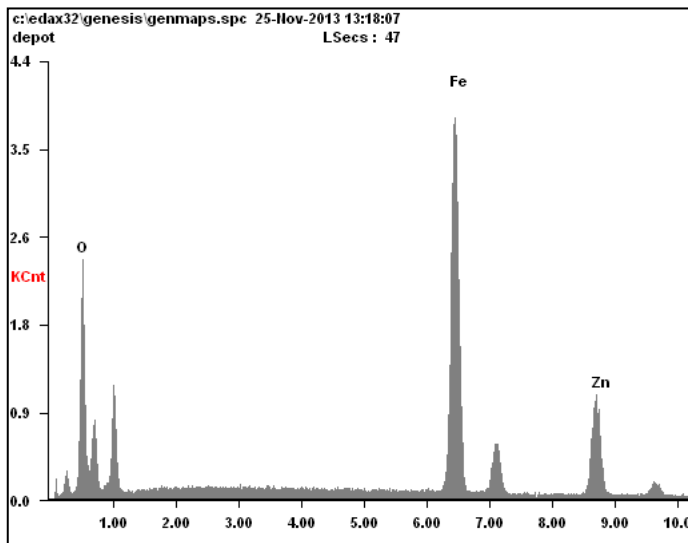


**Figure III.5.b:** La micrographie de l'échantillon du  $Cu_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$

**Figure III.5**

# Chapitre III : Résultats et Interprétations

**Pour la concentration  $x=1$  :**



Element	Wt%	At%
FeK	63.71	67.27
ZnK	36.29	32.73

**Tableau : III.5 :** le pourcentage chimique de Fe, et Zn

**Figure III.6.a :** Les pics caractérisant la présence le pourcentage d'éléments  $ZnFe_2O_4$  au MEB



**Fig III.6.b :** La micrographie de l'échantillon du  $ZnFe_2O_4$

**Figure III.6**

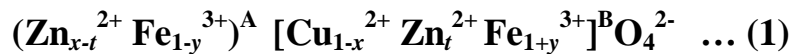
# Chapitre III : Résultats et Interprétations

## La distribution des atomes :

Dans le Ferrite  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  le cation Zn aux concentrations  $x$  entre (0,2) et (1) [22] [24] occupe uniquement les sites tétraédriques (A),  $(\text{Zn}^{2+} \text{Fe}^{3+}) [\text{Cu}^{2+} \text{Fe}^{3+}] \text{O}_4^{2-}$ , le cation de  $\text{Fe}^{3+}$ , occupe les deux types de sites tétraédriques (A) et octaédriques (B). Quant au cation  $\text{Cu}^{2+}$ , il occupe uniquement le type de site octaédrique.

Quand le Zn commence à se substituer dans le  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , il a une préférence pour les sites tétraédriques A dans l'état d'oxydation  $\text{Zn}^{2+}$ .

A partir de ces paramètres nous pouvons émettre une proposition de distribution des cations selon la formule suivante [15] [23] [25] [26]:



Avec  $0 < t < 0.1$

Le calcul des rayons octaédrique et tétraédrique [26] :

$$r_A = (x-t) R_{\text{Zn}^{2+}} + (1-x) R_{\text{Fe}^{3+}} \dots (2)$$

$$r_B = \frac{1}{2} [(1-x) R_{\text{Cu}^{2+}} + t R_{\text{Zn}^{2+}} + (1+x) R_{\text{Fe}^{3+}}] \dots (3)$$

$R_A$  et  $R_B$  sont respectueusement les rayons ioniques moyens des sites tétraédrique et octaédrique

$R_{\text{Zn}^{2+}}$  : rayon ionique moyen du  $\text{Zn}^{2+}$ ;  $R_{\text{Cu}^{2+}}$  : rayon ionique moyen du  $\text{Cu}^{2+}$ ;

$R_{\text{Fe}^{3+}}$  : rayon ionique moyen du  $\text{Fe}^{2+}$ ;  $R_{\text{Zn}^{2+}} = 0.74$ ;  $R_{\text{Cu}^{2+}} = 0.72$  et  $R_{\text{Fe}^{3+}} = 0.64 \text{ \AA}$

Le calcul du paramètre de maille théorique  $a_{\text{th}}$  selon cette relation:

$$a_{\text{th}} = \frac{8}{3\sqrt{3}} [(r_A + R_O) + \sqrt{3}(r_B + R_O)] \dots (4)$$

## Les résultats de l'affinement Rietveld:

Grâce à l'affinement Rietveld, on peut avoir accès à beaucoup de caractéristiques de notre poudre telles que : position des atomes, occupation des sites cristallographiques par les atomes... etc.

### 1) Les paramètres de maille :

On a suivi le protocole de Rietveld déjà évoqué en **chapitre II**, et les résultats des paramètres de maille et des facteurs de qualité sont représentés dans ci-dessous (**Tableau III.7**).

# Chapitre III : Résultats et Interprétations

Les concentrations	Paramètre de maille	R profil	« Weighted R profil »	Goodness of fit
x=0.2	8.3962	5.6474	7.3515	1.3521
x=0.5	8.4155	5.5229	6.9764	1.3237
x=0.8	8.4190	5.6335	7.1323	0.8734
x=1	8.4464	5.2051	6.6725	0.9289

**Tableau III.7 :** tableau récapitulatif des différents résultats de l'affinement Rietveld.

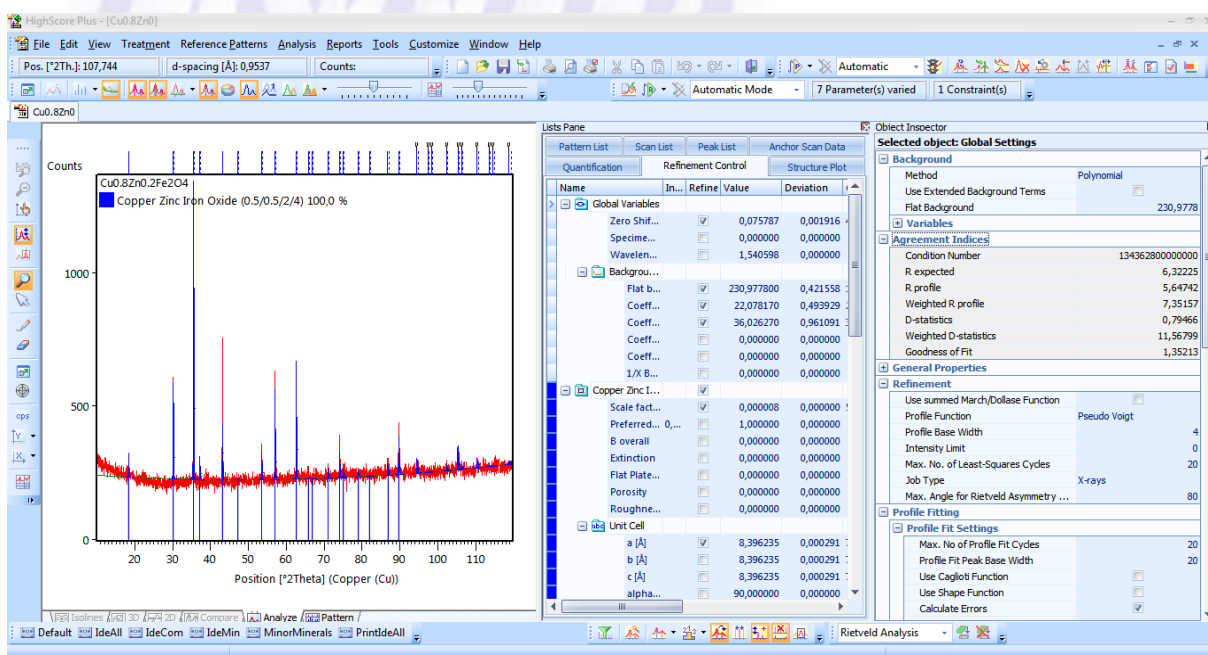
Les valeurs de WR et GoF sont respectivement inférieure à 10 et 2, ce qui nous place par rapport aux poudres dans la marge d'un bon affinement.

Le paramètre de maille après l'application de Rietveld, confirme la structure spinelle.

## 1) Les positions des atomes :

Rietveld permet de connaître la position des atomes dans les sites cristallographiques.

Pour x=0.2 :



**Figure III.8.a :** les facteurs de qualité de l'affinement Rietveld pour x=0.2 ( $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ).

# Chapitre III : Résultats et Interprétations

Name	In...	Refine	Value	Deviation	Code	Constra...	Maxi
Roughne...		<input type="checkbox"/>	0,000000	0,000000	0,00	None	0
Unit Cell							
a [Å]		<input checked="" type="checkbox"/>	8,396235	0,000291	71,00	Multipl...	0
b [Å]		<input type="checkbox"/>	8,396235	0,000291	71,00	Multipl...	0
c [Å]		<input type="checkbox"/>	8,396235	0,000291	71,00	Multipl...	0
alpha...		<input type="checkbox"/>	90,000000	0,000000	0,00	None	0
beta [°]		<input type="checkbox"/>	90,000000	0,000000	0,00	None	0
gam...		<input type="checkbox"/>	90,000000	0,000000	0,00	None	0
Atomic c...							
O1							

Figure III.8.b : Le paramètre de maille à  $x=0.2$  ( $Cu_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ ).

	In...	Refine	Value	Deviation	Code	Constra...	Maximum	Minimum	Last Shift	Use Min / Max Val...
Atomic coordinates										
O1										
X		<input type="checkbox"/>	0,245000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000	0,000000	<input type="checkbox"/>
Y		<input type="checkbox"/>	0,245000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000	0,000000	<input type="checkbox"/>
Z		<input type="checkbox"/>	0,245000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000	0,000000	<input type="checkbox"/>
B isotropic		<input type="checkbox"/>	0,500000	0,000000	0,00	None	10,000000	0,000000	0,000000	<input checked="" type="checkbox"/>
Occupancy		<input type="checkbox"/>	1,000000	0,000000	0,00	None	1,000000	0,000000	0,000000	<input checked="" type="checkbox"/>
B anisotro...										
FE1										
X		<input type="checkbox"/>	0,000000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000	0,000000	<input type="checkbox"/>
Y		<input type="checkbox"/>	0,000000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000	0,000000	<input type="checkbox"/>
Z		<input type="checkbox"/>	0,000000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000	0,000000	<input type="checkbox"/>
B isotropic		<input type="checkbox"/>	0,500000	0,000000	0,00	None	10,000000	0,000000	0,000000	<input checked="" type="checkbox"/>
Occupancy		<input type="checkbox"/>	0,750000	0,000000	0,00	None	1,000000	0,000000	0,000000	<input checked="" type="checkbox"/>
B anisotro...										
CU1										
X		<input type="checkbox"/>	0,000000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000	0,000000	<input type="checkbox"/>
Y		<input type="checkbox"/>	0,000000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000	0,000000	<input type="checkbox"/>
Z		<input type="checkbox"/>	0,000000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000	0,000000	<input type="checkbox"/>
B isotropic		<input type="checkbox"/>	0,500000	0,000000	0,00	None	10,000000	0,000000	0,000000	<input checked="" type="checkbox"/>
Occupancy		<input type="checkbox"/>	0,250000	0,000000	0,00	None	1,000000	0,000000	0,000000	<input checked="" type="checkbox"/>
B anisotro...										
FE2										
X		<input type="checkbox"/>	0,375000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000	0,000000	<input type="checkbox"/>
Y		<input type="checkbox"/>	0,375000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000	0,000000	<input type="checkbox"/>
Z		<input type="checkbox"/>	0,375000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000	0,000000	<input type="checkbox"/>
B isotropic		<input type="checkbox"/>	0,500000	0,000000	0,00	None	10,000000	0,000000	0,000000	<input checked="" type="checkbox"/>
Occupancy		<input type="checkbox"/>	0,500000	0,000000	0,00	None	1,000000	0,000000	0,000000	<input checked="" type="checkbox"/>
B anisotro...										
ZN1										
X		<input type="checkbox"/>	0,375000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000	0,000000	<input type="checkbox"/>
Y		<input type="checkbox"/>	0,375000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000	0,000000	<input type="checkbox"/>
Z		<input type="checkbox"/>	0,375000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000	0,000000	<input type="checkbox"/>
B isotropic		<input type="checkbox"/>	0,500000	0,000000	0,00	None	10,000000	0,000000	0,000000	<input checked="" type="checkbox"/>
Occupancy		<input type="checkbox"/>	0,500000	0,000000	0,00	None	1,000000	0,000000	0,000000	<input checked="" type="checkbox"/>
B anisotro...										

Figure III.8.c : Position des atomes à  $x=0.2$  ( $Cu_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ ).

# Chapitre III : Résultats et Interprétations

La **Fig.III.8.c** montre que le cuivre et une partie du fer occupe la même position (0 0 0), et l'autre partie du fer avec le zinc occupe la même position qui est (0.375 0.375 0.375). L'oxygène occupe la position (0,245 0,245 0,245).

Pour  $x=0.5$  :

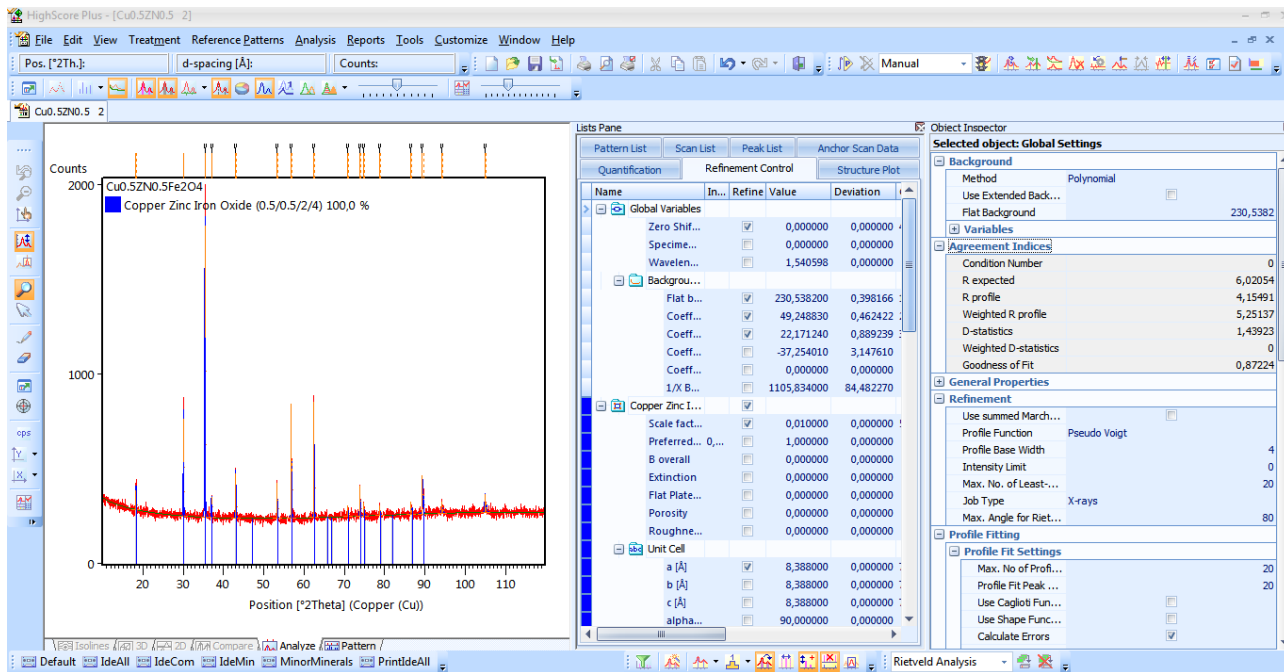


Figure III.9.a : les facteurs de qualité de l'affinement Rietveld pour  $x=0.5$  ( $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ ).

Université des Sciences et de la Technologie  
Houari Boumediene

Name	In...	Refine	Value	Deviation	Other	Other
Unit Cell						
a [Å]	<input checked="" type="checkbox"/>		8,388000	0,000000	71,00	Multiple C...
b [Å]	<input type="checkbox"/>		8,388000	0,000000	71,00	Multiple C...
c [Å]	<input type="checkbox"/>		8,388000	0,000000	71,00	Multiple C...
alpha...	<input type="checkbox"/>		90,000000	0,000000	0,00	None
beta [°]	<input type="checkbox"/>		90,000000	0,000000	0,00	None
gam...	<input type="checkbox"/>		90,000000	0,000000	0,00	None

Figure III.9.b : Le paramètre de maille à  $x=0.5$  ( $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ ).

# Chapitre III : Résultats et Interprétations

	In...	Refine	Value	Deviation	Code	Constraint	Maximum	Minimum	La
Atomic coordi...									
O1									
X		<input type="checkbox"/>	0,245000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000	
Y		<input type="checkbox"/>	0,245000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000	
Z		<input type="checkbox"/>	0,245000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000	
B isot...		<input type="checkbox"/>	0,500000	0,000000	0,00	None	10,000000	0,000000	
Occu...		<input type="checkbox"/>	1,000000	0,000000	0,00	None	1,000000	0,000000	
+ B anis...									
FE1									
X		<input type="checkbox"/>	0,000000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000	
Y		<input type="checkbox"/>	0,000000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000	
Z		<input type="checkbox"/>	0,000000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000	
B isot...		<input type="checkbox"/>	0,500000	0,000000	0,00	None	10,000000	0,000000	
Occu...		<input type="checkbox"/>	0,750000	0,000000	0,00	None	1,000000	0,000000	
+ B anis...									
CU1									
X		<input type="checkbox"/>	0,000000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000	
Y		<input type="checkbox"/>	0,000000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000	
Z		<input type="checkbox"/>	0,000000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000	
B isot...		<input type="checkbox"/>	0,500000	0,000000	0,00	None	10,000000	0,000000	
Occu...		<input type="checkbox"/>	0,250000	0,000000	0,00	None	1,000000	0,000000	
+ B anis...									
FE2									
X		<input type="checkbox"/>	0,375000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000	
Y		<input type="checkbox"/>	0,375000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000	
Z		<input type="checkbox"/>	0,375000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000	
B isot...		<input type="checkbox"/>	0,500000	0,000000	0,00	None	10,000000	0,000000	
Occu...		<input type="checkbox"/>	0,500000	0,000000	0,00	None	1,000000	0,000000	
+ B anis...									
ZN1									
X		<input type="checkbox"/>	0,375000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000	
Y		<input type="checkbox"/>	0,375000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000	
Z		<input type="checkbox"/>	0,375000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000	
B isot...		<input type="checkbox"/>	0,500000	0,000000	0,00	None	10,000000	0,000000	
Occu...		<input type="checkbox"/>	0,500000	0,000000	0,00	None	1,000000	0,000000	

Figure III.9.c : Position des atomes à  $x=0.5$  ( $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ ).

La Fig.III.9.c montre que le cuivre et une partie du fer occupe la même position (0 0 0), et l'autre partie du fer avec le zinc occupe la même position qui est (0.375 0.375 0.375). L'oxygène occupe la position (0,245 0,245 0,245).

# Chapitre III : Résultats et Interprétations

Pour  $x=0.8$  :

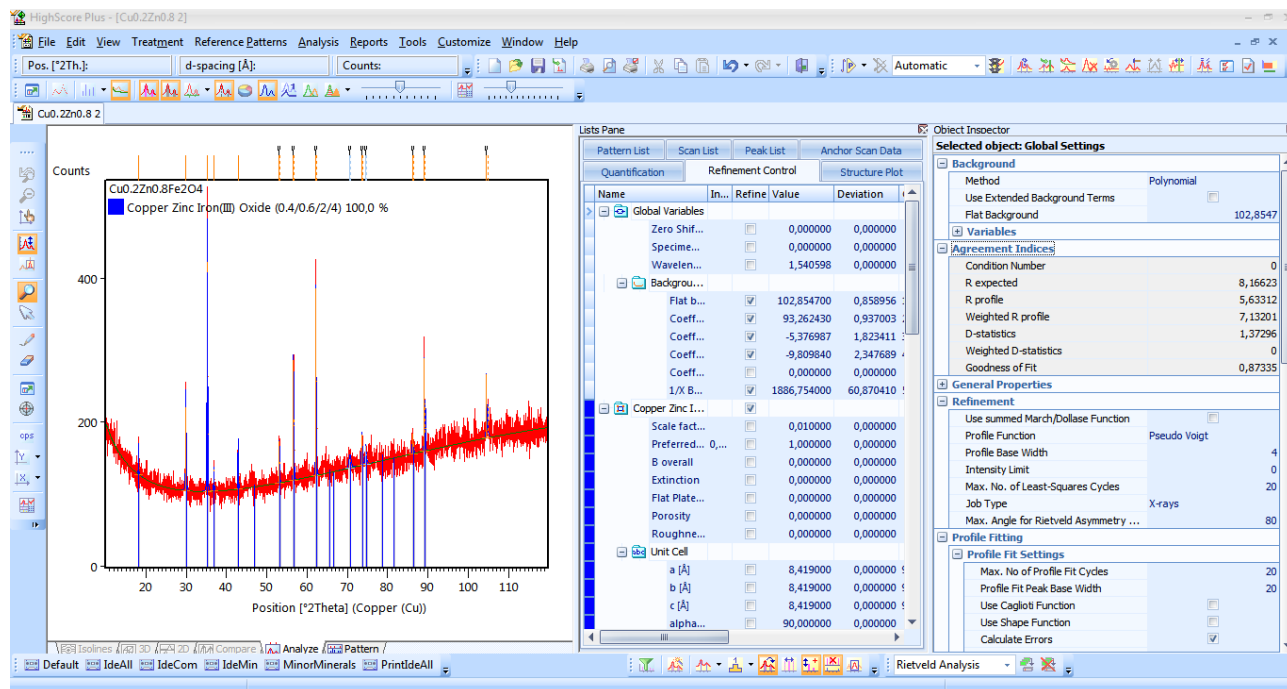


Figure III.10.a : les facteurs de qualité de l'affinement Rietveld pour  $x=0.8$  ( $\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ).

Unit Cell	Refine	Value	Deviation	Unit	Scale	Weight	Quality
a [Å]	<input checked="" type="checkbox"/>	8,419000	0,000000	91,00	Multipl...	0,000000	0,0000
b [Å]	<input checked="" type="checkbox"/>	8,419000	0,000000	91,00	Multipl...	0,000000	0,0000
c [Å]	<input checked="" type="checkbox"/>	8,419000	0,000000	91,00	Multipl...	0,000000	0,0000
alpha...	<input checked="" type="checkbox"/>	90,000000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,0000
beta [°]	<input checked="" type="checkbox"/>	90,000000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,0000
gam...	<input checked="" type="checkbox"/>	90,000000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,0000

Figure III.10.b : Le paramètre de maille à  $x=0.8$  ( $\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ).

# Chapitre III : Résultats et Interprétations

Atomic c...							
O1							
X	<input type="checkbox"/>	0,245000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000
Y	<input type="checkbox"/>	0,245000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000
Z	<input type="checkbox"/>	0,245000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000
B ...	<input type="checkbox"/>	0,500000	0,000000	0,00	None	10,000000	0,000000
O...	<input type="checkbox"/>	1,000000	0,000000	0,00	None	1,000000	0,000000
B...							
FE1							
X	<input type="checkbox"/>	0,000000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000
Y	<input type="checkbox"/>	0,000000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000
Z	<input type="checkbox"/>	0,000000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000
B ...	<input type="checkbox"/>	0,500000	0,000000	0,00	None	10,000000	0,000000
O...	<input type="checkbox"/>	0,800000	0,000000	0,00	None	1,000000	0,000000
B...							
CU1							
X	<input type="checkbox"/>	0,000000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000
Y	<input type="checkbox"/>	0,000000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000
Z	<input type="checkbox"/>	0,000000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000
B ...	<input type="checkbox"/>	0,500000	0,000000	0,00	None	10,000000	0,000000
O...	<input type="checkbox"/>	0,200000	0,000000	0,00	None	1,000000	0,000000
B...							
FE2							
X	<input type="checkbox"/>	0,375000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000
Y	<input type="checkbox"/>	0,375000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000
Z	<input type="checkbox"/>	0,375000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000
B ...	<input type="checkbox"/>	0,500000	0,000000	0,00	None	10,000000	0,000000
O...	<input type="checkbox"/>	0,400000	0,000000	0,00	None	1,000000	0,000000
B...							
ZN1							
X	<input type="checkbox"/>	0,375000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000
Y	<input type="checkbox"/>	0,375000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000
Z	<input type="checkbox"/>	0,375000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,000000
B ...	<input type="checkbox"/>	0,500000	0,000000	0,00	None	10,000000	0,000000
O...	<input type="checkbox"/>	0,600000	0,000000	0,00	None	1,000000	0,000000
B...							

**Figure III.10.c :** Position des atomes à  $x=0.8$  ( $Cu_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$ ).

La **Fig.III.10.c** montre que le cuivre, une partie du fer occupe la position (0 0 0), et l'autre partie avec le zinc occupe la position (0.375 0.375 0.375). L'oxygène occupe la position (0,245 0,245 0,245).

# Chapitre III : Résultats et Interprétations

Pour  $x=1$  :

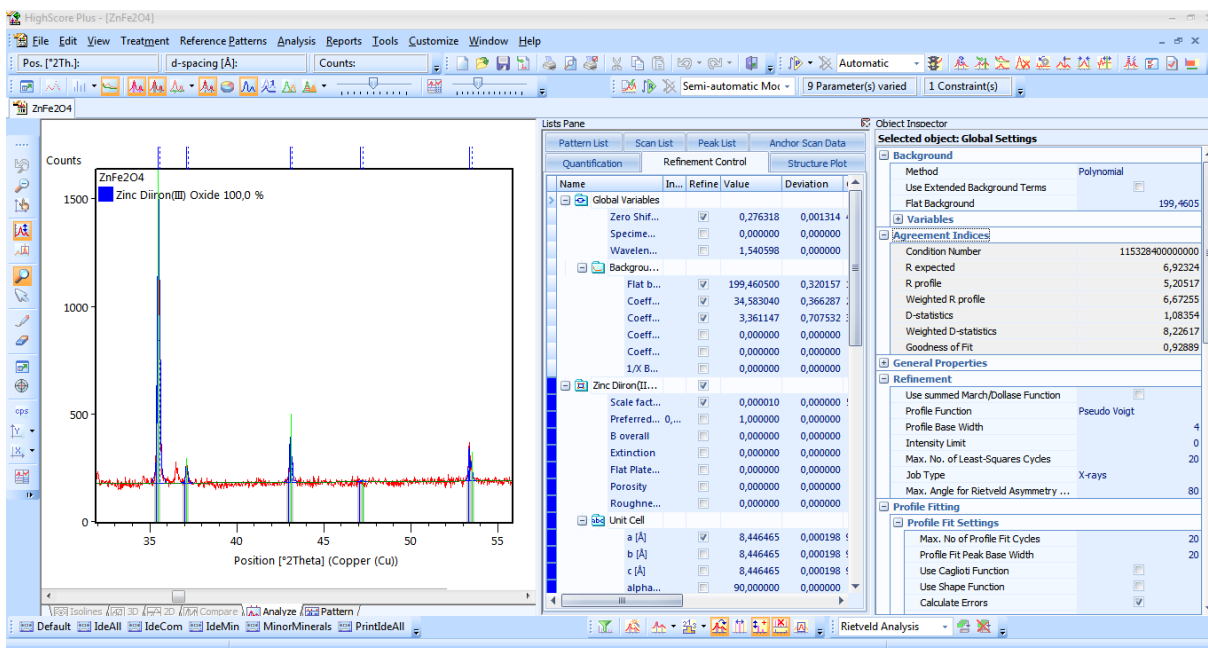


Figure III.11.a : les facteurs de qualité de l'affinement Rietveld pour  $x=1$  ( $ZnFe_2O_4$ ).

Roughne...	<input type="checkbox"/>	0,000000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,0000
Unit Cell							
a [Å]	<input checked="" type="checkbox"/>	8,446465	0,000198	91,00	Multipl...	0,000000	0,0000
b [Å]	<input type="checkbox"/>	8,446465	0,000198	91,00	Multipl...	0,000000	0,0000
c [Å]	<input type="checkbox"/>	8,446465	0,000198	91,00	Multipl...	0,000000	0,0000
alpha...	<input type="checkbox"/>	90,000000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,0000
beta [°]	<input type="checkbox"/>	90,000000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,0000
gam...	<input type="checkbox"/>	90,000000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,0000
Atomic c...							

Figure III.11.b : Le paramètre de maille à  $x=1$  ( $ZnFe_2O_4$ ).

# Chapitre III : Résultats et Interprétations

Site	Atom	x	y	z	Occupancy	Other	Occupancy	Other
O1	X	0,250300	0,000000	0,00	None	0,000000	0,0000	
	Y	0,250300	0,000000	0,00	None	0,000000	0,0000	
	Z	0,250300	0,000000	0,00	None	0,000000	0,0000	
	B ...	0,500000	0,000000	0,00	None	10,000000	0,0000	
	O...	1,000000	0,000000	0,00	None	1,000000	0,0000	
FE1	X	0,000000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,0000	
	Y	0,000000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,0000	
	Z	0,000000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,0000	
	B ...	0,500000	0,000000	0,00	None	10,000000	0,0000	
	O...	1,000000	0,000000	0,00	None	1,000000	0,0000	
ZN1	X	0,375000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,0000	
	Y	0,375000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,0000	
	Z	0,375000	0,000000	0,00	None	0,000000	0,0000	
	B ...	0,500000	0,000000	0,00	None	10,000000	0,0000	
	O...	1,000000	0,000000	0,00	None	1,000000	0,0000	

**Figure III.11.c :** Position des atomes à  $x=1$  ( $ZnFe_2O_4$ ).

La **Fig.III.11.c** montre que le zinc occupe seul la position (0,375 0,375 0,375), et le fer occupe la position (0 0 0). L'oxygène occupe la position (0,25 0,25 0,25).

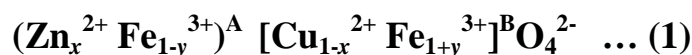
Comparant les résultats des Figures **III.8.c**, **III.9.c**, **III.10.c**, et **III.11.c**, avec l'équation (1), nous constatons que pour toute les concentrations de  $0.2 < x < 0.8$ , le zinc rentre avec une partie du fer en compétition sur la position tétraédrique. Tandis que le cuivre occupe avec la partie restante du fer les sites octaédrique.

Pour la concentration  $x=1$ , le fer se met en entier en octaédrique et le zinc en tétraédrique.

Ce qui se peut s'interpréter par le fait que le zinc est en augmentation concentrique qui substitue le fer dans les sites tétraédrique, et que ce dernier de même substitue le cuivre en octaédrique qui est en diminution de concentration.

Cette comparaison nous mène à attribuer à 't' de des équations (1), (2) et (3) la valeur de zéro.

Ce qui donnera les équations suivantes :



# Chapitre III : Résultats et Interprétations

Le calcul des rayons octaédrique et tétraédrique [26] :

$$r_A = x R_{Zn^{2+}} + (1-x) R_{Fe^{3+}} \dots (5)$$

$$r_B = \frac{1}{2} [(1-x)R_{Cu^{2+}} + (1+x) R_{Fe^{3+}}] \dots (6)$$

considérons le rayon ionique du zinc, du cuivre et du fer respectivement égal à :  $R_{Zn^{2+}} = 0.74$  ;  
 $R_{Cu^{2+}} = 0.72$  et  $R_{Fe^{3+}} = 0.64 \text{ \AA}$ .

le calcul des paramètres de maille théoriques  $a_{th}$  suivant la relation (4):

$$\text{Soit : } a_{th} = \frac{8}{3\sqrt{3}} [(r_A + R_O) + \sqrt{3}(r_B + R_O)]$$

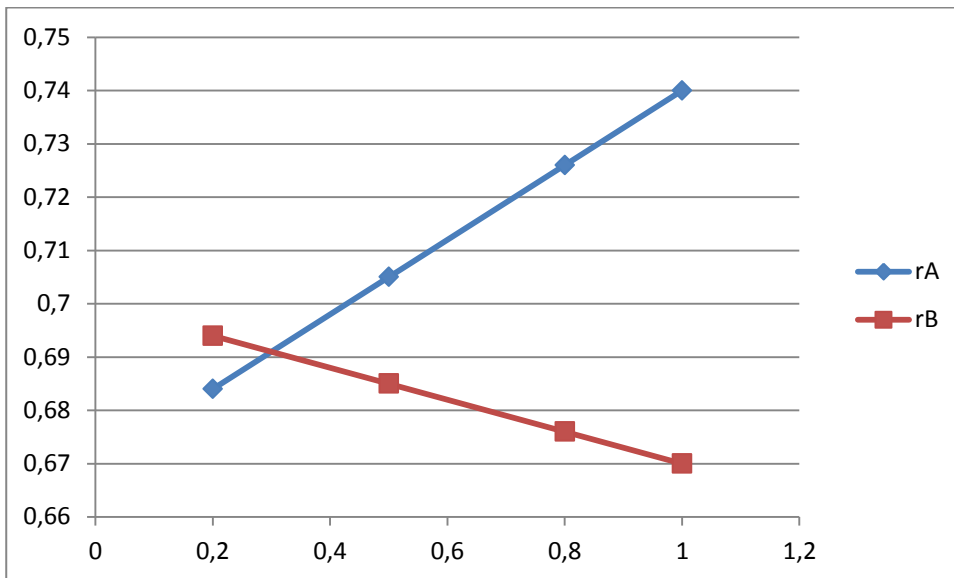
Le récapitulatif des calculs sont illustrés dans le **tableau III.6** et la représentation graphique sur la **Fig III.7**:

$x$	$r_A$	$r_B$	$a_{th}$
0,2	0,684	0,694	8,710
0,5	0,705	0,685	8,719
0,8	0,726	0,676	8,727
1	0,74	0,67	8,733

**Tableau III.6 :** tableau récapitulatifs des calculs des rayons des sites tétraédriques et octaédriques et le paramètres de maille théorique.

Le schéma de la **figure III.7** Nous renseigne sur l'évolution des rayons des sites tétraédrique et octaédrique et qui sont inversement proportionnel, et cela est dû à la substitution du fer par le Zinc dans les sites tétraédriques et du cuivre par le fer dans les sites octaédriques.

# Chapitre III : Résultats et Interprétations



**Figure III.7 :** Schéma représentatif des paramètres de maille théorique et expérimental en fonction de  $x$

USTHB

Université des Sciences et de la Technologie  
Houari Boumediene

# Conclusion

Université des Sciences et de la Technologie  
Houari Boumediene

# Conclusion Générale :

---

Nous avons démontré par ce travail qu'il était possible d'élaborer des ferrites spinels de nuances  $\text{Zn}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  en faisant varier le paramètre « x », et en utilisant la technique du double frittage « Double Sintering Céramique Technique » à la température 1100°C en une durée de 12h suivie de 24h.

Après avoir été synthétisés, ces différents échantillons à différentes concentrations ont été analysés par différentes techniques :

La composition élémentaire des échantillons a été déterminée par analyse EDS du MEB. Les valeurs obtenues à l'analyse sont proches des proportions stœchiométrique voulues au départ de l'élaboration.

Nous avons procédé à une caractérisation structurale de ces ferrites par diffraction des rayons X. L'intérêt de la diffraction des rayons X est de pouvoir identifier les phases cristallines, une poudre formée d'une phase cristalline donnée va toujours donner lieu à des pics de diffraction dans les mêmes directions.

Les intensités respectives des pics obtenus sur toutes les concentrations nous ont permis d'identifier à l'aide des tables ICSD, une phase de structure cubique spinelle, ainsi que le paramètre de maille.

Les paramètres de maille expérimentaux ( $a_{\text{exp}}$ ) augmentent avec la substitution graduelle et totale du cuivre par le zinc. Cette augmentation est non-linéaire ce qui n'obéit pas à la loi de Vegard, celle-ci prédit une évolution linéaire du paramètre de maille en fonction de la concentration.

En se référant à des travaux antérieurement effectués [15] [22] [23] [24] [25], nous avons proposé une distribution d'atomes, mettant le zinc en site tétraédrique et le cuivre en octaédrique, tandis que le fer se partage dans les deux types de sites.

Avec l'augmentation de la concentration du zinc, ce dernier substitue le fer dans les sites tétraédriques. D'une façon similaire le fer substitue le cuivre en diminution dans les sites octaédriques.

Une évolution du paramètre de maille, est directement liée à cette substitution, vu que le rayon du zinc est supérieur à ceux du cuivre et du fer.

La méthode de Rietveld est une technique d'affinement de structure, et qui nous a permis de confirmer notre structure spinelle et de connaître la position des atomes dans les sites cristallographiques en rapprochant le diffractogramme expérimental au modèle calculé.

# Conclusion Générale :

---

Pour la continuation de ce travail en perspective, il est indispensable en priorité de caractériser magnétiquement nos échantillons, c'est-à-dire en mesurant toutes leurs propriétés magnétiques tels que les cycles d'hystérésis et les températures de Curie.

Une analyse aux infrarouges permettra de confirmer la position des atomes dans les sites.

Des élaborations de plusieurs échantillons à des concentrations très rapprochées peuvent donner des résultats plus précis.



The image features a large, faint watermark of the USTHB logo in the background. The logo consists of the letters 'USTHB' in a stylized, bold font, with a globe-like graphic behind it. Below the letters, the text 'Université Houari Boumediène' is visible in a smaller font. Two horizontal lines are drawn across the page, one above and one below the main title.

# **Référence bibliographique**

## Référence Bibliographique

- [1] **Thierry WAECKERLÉ** « Matériaux Magnétiques », *Technique de l'ingénieur.* , (article D2121) (Réf internet 42537).
- [2] **Christophe GATEL.** , Thèse doctorat, « *Elaboration et étude d'un système hybride Oxyde ferrimagnétique / Métal non magnétique / Oxyde ferrimagnétique* », *l'Institut Nationale des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA), 2004.*
- [3] **Paul PARNIÈRE.** , « *Métallographie par les méthodes de diffraction* » *Technique de l'ingénieur.*
- [4] **Jenkins R., Snyder R. L.** *Introduction to X-ray Powder Diffraction*, Wiley Interscience Edition: New York, 1996.
- [5] **F. Denarles & C. Duval.** *Mesures et Analyses. Techniques de l'ingénieur*, page 1080, 1962.
- [6] **Julien BRAN.**, Thèse doctorat « *Elaboration et caractérisation de nanostructures Cu-Co : corrélation avec les propriétés magnéto-résistives présentée* » ; *L'université De Rouen, 2012*
- [7] **Sylvain HALLYNCK**, thèse doctorat « *Elaboration et caractérisations de composites chargés en ferrite spinelle à morphologie contrôlée pour utilisations micro-ondes* », *l'Université Strasbourg I – Louis Pasteur, 2005.*
- [8] **Johan MOULIN.** « *Elaboration et caractérisation de composites métal-ferrite nanostructures, pour application en moyennes et hautes fréquences* ». Thèse de doctorat de l'ENS de Cachan.2001.
- [9] **Mr. ROUABHIA Abdelkrim.** « *Étude ab initio des propriétés structurales et Magnétiques des antipérovskites Fe<sub>3</sub>MC (M= Zn, Al, Ga, et Sn)* », Thèse de doctorat de l'USTO Mohamed Boudiaf, Juillet 2010.
- [10] **D. GIVORD.**, « *matériaux magnétiques 2* », rapport du Laboratoire Louis Néel, CNRS, Grenoble, 2009.

- [11] **Ludovic PINIER**, *THESE DE DOCTORAT*, « Nouveaux grenats ferrimagnétiques à basse température de frittage pour applications micro-ondes », de l'école polytechnique, France, 2010.
- [12] **J. Smith, H. P. J. Wijn**, *Ferrites*, John Wiley, New York, 1959.
- [13] **B.D. Cullity**, «*Elements of X-ray Diffraction*», Addison Wesley, 1959
- [14] **Rodrigue LARDI**, thèse doctorat, « Etude du Système ZnO-AIN-ZrN » université de Rouen 2005.
- [15] **Dr. Hussein A. Dawoud; Mr. Samy K. Shaat** «*A Structural Study of Cu-Zn Ferrites by Infrared Spectra*»; Al-Aqsa University, 2006.
- [16] **R. A. Young**; *The Rietveld Method*. Oxford University Press, (1993).
- [17] **S.BEKHBEKH** ; thèse doctorat « Etude structurale par la méthode de Rietveld des précurseurs de faible stabilité thermique » ; Université Mentouri Constantine ; faculté des sciences exactes ; département de chimie ; 2012.
- [18] **G. N. J. Wagner** ; *Met. Soc. Conf* ; 1966.
- [19] **D. K. Smith**; «*Reviews in mineralogy*»; 1989.
- [20] **H. M. Rietveld**, *Acta. Crystallography; Herms*; (1967).
- [21] **Y. Jeanin**, *Techniques de l'ingénieur*, (1996).
- [22] **Xiao-Xia Tang, A. Manthiram, J.B. Goodenough**, *J. Solid State Chem.* 79 (1989) 250.
- [23] **S.A. Mazen, M.H. Abdallah, B.A. Sabrah, H.A.M. Hashem**, *Phys. Status Solidi (a)* 134 (1993) 263.
- [24] **A. Elfalaky**, *Appl. Phys. A* 59 (1994) 389.
- [25] **J.C. Dwcius, O.G. Main, A.W. Thomson**, *Proc. R. Soc. London, Ser.* 1963.
- [26] **H.M. Zaki, H.A. Dawoud**, *Physica B* 405 (2010) 4476–4479.

## **Résumé :**

Le but de ce travail est l'élaboration d'un ferrite spinel à base de cuivre-zinc où la formule générale s'écrit sous la forme  $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $x$  prend les valeurs de 0,2 . 0,5 . 0,8 . 1), à l'aide de la technique céramique de double frittage (double sintering ceramic technic) et la détermination des pics caractéristiques d'une structure cubique spinelle permettant ainsi la confirmation.

Pour la caractérisation nous avons utilisé un diffractomètre (**panalyticalX'PertPRO**) pour l'analyse cristallographique par diffraction des rayons X, qui permet l'identification de la nature et structure de nos échantillons et le calcul du paramètre de maille.

Le MEB a été utilisé dans le cadre d'une analyse morphologique et semi-qualitatif et une mesure de la composition et l'homogénéité chimique afin de confirmer la stœchiométrie.

**Mots clé :** ferrite, ferrite cuivre-zinc, structure spinelle, diffraction par rayon X, pic de diffraction.

## **Abstract:**

The purpose of this work is the development of a spinel ferrite copper-zinc where the formula is written as  $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  form ( $x$  takes values of 0,2 . 0,5 . 0,8 . 1), using double sintering ceramic technique and to determine the characteristic peaks of cubic spinel structure.

For characterization we used a diffractometer (panalyticalX'PertPRO) for crystallographic analysis by X-ray diffraction, which allows identification of the nature and structure of our samples and the calculation of the lattice parameter.

SEM was used as part of a morphological analysis and semi-qualitative and a measure of the composition and chemical homogeneity in order to confirm the stoichiometry.

**Key words:** ferrite, copper-zinc ferrite, spinel structure, X-ray diffraction, peak of diffraction.

## **الملخص:**

الهدف من هذا العمل هو تطوير الإسبنيل الفريت النحاس و الزنك حيث يتم كتابة الصيغة في شكل  $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  (حيث  $x$  يأخذ القيم من (0,2، 0,5، 0,8، 1))، وذلك باستخدام تقنية مزدوجة تلبد السيراميكية ، لتحديد القيم المميزة لهيكل الإسبنيل مكعب.

لتوصيف استخدمنا ديفراكتوميتر (**panalyticalX'PertPRO**) لتحليل البلورات بواسطة حيود الأشعة السينية، والذي يسمح بتحديد طبيعة و هيكل عيناتنا و حساب المعلمة شعرية.

وقد استخدم **SEM** كجزء من التحليل الصرفي و شبه النوعية و مقياسا لتكوين و التجانس الكيميائي من أجل تأكيد الصيغة الجزئية.

**كلمات مفتاحية :** فريت، فريت نحاس و الزنك ، أسبنل فريت، قمم الحيود.