



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



Université de Sfax
TUNISIE

THÈSE

Pour obtenir le grade de DOCTEUR en physique
Spécialité : Matière Condensée

Présentée par

Yousra Marouani

Sujet

Contribution à la compréhension des phénomènes d'ordre et désordre dans les hexaferrites
 $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x=0,0 ; 0,5$ et 1)

Soutenue le 18-02-2023 devant le Jury composé de :

- Mr. Mohamed Ellouze	(Pr. à l'Université de Sfax)	Président
- Mr. Manuel Almeida Valente	(Pr. à l'Université d'Aveiro)	Rapporteur
- Mme. Sabra Habli	(Pr. à l'Université de Carthage)	Rapporteuse
- Mr. Manuel Pedro Graça	(Pr. à l'Université d'Aveiro)	Examineur
- Mme. Maria Benilde Faria de Oliveira e Costa	(Pr. à l'Université de Coimbra)	Directrice de thèse
- Mr. Essebti Dhahri	(Pr. à l'Université de Sfax)	Directeur de thèse



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE
COIMBRA



Université de Sfax
TUNISIE



THÈSE

Pour obtenir le grade de DOCTEUR en physique
Spécialité : Matière Condensée

Présentée par

Yousra Marouani

Sujet

Contribution à la compréhension des phénomènes d'ordre et désordre dans les hexaferrites
 $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x=0,0$; $0,5$ et 1)

Remerciements

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre le Laboratoire de Physique Appliquée (LPA) de la Faculté des Sciences, Université de Sfax et l'Université de Coimbra, Portugal, Sous la direction de Mme Maria Benilde Faria de Oliveira e Costa, Professeur à l'Université de Coimbra et Monsieur Essebti DJAHRI, Professeur à la Faculté des Sciences de Sfax,

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mes deux encadrants, les Professeurs **Mme. Maria Benilde Faria de Oliveira e Costa** et **Mr. Essebti Dhahri**, tout d'abord pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoires et dirigé avec patience ce travail, puis pour leurs précieux conseils, leurs qualités humaines et l'étendue de leurs cultures scientifiques. Je leurs adresse l'expression de ma profonde gratitude et je tiens à ce qu'ils sachent que le plus grand honneur qu'ils m'ont fait est d'avoir eu confiance en moi. Je suis extrêmement fier d'avoir pu travailler avec eux. Veuillez trouver dans ce modeste travail l'expression de ma haute considération, de ma sincère reconnaissance et de mon profond respect.*

*Je remercie tous les membres du jury de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'évaluer ce travail. Je tiens grandement à remercier **Monsieur Mohamed Ellouze**, Professeur à la Faculté des Sciences de Sfax, d'avoir accepté de juger ce travail et de participer à ce jury de thèse en qualité de président. Je suis très reconnaissante à la spontanéité et à l'amabilité avec lesquelles vous avez accepté de juger mon travail. J'ai beaucoup apprécié votre vigueur scientifique et votre dynamisme professionnel. Veuillez trouver, cher Professeur, le témoignage de ma grande reconnaissance et de mon profond respect.*

*Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait **Monsieur Manuel De Almeida Valente**, Professeur à l'Université d'Aveiro et **Madame Sabra Habli** Maître de Conférences, Directrice de ISTEUB, Université de Carthage, qui ont acceptés de rapporter mon travail et participer à ce jury. Qu'ils trouvent ici l'expression de toute ma reconnaissance et de mon profond respect.*

*J'adresse mon profond remerciement à **Monsieur Manuel Pedro Graça**, Professeur à l'Université d'Aveiro, c'est pour moi un grand honneur que vous participez à ce jury et d'accepter d'examiner ce travail.*

*Je tiens à remercier infiniment **Monsieur El Kebir HLIL** Professeur à l'Université de Grenoble pour la réalisation des mesures magnétiques.*

*Je tiens à remercier **Dr. Ala Eddin Mabrouki** Assistant à la Faculté des Sciences de Gafsa, pour son aide, sa compétence sa disponibilité, son suivi de mes travaux toute la durée de cette thèse.*

*Je tiens à remercier aussi **Dr. Adel Benali** Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de Sfax, pour la réalisation des mesures diélectriques.*

*Mes remerciements vont aussi à l'accès de l'établissement **TAIL-UC** (Departamento de Física da Universidade de Coimbra, Portugal) financé dans le cadre du projet QREN-Mais Centro n° ICT_2009_02_012_1890.*

Mes remerciements vont également à tous les membres du Laboratoire de Physique Appliquée et à tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Enfin, Un grand merci à ceux qui m'ont connu de l'autre côté de la thèse, qui m'ont soutenu et encouragé, et surtout supporté au quotidien. Les mots n'existent pas pour dire à quel point je remercie mes parents et toute ma famille. Leur encouragement et leur assistance aussi bien matérielle que morale, m'ont permis de faire cette thèse dans des bonnes conditions. Merci infiniment à vous.

Merci beaucoup

Muito Obrigada

Thank you very much..

Résumé

Les hexaferrites de type M sont largement utilisées pour les aimants permanents, les supports d'enregistrement magnétique et les dispositifs de télécommunication. L'analyse des diffractogrammes, obtenus par diffraction des rayons X, montre que les matériaux

$Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x=0$; 0,5 et 1) s'indexent bien dans la structure hexagonale de la magnetoplumbite (type M) de groupe d'espace $P63/mmc$. L'analyse des courbes d'impédance a montré une diminution de la résistance électrique. Les porteurs de charges sont activés thermiquement et s'accumulent aux joints de grains, confirmant la nature semi-conductrice des matériaux. Le processus de conduction de $BaFe_{12}O_{19}$ est dominé par le modèle (CBH); tandis que le modèle (NSPT) domine la conduction de $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{12}O_{19}$.

Pour $SrFe_{12}O_{19}$ est dominée par le modèle NSPT à $T < 240$ K et par le modèle CBH au-dessus de 240 K. La variation de $\epsilon'(T, \nu)$ a confirmé les contributions des différents mécanismes de polarisation. Les valeurs élevées de ϵ' ($>10^4$) et les faibles pertes de nos composés suggèrent fortement qu'ils peuvent être de bons candidats pour des applications dans le domaine des radiofréquences et le stockage de l'énergie. L'ajustement des cycles d'hystérésis montre que M_s , M_r et H_c augmentent avec l'augmentation du taux de Sr. De plus, les valeurs de H_c indiquent que tous les échantillons sont durs, ce qui les rend prometteurs pour être utilisés dans la fabrication d'aimants permanents. Le calcul DFT montre bien que de l'augmentation de H_c est lié à l'augmentation de la constante d'anisotropie. Les spectres Mössbauer, à la température ambiante, des composés $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x=0$; 0,5 et 1) permettent d'étudier l'effet de la substitution des ions Ba^{2+} par les ions Sr^{2+} sur les cinq sous-réseaux importants. Il a été observé que les ions Fe^{3+} passent du site tétraédrique 4f1 principalement au site octaédrique 12k, mais aussi au site 2b, avec la substitution Sr^{2+} , de sorte que les ions Sr^{2+} occupent le site 4f1. Le champ hyperfin magnétique moyen $\langle B \rangle$ augmente avec la substitution de Ba^{2+} par Sr^{2+} .

Mots Clés : Hexaferrites, Autocombustion, Stockage d'énergie, Magnétisme, Diélectrique, Spectroscopie Mössbauer, calcul DFT.

Resumo

As hexaferrites do tipo M são amplamente utilizadas para ímãs permanentes, meios de gravação magnética e dispositivos de telecomunicações. A análise dos difratogramas, obtidos por difração de raios X, mostra que os materiais $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x=0; 0,5$ e 1) produzidos pelo método de autocombustão são bem indexados à estrutura hexagonal da magnetoplumbite (tipo M) do grupo espacial P63/mmc. A análise das curvas de impedância para diferentes frequências e temperaturas mostrou uma diminuição na resistência elétrica. Os portadores de carga são ativados termicamente e acumulam-se nas fronteiras de grãos, confirmando a natureza semicondutora dos materiais. O processo de condução para a amostra $BaFe_{12}O_{19}$ é dominado pelo modelo CBH; enquanto o modelo NSPT domina o processo de condução para a amostra $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{12}O_{19}$. Para $SrFe_{12}O_{19}$ a condução é dominada pelo modelo NSPT para $T < 240$ K e pelo modelo CBH acima de 240 K. A variação da constante dielétrica em função da temperatura e da frequência confirmou as contribuições dos diferentes mecanismos de polarização. Os altos valores de $(\epsilon' > 10^4)$ e as baixas perdas dos nossos compostos sugerem fortemente que eles podem ser bons candidatos para aplicações na área de radiofrequências e armazenamento de energia. Os ciclos de histerese mostram que a magnetização de saturação, a magnetização remanescente e o campo coercitivo aumentam com o aumento da concentração de Sr. Além disso, os valores do campo coercitivo indicam que todas as amostras são duras, o que as torna promissoras para uso na fabricação de ímãs permanentes. O cálculo DFT mostra claramente que o aumento do campo coercitivo está ligado ao aumento da constante de anisotropia. Os espectros de Mössbauer à temperatura ambiente dos compostos $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x=0; 0,5$ e 1) permitem estudar o efeito da substituição de íões Ba^{2+} por íões Sr^{2+} nas cinco sub-redes. Observou-se que os íões Fe^{3+} movem-se do sítio tetraédrico 4f1 principalmente para o sítio octaédrico 12k, mas também para o sítio 2b, com a substituição do Sr^{2+} , de modo que os íões Sr^{2+} ocupam o sítio 4f1. Verificou-se que o campo magnético hiperfino médio $\langle B \rangle$ aumenta com a substituição de Ba^{2+} por Sr^{2+} .

Palavras-chave: Hexaferrites, Autocombustão, Armazenamento de energia, Magnetismo, Dielétricos, Espectroscopia Mössbauer, Cálculos DFT.

Abstract

M-type hexaferrites are widely used for permanent magnets, magnetic recording media and telecommunication devices. The analysis of the diffractograms, obtained by X-ray diffraction, shows that the materials $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x=0; 0.5$ and 1) index well in the hexagonal structure of magnetoplumbite (type M) of space group $P63/mmc$. Analysis of the impedance curves showed a decrease in electrical resistance. The charge carriers are thermally activated and accumulate at the grain boundaries, confirming the semiconducting nature of the materials. The conduction process of $BaFe_{12}O_{19}$ is dominated by the (CBH) model; while the (NSPT) model dominates the conduction of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{12}O_{19}$.

For $SrFe_{12}O_{19}$ is dominated by the NSPT model at $T < 240$ K and by the CBH model above 240 K. The variation of $\epsilon'(T, \nu)$ confirmed the contributions of the different polarization mechanisms. The high values of $\epsilon' (>10^4)$ and the low losses of our compounds strongly suggest that they may be good candidates for applications in the field of radiofrequency and energy storage. Fitting hysteresis cycles shows that M_s , M_r and H_c increase with increasing Sr level. In addition, H_c values indicate that all samples are hard, making them promising for use in the manufacture of permanent magnets. The DFT calculation clearly shows that the increase in H_c is linked to the increase in the anisotropy constant. The Mössbauer spectra, at room temperature, of the compounds $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x=0; 0.5$ and 1) make it possible to study the effect of the substitution of Ba^{2+} ions by Sr^{2+} ions on the five important sublattices. It was observed that the Fe^{3+} ions move from the 4f1 tetrahedral site mainly to the 12k octahedral site, but also to the 2b site, with the Sr^{2+} substitution, so that the Sr^{2+} ions occupy the 4f1 site. The mean magnetic hyperfine field $\langle B \rangle$ increases with the substitution of Ba^{2+} by Sr^{2+} .

Keywords: Hexaferrites, Autocombustion, Energy storage, Magnetism, Dielectric, Mössbauer spectroscopy, DFT calculation.

Liste des figures

Figure I.1: Cycle d'hystérésis	10
Figure I.2: Cycle d'hystérésis des matériaux doux et durs	11
Figure I.3: Présentation des différentes polarisations en fonction de la fréquence	13
Figure I.4: Principe de la mesure en spectroscopie	17
Figure I.5: Diagramme de Nyquist par spectroscopie d'impédance complexe d'un matériau céramique. R_g et R_{gb} sont, respectivement, les résistances des grains et des joints de grains	19
Figure I.6: Permittivité et pertes diélectriques des modes de relaxation et de résonance	20
Figure I.7: Schéma d'un condensateur	21
Figure I.8: Variation des composantes réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' de la permittivité en fonction de la fréquence suivant le modèle de Debye	22
Figure I.9: Diagramme Cole-Cole	23
Figure I.10: Diagramme de composition des ferrites ferromagnétiques	27
Figure I.11: Mailles cristallographiques des hexaferrites de baryum et de strontium	28
Figure II.1: (a) Schéma du diffractomètre $\theta - 2\theta$ et (b) Principe de la loi de Bragg.	38
Figure II.2: Schéma du principe d'interaction électron-matière en microscopie électronique à balayage.	39
Figure II.3: Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)	42
Figure II.4: Schéma de magnétomètre de mesure d'aimantation par extraction axiale	43
Figure II.5: Représentation expérimentale de la spectroscopie Mössbauer dans la géométrie de transmission	44
Figure II.6: Diffusion élastique et inélastique de la lumière par les molécules	50
Figure II.7: Exemple de spectre Raman	51
Figure III.1: Protocole d'élaboration des hexaferrites par la méthode d'autocombustion	59
Figure III.2: (a) Diffractogrammes des rayons X des composés $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ [$x = 0, 0,5$ et 1], (b) Amplification du pic principal des diffractogrammes	60
Figure III.3: Diffractogrammes XRD obtenus par affinement Rietveld des hexaferrites $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0, 0,5$ et 1)	62
Figure III.4: Diagrammes de Williamson–Hall de $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ synthétisés par les méthodes d'autocombustion	63
Figure III.5: Micrographies MEB de $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ composés	64
Figure III.6: Images TEM de $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ (a)- $x= 0,0$; (c)- $x = 0,5$; (e)- $x=1$ et histogrammes correspondants des tailles de particules (b) $x=0,0$, (d) $x=0,5$, (f) $x= 1$	65
Figure III.7: Spectres Raman de l'hexaferrite $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ [(a) $x = 0,0$, (b) $x=0,5$ et (c) $x= 1$].	67
Figure III.8: Spectres de conductivité à différentes températures de $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$	69

Figure III.9: Evolution en température du paramètre « s » et « 1-s » des composés $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ [(a) $x = 0,0$, (b) $x = 0,5$, (c) et (d) pour $x = 1$]	72
Figure III.10: Variation de $\ln(\sigma dc.T)$ vs. $(1000/T)$ de $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ [(a) $x=0,0$; (b) $x=0,5$; (c) $x= 1$]. Variation de $\ln(\sigma dc)$ vs. $(T^{0,25})$ de $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ [(d) $x= 0,0$; (e) $x=0,5$ et (f) $x=1$]	74
Figure IV.1: Dépendance en fréquence de la partie réelle de l'impédance (Z') à différentes températures de $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ composés	84
Figure IV.2: Dépendance en fréquence de la partie imaginaire de l'impédance (Z'') à différentes températures de $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ composés.	85
Figure IV.3: Courbes d'impédance complexe de Z'' en fonction de Z' (courbe de Nyquist) à différentes températures de $BaFe_{12}O_{19}$	86
Figure IV.4: Courbes d'impédance complexe de Z'' en fonction de Z' (courbe de Nyquist) à différentes températures de $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{12}O_{19}$	87
Figure IV.5: Courbes d'impédance complexe de Z'' en fonction de Z' (courbe de Nyquist) à différentes températures de $SrFe_{12}O_{19}$	88
Figure IV.6: Les diagrammes d'Arrhenius du logarithme de la résistance de grains (R_g) et des joints des grains (R_{gb}) en fonction de $1000/T$ des composés $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$	90
Figure IV.7: Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence de $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ [(a) $x = 0,0$, (b) $x=0,5$ et (c) $x= 1$]	92
Figure IV. 8: Partie imaginaire de la constante diélectrique en fonction de la fréquence de $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ [(a) $x = 0,0$, (b) $x=0,5$ et (c) $x= 1$]	93
Figure IV. 9: Variation des pertes diélectrique en fonction de la fréquence de $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ [(a) $x = 0,0$, (b) $x=0,5$ et (c) $x= 1$].	94
Figure IV.10: La dépendance en fréquence de la partie réelle du modulus électrique complexe M' à différentes températures des composés $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$	96
Figure IV.11: Dépendance en fréquence de la partie imaginaire du modulus électrique complexe M'' à différentes températures de mesure des composés $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$	96
Figure IV.12: Tracé de Nyquist (M^*) du modulus diélectrique des composés $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$	97
Figure IV.13: Variation en fonction de la fréquence (a) la constante diélectrique et (b) la tangente de perte de $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0 ; 0,5, 1$).	98
Figure IV.14. (a): Variation en fonction de la fréquence de la conductivité alternative σ_{ac} de $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0 ; 0,5, 1$), (b, c et d) Ajustement de la conductivité de (b) Ba, (c) BaSr et (d) Sr	100
Figure. IV.15: Nyquist de $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0 ; 0,5$ et 1)	101
Figure IV.16: Bode amplitude et de phase angulaire Terrain des hexaferrites $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0 ; 0,5$ et 1)	102
Figure IV.17: (a) Partie imaginaire normalisée de l'impédance par rapport à la fréquence et (b), (c) et (d) Variations des parties imaginaires du modulus et de l'impédance en fonction de la fréquence des hexaferrites $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0 ; 0,5$ et 1)	104
Figure V.1: Diffractogrammes des rayons X des composés $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x=0,0 ; 0,5$ et 1).	114

Figure V.2: (a) Structure cristalline de $BaFe_{12}O_{19}$, (b) magnétique stable structure des matériaux hexaferrite de type M	114
Figure V.3: Densité d'état (DOS) total et partiel pour $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x=0$ et 1)	115
Figure V.4: Intégrales d'échange entre sous-réseaux pour $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x=0$ et 1)	116
Figure V.5: Variation de l'aimantation en fonction de la température de $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x=0, 0,5$ et 1)	118
Figure V.6: Cycles d'hystérésis pour les composés $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ mesurées à 300 K.	119
Figure V.7: Cycles d'hystérésis de $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x=0; 0,5$ et 1) mesurées sous un champ magnétique appliqué jusqu'à 9 T	121
Figure V.8: Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué en 300K.	122
Figure V.9: Cycles d'hystérésis pour $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x=0, 0,5$ et 1).	125
Figure V.10: cycles d'hystérésis à 5K de $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x=0, 0,5$ et 1) ajustés par l'équation	126
Figure V.11: Spectres Mössbauer à température ambiante des échantillons $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0, 0,5$ et 1)	129
Figure V.12: Variation du champ hyperfin (B), du déplacement isomérique (δ), de la séparation quadrupolaire (Δ) et de l'aire relative (RA^*) des ions Fe^{3+} dans les positions 12K, 4f1, 4f2, 2a et 2b, en fonction de x , pour les échantillons $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0; 0,5$ et 1).	131

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Les différents types de polarisation	16
Tableau I. 2 : Relation entre Z^* , M^* , Y^* et C_0 désigne la capacité de la cellule à vide	18
Tableau I. 3 : Valeurs des capacitances et leur interprétation	18
Tableau I.4 : Différents types d'hexaferrites	27
Tableau II.1: Les caractéristiques des magnétomètres BS1 et BS2	43
Tableau II.2: Description et illustration des interactions hyperfines qui se produisent dans la spectroscopie Mössbauer	45
Tableau III.1 : Paramètres obtenus par analyse de Rietveld des motifs illustrés à la figure 2	60
Tableau III.2 : Tailles moyennes des cristallites calculées par la relation de Scherrer (DSC) et par l'équation de Williamson–Hall (DWH)	63
Tableau III.3 : Taille moyenne des cristallites (DSC) et granulométrie moyenne DTEM	66
Tableau III.4 : Caractéristiques Raman avec modes vibrationnels attribués	67
Tableau III.5 : Résultats de l'ajustement de la conductivité en courant alternatif par la loi de puissance de Jonscher pour $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ [$x = 0,0$; $x=0,5$ et $x= 1$].	73
Tableau IV.1: paramètres issues de l'ajustement par le logiciel Z-view (R_g , R_{gb} , CPE_{gb} , CPE_g , α_{gb} et α_g) ; (a) $x=0,0$; (b) $x=0,5$, et (c) $x=1$	89
Tableau IV.2 : Energies d'activation des deux contributions, grains et joints de grains, calculées pour les trois composés $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0$; $0,5$; $1,0$)	91
Tableau IV.3: Résultats d'ajustement de la loi de puissance de Jonscher de la conductivité alternative pour $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0$; $0,5$ et 1)	99
Tableau IV.4 : Paramètres d'ajustement pour les grains et les joints de grains de l'hexaferrite $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0$; $0,5$ et 1) à 400 K	102
Tableau V.1: Moment magnétique calculé exprimé en (μB) pour l'hexaferrite $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x=0$ et 1)	116
Tableau V.2 : Moment magnétique calculé pour une molécule, énergie d'anisotropie magnétocristalline (EMCA), constante anisotrope (K), champ d'anisotropie (H_a) pour l'hexaferrite $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x=0$ et 1)	117
Tableau V.3 : Paramètres magnétiques pour $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x=0, 0,5$ et 1) du fit des cycles d'hystérésis.	120
Tableau V.4 : Paramètres d'anisotropie des échantillons de $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x=0, 0,5$ et 1).	121
Tableau V.5 : Paramètres d'ajustement des cycles d'hystérésis	126
Tableau V.6 : Paramètres Mössbauer obtenus le l'ajustement des spectres de la Figure V.11. Déplacement isomérique (δ), Séparation quadrupolaire (Δ), Champ magnétique hyperfin (B), largeur à demi-hauteur (W), aire relative (RA) et aire relative seulement de l'hexaferrite (RA^*)	130

Liste des Symboles

f : fréquence [Hz].

k_B : la constante de Boltzmann.

T_c : Température de Curie.

μ : perméabilité magnétique exprime en Henry par mètre [H.m⁻¹].

μ₀ : perméabilité magnétique du vide.

B : champ magnétique exprime en Tesla [T].

c : vitesse de la lumière dans le vide.

D : déplacement électrique [C.m⁻²].

ε* : permittivité complexe [F.m⁻¹].

ε : permittivité diélectrique [F.m⁻¹].

ε' : partie réelle de la permittivité complexe.

ε'' : partie imaginaire de la permittivité complexe.

ε_∞ : la permittivité haute fréquence.

ε_s : la permittivité basse fréquence.

E : champ électrique [V.m⁻¹].

H : champ d'excitation magnétique [A.m⁻¹].

H_c : champ coercitif [A.m⁻¹].

J : densité de courant [A m²].

β : la largeur à mi-hauteur.

E_a : l'énergie d'activation.

W_H : la hauteur maximale de la barrière.

M : aimantation magnétique.

M_r : aimantation rémanente.

M_s : aimantation à saturation.

N : nombre de moments magnétiques.

n : ordre de la diffraction.

T : température absolue (Kelvins).

tgδ : facteur de perte diélectrique.

d : la distance inter-réticulaire.

Θ : angle d'incidence sur le plan cristallin considéré.

λ : longueur d'onde du faisceau incident (Mètre).

σ* : conductivité complexe [S.m⁻¹]

χ : susceptibilité magnétique d'un matériau [sans unité].

CPE : l'élément de constante de phase.

τ₀ : le temps de relaxation.

ω : la fréquence angulaire.

Liste des Abréviations

DRX : Diffraction des Rayons X

BC : Bande de Valence

BV : Bande de Conduction

BI : Bande interdite (gap)

MEB : Microscope Électronique à balayage

MET : Microscope Électronique à transmission

QMT : Modèle de conduction par effet tunnel (Quantum Mechanical Tunneling)

NSPT : Modèle de conduction par effet tunnel du petit polaron (Nonoverlapping Small Polaron Tunneling)

OLPT : Modèle de conduction par effet tunnel du grand polaron (Overlapping Large-Polaron Tunneling)

CBH : Modèle de saut de barrière corrélée (Correlated Barrier Hopping)

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I: Generalites et etude bibliographique.....	5
I. Introduction:.....	7
II. Rappel Electromagnetisme:	7
1. Historique:.....	7
2. Propriétés électromagnétique du milieu:.....	8
➤ Les équations de Maxwell	8
➤ Les différents types du magnétisme :	8
2.1. Substances diamagnétiques :	8
2.2. Substances paramagnétiques :	8
2.3. Substances antiferromagnétiques :	9
2.4. Substances ferromagnétiques :	9
2.5. Substances ferrimagnétiques :	9
3. Cycle d'Hystérésis.....	10
➤ Définition:.....	10
➤ Le champ coercitif:.....	10
III. Dielectrique:	11
1. Définition:	11
2. Phénomène de polarisation:	12
3. Spectroscopie d'impédance.....	16
3.1. Objectif et principe.....	16
3.2. Représentation de Nyquist et circuit électrique équivalent.....	18
3.3. Constante d'élément de phase (CPE)	19
4. Perte de diélectrique	20
5. La constante diélectrique.....	20
6. Les modèles de relaxation:	21
IV. Les Ferrites:.....	23
1. Généralités:.....	23
2. Les différents types des Ferrites:.....	24
3. Propriétés des hexaferrites:	26

3. 1. Composition chimique:	26
3.2. Propriétés structurales de l'hexaferrite de baryum.....	27
Conclusion:.....	28
Références	29

CHAPITRE II: Techniques d'élaboration et de caractérisation 33

I. Introduction.....	35
II. Techniques d'élaboration:	35
II.1 Solide-Solide	35
II.2 Sol-Gel.....	36
II.3 Hydrothermale	36
II.4 Autocombustion.....	36
III. Techniques de caractérisation :	37
III.1. Diffraction des rayons X (DRX)	37
III.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse par énergie dispersive de rayons -X (EDX)	38
III.3 Microscopie Electronique à Transmission (MET)	40
III.4. Magnétométrie à Échantillon Vibrant (VSM).....	41
III.5. Spectroscopie Mössbauer	43
III.6. Caractérisation optique.....	47
III.6.1. Spectroscopie de réflectance diffuse	47
III.6.2. Spectroscopie Raman	48
Conclusion.....	51
Références	52

CHAPITRE III: Elaboration des hexaferrites de baryum $BaFe_{12}O_{19}$ dopé au Sr:

Caractérisation physico-chimique et étude de la conductivité électrique..... 55

I. Introduction.....	57
II. Elaboration des hexaferrites $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0,0, 0,5$ et 1) par autocombustion....	58
III. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	59
IV. Etude morphologique	64
IV.1. Microscopie Electronique à Balayage MEB	64
IV.2. Microscopie Electronique à Transmission MET	64
V. Analyse par spectrométrie Raman.....	66
VI. Etudes de conductivité électrique :	68

Conclusion.....	75
Références	76
CHAPITRE IV: Etude des propriétés diélectriques des exaferrites de baryum BaFe₁₂O₁₉ dopé au Sr: Analyse d'impédance et de permittivité	81
I. Introduction.....	83
II. Analyse d'impédance	83
III. Analyse de la permittivité	91
IV. Analyse du modulus.....	95
V Etude des propriétés diélectriques à l'ambiante	97
Conclusion.....	104
Références	105
CHAPITRE V: Études expérimentales et théoriques des propriétés magnétiques des hexaferrites Ba_{1-x}Sr_xFe₁₂O₁₉ (x=0; 0,5 et 1).....	111
I. Introduction.....	113
II. Rappel cristallographique	113
III. Calcul par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT	114
III.1. Détails du calcul	114
III.2. Résultat du calcul	115
IV. Etude magnétique.....	118
IV.1. Propriétés magnétiques à 300K.....	118
IV.2. Propriétés magnétiques à 5K.....	124
V. Etude par spectrométrie Mössbauer	127
Conclusion.....	132
Références	133
CONCLUSION GENERALE	139

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

À l'heure actuelle, les ferrites hexagonales sont des matériaux magnétiques bien étudiés pour de nombreuses utilisations, on les trouve dans des aimants permanents ainsi que dans des composants pour des applications haute fréquence. L'intérêt pour des hexaferrites a été renforcé par la découverte de la magnéto-électricité intrinsèque avec un fort couplage d'ordre magnétique et électrique ainsi que par l'émergence de divers systèmes d'hexaferrites de faible dimension (par exemple nanoparticules et couches minces). Afin d'améliorer leurs performances dans les applications et à dévoiler la physique associée, des efforts sont encore consacrés aux systèmes d'hexaferrites.

Les ferrites sont omniprésentes dans les systèmes qui envoient, reçoivent et manipulent des signaux électromagnétiques à très haute fréquence pour les bandes de fréquences quasi-optiques. Ils sont des composés céramiques qui ont une résistivité électrique beaucoup plus élevée que les matériaux ferromagnétiques métalliques. Les ferrites réduisent les pertes par courants de Foucault et absorbent également la pénétration du champ électromagnétique. Les ferrites peuvent être divisés en trois catégories, à savoir les spinelles, les hexagones et les grenats en fonction de leurs structures du réseau cristallin. Les ferrites, de formule $MFe_{12}O_{19}$ ($M = Ba, Sr, Pb$), sont des matériaux qui ont une structure magnetoplumbite communément appelée structure hexagonale. Les hexaferrites hexagonales contenant du Baryum comme cations divalents sont les meilleures ferrites [1]. Les hexaferrites de type M ont une structure construite à partir des blocs S intercalés par le bloc R et sont décrits symboliquement comme RSR^*S^* où * indique la rotation de 180° du bloc structurale par rapport à l'axe hexagonal c.

De nos jours, en raison de la nature changeante des technologies quotidiennes comme le RADAR, les micro-ondes, la communication, etc., il existe un besoin de matériaux qui doivent avoir une magnétisation à saturation élevée, une anisotropie magnétique élevée, une excellente stabilité chimique et une résonance naturelle élevée [2]. Toutes ces propriétés énoncées ci-dessus ne sont possédées que par l'hexaferrite $BaFe_{12}O_{19}$, de sorte que les hexaferrites de type M ont été étudiées de manière intensive au cours des dernières années et sont devenues l'un des matériaux les plus high-tech [3]. En raison de l'anisotropie magnétocristalline intrinsèque plus importante, l'hexaferrite de baryum de type M peut être utilisée à une fréquence beaucoup plus élevée que les ferrites à structure spinelle et grenat [4]. Il peut être utilisé comme un aimant

permanent, un support d'enregistrement magnétique et magnéto-optique à haute densité et des filtres pour les appareils à micro-ondes. Étant donné que la technique de synthèse joue un rôle très essentiel pour les modifications des propriétés de l'hexaferrite $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, de nombreux chercheurs ont synthétisé le même matériau par différentes méthodes [5-6]. Les hexaferrites de baryum de type M sont assez lourdes comme dans les matériaux granulaires, ce qui limite leur application pratique dans les matériaux d'absorption et de blindage des micro-ondes. Cela peut être réduit en produisant ces matériaux avec une faible dimension et une grande surface spécifique, ce qui améliorera la capacité d'absorption par unité de masse [3]. L'exploration des ferrites nanométriques est l'un des domaines de recherche les plus impératifs et les plus dynamiques dans le domaine des nanotechnologies. Les nanomatériaux sont des matériaux possédant une ou plusieurs caractéristiques dimensionnelles ayant une longueur de l'ordre du nanomètre. Ils manifestent des propriétés extrêmement fascinantes et utiles dues aux nano dimensions et qui peuvent être exploitées pour une variété de technologies d'ingénierie, la nano photonique, la conversion de l'énergie solaire, l'optoélectronique, les capteurs, l'étiquetage, la catalyse et dans des applications médicales. Le rapport volume/surface est élevé dans les nanomatériaux qui améliorent efficacement les propriétés physiques, chimiques et magnétiques. De plus, ces propriétés sont souvent différentes de celles des matériaux massifs. C'est un fait bien connu que les propriétés diélectriques des ferrites dépendent fortement de la fréquence. Comme la qualité de la poudre ferrite a une forte influence sur les performances du dispositif final, l'étude des propriétés diélectriques et de la conductivité électrique alternative à différentes fréquences donnera des informations précieuses sur le phénomène de conduction dans ces matériaux.

Dans ce travail de thèse, on s'intéresse à l'étude du système $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ avec ($x=0 ; 0,5$ et 1). Les hexaferrites préparés $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ dérive de la ferrite de baryum $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ayant des propriétés intéressantes telles qu'une aimantation à saturation élevée, une stabilité chimique, un champ coercitif élevé... etc. Les oxydes $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ sont obtenus par substitution d'un ion de Baryum dans le site tétraédrique par un ion Strontium. On a utilisé la méthode « d'autocombustion » pour l'élaboration de ces hexaferrites principalement sous forme de poudre de taille nanométrique à haute densité avec une granulométrie petite et uniforme afin de pouvoir étudier ses propriétés structurales, électriques, magnétiques et diélectriques qui peuvent être liées à sa nanostructure.

Afin de décrire les étapes importantes ayant conduit à l'aboutissement de ce travail, nous avons structuré ce manuscrit en cinq (05) chapitres principaux traitants les contenus suivants :

- ◆ Le chapitre **I** présente une revue bibliographique dans laquelle sont données et expliquées les notions de base nécessaires à la compréhension du sujet traité visant les propriétés structurales et physiques des hexaferrites.
- ◆ Dans le chapitre **II**, sont expliquées respectivement les techniques expérimentales utilisées pour l'élaboration et la caractérisation des hexaferrites préparées.
- ◆ Dans le chapitre **III**, il y a deux parties, la première, s'intéresse aux analyses physico-chimiques (propriétés structurales, morphologiques et vibrationnelle des nanopoudres de $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$) et dans la deuxième partie, sont détaillées les propriétés de conduction dans les hexaferrites du baryum substitué.
- ◆ Le chapitre **IV** traite l'étude des propriétés diélectriques (analyse d'impédance et de permittivité) des hexaferrites de baryum $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ dopé au Sr.
- ◆ Le chapitre **V** est consacré aux études expérimentales et théoriques des propriétés magnétiques des hexaferrites $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x=0 ; 0,5$ et 1)

La dernière partie de cette thèse est réservée aux publications scientifiques qui ont fait l'objet de mes travaux de thèse.

Références:

- [1] R.C. Pullar, S.G. Appleton, The manufacture, characterisation and microwave properties of aligned M ferrite fibres, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 186 (1998) 326-332.
- [2] R.C. Pullar, Hexagonal ferrites: a review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics, *Progress in Materials Science* 57 (2012) 1191–1334.
- [3] J. Mürbe, J. Töpfer, High permeability Ni–Cu–Zn ferrites through additive-free low-temperature sintering of nanocrystalline powders, *Journal of the European Ceramic Society* 32 (2012) 1091–1098.
- [4] T. Tsutaoka, N.Koga, Magnetic phase transitions in substituted barium ferrites $\text{BaFe}_{12-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_x\text{O}_{19}$ with $x=0-5$, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 325 (2013) 36-41.
- [5] S. Majhi, Dielectric and Magnetic behaviour of Substituted Strontium M-Hexagonal Ferrite, (Thèse) (2013) 20-27.
- [6] S. Bierlich, J. Töpfer, Low-temperature firing of substituted M-type hexagonal ferrites for multilayer inductors, *IEEE Transactions on Magnetics*, 48 (2012) 1556-1559.

Chapitre I:
Généralités et étude bibliographique

I. Introduction:

Le premier chapitre de ce manuscrit permet d'introduire les notions essentielles qui seront nécessaires à l'étude des hexaferrites, qui sont à l'heure actuelle des matériaux intéressants et prometteurs pour leurs propriétés et leurs applications.

Depuis quelques dizaines d'années, les hexaferrites ont incité un grand nombre de chercheurs d'intensifier leurs investigations dans ce domaine. Ces oxydes présentent des propriétés intéressantes. Ce travail de thèse s'engage dans l'étude de ces matériaux, qui s'inscrivent dans l'évolution des nombreux travaux effectués ces dernières années sur les hexaferrites présentant des propriétés magnétiques, électriques et diélectrique très intéressantes. Avant d'aborder l'étude des propriétés physiques d'un matériau, le chercheur doit se familiariser avec quelques concepts de base et connaître les théories les plus utiles. En se limitant à une présentation sommaire des notions essentielles à une telle étude, ce chapitre traite les points suivants :

- Le magnétisme.
- La conduction électrique.
- La polarisation diélectrique.
- La relaxation diélectrique.

II. Rappel Electromagnetisme:

1. Historique:

En 1820, l'électromagnétisme apparaît, suite à la célèbre expérience de Hans Christian Oersted, sur l'effet du courant électrique sur une aiguille magnétique [1]. En découvrant la relation entre l'électricité et le magnétisme, ouvrant la voie à l'électromagnétisme, qui allait devenir l'un des piliers de la physique au XIXe siècle.

En 1864, James Clerk Maxwell réussit à formaliser rigoureusement les concepts du champ électrique et du champ magnétique, qui sont l'œuvre d'Ampère et de Faraday.

C'était Heinrich Hertz qui a développé par ces lois fondamentales, en 1888, qui sont montrés empiriquement. Grâce à la décharge électrostatique, Heinrich Hertz a pu produire des ondes de grandes longueurs d'onde (ondes hertziennes) dont il a mesuré et vérifié leur vitesse de propagation. Cette expérience a également mis en évidence les phénomènes de réfraction et de réflexion des ondes.

Par la suite, l'électromagnétisme prend un nouvel accès avec le développement technologique continu dans les domaines de l'électronique et de la télécommunication. [2-3]

2. Propriétés électromagnétique du milieu:

➤ Les équations de Maxwell

La propagation d'une onde électromagnétique dans un matériau est l'ensemble des propriétés magnétique et électrique, c'est à dire la perméabilité magnétique, la permittivité diélectrique et la conductivité électrique. En 1881, Maxwell a pu baptiser des relations entre ces différentes propriétés et les champs électrique et magnétique. Portant le nom de « équations de Maxwell », ces relations sont complétées par des relations constitutives impliquant des paramètres complexes, dépendant de la fréquence, qui représentent les propriétés électromagnétiques microscopiques des matériaux.

L'électromagnétisme décrit par les équations de Maxwell. Ces équations décrivent quantitativement les interactions entre les charges électriques, le courant électrique, le champ électrique et le champ magnétique comme suit :

$$\text{Équation de Maxwell Gauss} \quad \nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (1.1)$$

$$\text{Équation Maxwell Thomson} \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (1.2)$$

$$\text{Équation Maxwell Faraday} \quad \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.3)$$

$$\text{Équation Maxwell Ampère} \quad \nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (1.4)$$

Avec,

ρ est la densité de charges volumique exprimée en $C. m^{-3}$,

j est la densité volumique de courant exprimée en $A. m^{-3}$,

$\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} F. m^{-1}$ est la permittivité du vide,

$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} H. m^{-1}$ est la perméabilité magnétique du vide.

➤ Les différents types de magnétisme :

2.1. Substances diamagnétiques :

Les matériaux diamagnétiques sont caractérisés par des atomes à couches électroniques complètes. La courbe $M(H)$ est linéaire, et caractérisée par une pente négative produisant ainsi une susceptibilité négative et de faible valeur.

2.2. Substances paramagnétiques :

Le paramagnétisme est un processus d'aimantation par passage d'un état désordonné à un état ordonné. Les moments magnétiques sont aléatoirement orientés en absence d'un champ

appliquée et l'aimantation résultante est donc nulle. Contrairement, lorsqu'on applique un champ magnétique, des spins s'orientent dans la même direction du champ appliqué.

2.3. Substances antiferromagnétiques :

Dans un matériau antiferromagnétique, les spins sont alignés antiparallèlement (de sorte que les moments magnétiques adjacents sont alignés avec le même module dans des directions opposées les unes aux autres). Un matériau antiferromagnétique présente une susceptibilité caractérisée par un maximum à une température dite température de Néel T_N .

Chaque moment magnétique dans un atome formant un matériau antiferromagnétique annule le voisin. C'était le critère des valeurs faibles de l'aimantation.

2.4. Substances ferromagnétiques :

Les matériaux ferromagnétiques sont caractérisés par l'apparition d'une aimantation spontanée M_{sp} en l'absence d'un champ magnétique appliqué [4]. La transition de phases entre l'état ferromagnétique et l'état paramagnétique se produit à une température, appelée température de Curie (T_C).

Pour le ferromagnétisme, l'aimantation spontanée est très élevée et la susceptibilité est très grande et elle varie avec H . Dans une substance ferromagnétique, les moments magnétiques des atomes voisins sont ordonnés parallèlement entre eux.

La susceptibilité magnétique des substances ferromagnétiques est donnée par la loi de Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (1.5)$$

T_C est la température de Curie au-delà de laquelle les ferromagnétiques se comportent comme des paramagnétiques. Ce dernier point peut s'expliquer par l'augmentation de l'agitation thermique des atomes qui deviennent plus mobiles et moins stables.

2.5. Substances ferrimagnétiques :

Les matériaux ferrimagnétiques et ferromagnétiques sont très associés et leurs comportements thermiques à champ magnétique appliqué sont quasi identiques. Au niveau de disposition des moments magnétiques, les matériaux ferrimagnétiques sont plus proches aux matériaux antiferromagnétiques du fait que les spins des atomes dans les systèmes ferrimagnétiques sont couplés antiparallèlement. Dans les matériaux ferrimagnétiques, les moments magnétiques adjacents présentent des amplitudes différentes. Les différents moments magnétiques s'additionnent pour former un seul moment magnétique aligné avec le champ magnétique.

3. Cycle d'Hystérésis

➤ Définition:

Les propriétés du matériau peuvent être étudiées par l'analyse du cycle d'hystérésis [5]. Le comportement graphique expérimental de la variation de l'aimantation M en fonction de l'intensité du champ magnétique appliqué H , $M = f(H)$ à température constante ($T < T_c$), est représenté sur la Figure I.1).

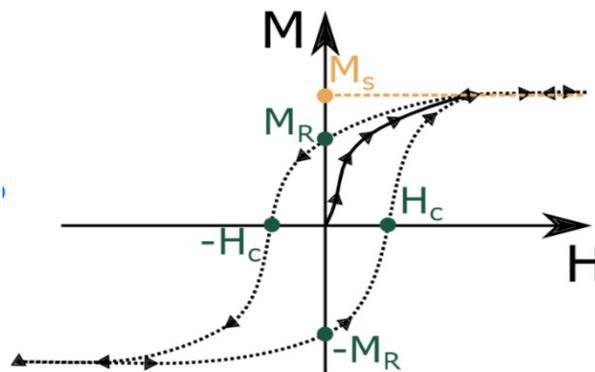


Figure I. 1: Cycle d'hystérésis [6]

Lorsqu'un champ magnétique externe est appliqué à un matériau ferromagnétique tel que le fer, les domaines atomiques s'alignent parallèlement avec ce champ. Même lorsque le champ est nul, une partie de l'alignement sera conservée : on dit que le matériau s'est aimanté.

L'aimantation M suit la courbe initiale. Cette courbe augmente d'abord rapidement puis se rapproche d'une asymptote appelée saturation magnétique M_s . Si le champ magnétique est réduit de manière monotone, l'aimantation M est décalée de l'origine d'une quantité appelée aimantation rémanente M_r , et la valeur d'aimantation minimale atteinte est $(-M_r)$. A partir de ce point, le processus de décroissance se poursuit et l'aimantation diminue jusqu'à s'annuler à une valeur du champ magnétique appliqué appelée champ coercitif H_c . La courbe fermée, qui ne change plus avec l'augmentation du champ, est appelée cycle d'hystérésis [7-9].

➤ Le champ coercitif :

Le champ coercitif H_c [10] est un champ magnétique appliqué dans une direction donnée aux particules aimantées pour annuler leur aimantation. Les matériaux magnétiques comme les ferrites peuvent être répartis selon leurs coercivités en deux familles. Les matériaux qui présentent une forte coercivité sont qualifiés de durs, et ceux qui présentent une faible coercivité sont qualifiés de doux.

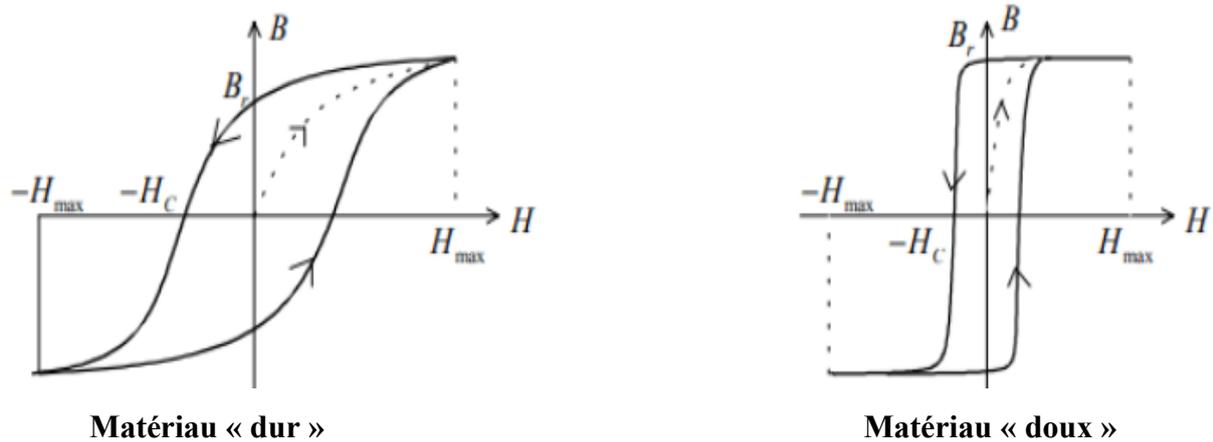


Figure I.2 : Cycle d'hystérésis des matériaux doux et durs [11]

Les matériaux magnétiques durs s'aimantent et se désaimantent difficilement et présentent un cycle d'hystérésis très large (Figure I. 2). Ils sont caractérisés par une forte aimantation rémanente, une faible perméabilité, un champ coercitif H_c important et une aimantation à saturation très élevée. Ainsi, les ferrites dures sont utilisées pour fabriquer des aimants permanents.

Les matériaux doux s'aimantent et se désaimantent facilement et présentent des cycles d'hystérésis étroits (Figure I. 2). Ils sont caractérisés par une grande perméabilité et un faible champ coercitif. Par exemple, les ferrites douces sont utilisées généralement pour les transformateurs.

III. Diélectrique:

1. Définition:

Un milieu diélectrique est un isolant qui se polarise avec l'application d'un champ extérieur.

Il présente deux propriétés principales :

* Un milieu diélectrique limite le déplacement des porteurs de charges, ce qui abaisse énormément la conductivité et donc il est évident de le confondre avec un isolant. L'application d'un champ intense ne modifie pas l'intensité du courant enregistré qui reste toujours faible à cause du manque d'électrons, qui sont capables de se déplacer.

** Un milieu diélectrique a tendance d'être polarisable sous un champ électrique. Ce dernier permet de forcer les charges négatives de se déplacer par rapport aux charges positives d'une très faible distance sans les isoler de l'autre (inférieures aux distances atomiques), réduisant ainsi le champ électrique que le système éprouve, et donnant lieu à un phénomène de polarisation.

2. Phénomène de polarisation:

Lors de l'application d'un champ électrique à un matériau diélectrique, les ions constituant les molécules sont forcés de se déplacer d'une très faible distance par rapport aux positions d'équilibre initiales. Il est théoriquement vrai que les diélectriques ne contiennent pas de porteurs de charges libres, mais ils sont généralement présents en raison d'impuretés. Ces porteurs sont censés de se déplacer en sens inverse sur une longue distance.

La connaissance de l'origine des différents moments dipolaires électriques dans un matériau est fondamentale pour l'étude des propriétés diélectriques. Ces moments dipolaires, de part leur nature, réagissent différemment sous l'action du champ électrique extérieur. De manière générale, la polarisation totale est la contribution de plusieurs mécanismes distincts dus à des types de charge différents, qui se mettent en place sur des gammes de fréquence différentes. A chaque processus de polarisation correspond une constante de temps différente, encore appelée temps de relaxation du processus. On distingue en général quatre grands types de polarisation diélectrique [12] :

$$\vec{P}_{\text{tot}} = \vec{P}_e + \vec{P}_o + \vec{P}_i + \vec{P}_c \quad (1.6)$$

Où \vec{P}_e , \vec{P}_i , \vec{P}_o et \vec{P}_c représentent, respectivement, la polarisation électronique, ionique (atomiques), par orientation (dipolaires) et par charges d'espace (interfaciale).

Les trois premiers sont dus à la séparation des charges positives et négatives qui sont intimement liés les uns aux autres. Cependant, la polarisation de la charge d'espace est le résultat de la transition de porteurs de charge séparés [13]. Le meilleur indice pour compter combien de polarisations élémentaires existe est de se concentrer sur le spectre de polarisation, car ils se comportent différemment lorsque la fréquence augmente, comme le confirme la Figure I.3 et le tableau I.1.

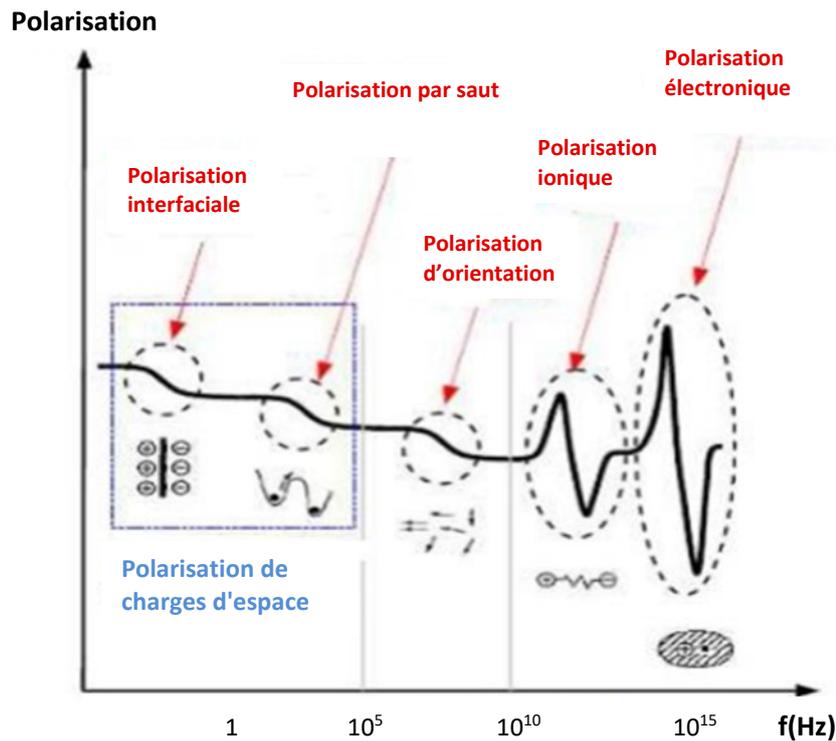


Figure I.3 : Présentation des différentes polarisations en fonction de la fréquence [14].

□ Polarisation électronique

Comme son nom l'indique, il est simplement connecté aux électrons et à son tour, il est censé d'exister quel que soit le système, même monoatomique. Autrement dit, la permittivité relative est toujours strictement supérieure à zéro en raison d'un biais électronique. Comme les électrons sont presque en apesanteur, ce mécanisme se produit pendant une période de 10^{-15} s, ce qui implique que son amplitude est insensible jusqu'à la fréquence de la région optique (0,43 et 0,75PHz), où elle change brusquement. C'est la raison pourquoi les scientifiques l'appellent aussi polarisation optique. Le champ électrique appliqué, E , n'a d'impact que sur les électrons externes car ils sont moins liés au noyau que les électrons internes. En conséquence, il modifie simplement les nuages électroniques. Il force le barycentre des charges négatives (électrons) de se décaler de celui des charges positives (noyau), ce qui implique que chaque atome se transforme en dipôle. La polarisation électronique résultante, P_e , s'exprime sous la forme : $P_e = N \cdot p = N \alpha_e E_i$.

p , α_e et N désignent respectivement le moment dipolaire, la polarisabilité électronique et la densité dipolaire [15].

La polarisabilité électronique α_e augmente avec le volume de l'atome. Il est logique de s'attendre à ce que les atomes les plus gros aient une polarisation électronique P_e la plus élevée. En plus

du volume de l'atome, le nombre d'électrons en orbite sur la couche (coque) la plus externe contrôle également la polarisation électronique P_e . Si la coque la plus externe est complètement remplie, le champ appliqué est incapable d'agir sur le noyau, on s'attend à de faibles valeurs de polarisation électronique P_e . Si la couche superficielle ne contient qu'un seul électron, il est facile de le polariser et c'est la raison qui explique pourquoi les éléments chimiques à un seul électron de valence tels que l'hydrogène H et le lithium Li révèlent de grandes valeurs de P_e [13].

□ Polarisation ionique

Contrairement à la polarisation électronique, elle ne se produit pas dans les systèmes monoatomiques, puisque les atomes sont reliés entre eux par des liaisons covalentes. Dans un système polyatomique, les électrons externes sont inégalement répartis en raison de la différence entre les électronégativités. Les atomes ayant une électronégativité élevée sont des anions tandis que ceux ayant une électronégativité faible sont des cations. En appliquant un champ électrique, les cations et les anions se déplacent dans des directions opposées formant un dipôle. Comme les ions sont plus lourds que les électrons, il est logique de s'attendre à ce que la polarisation ionique apparait à des fréquences plus faibles que celles de la polarisation électronique. La polarisation électronique, P_i , est définie par : $P_i = \alpha_i N E_i$.

Avec α_i représente la polarisabilité ionique [16].

Le champ électrique externe induit, en plus de déplacement des ions, la déformation des nuages électroniques, c'est la raison pour laquelle ces deux mécanismes élémentaires sont appelés polarisations induites. Ces déplacements sont des phénomènes intramoléculaires et sont étroitement insensibles à la température. Donc, les polarisations induites sont légèrement dépendantes de la température [13].

□ Polarisation d'orientation (polarisation dipolaire)

Ce type de polarisation n'apparaît jamais dans les systèmes constitués de molécules symétriques. La polarisation ionique apparait dans les systèmes constitués de molécules asymétriques où les centres des charges positives et négatives ne coïncident pas. Dans ce contexte, chaque molécule est censée se comporter comme un dipôle avec un moment dipolaire permanent individuel. En absence d'un champ électrique extérieur, ces dipôles permanents sont orientés de manière aléatoire, ce qui fait que la polarisation totale est proche de zéro. En appliquant un champ électrique, les dipôles subissent un couple qui les oblige à s'aligner partiellement avec l'excitation, et par conséquent la polarisation devient supérieure à zéro et contribue à la polarisation totale. Il est possible que cette polarisation puisse suivre le champ

jusqu'à 10^8 Hz. La polarisation d'orientation diminue avec la température, puisque l'agitation thermique tente de désordonner (randomiser) les dipôles alignés [16].

□ Polarisation de charges d'espace

Cette polarisation est due à la transition de porteurs de charges séparés dans les échantillons. Elle se divise en deux familles :

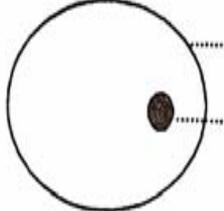
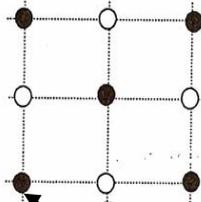
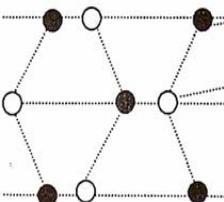
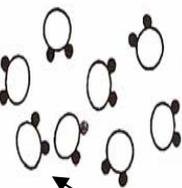
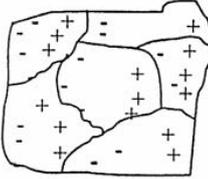
- **La polarisation par saut :**

Les électrons peuvent sauter d'un site de piégeage à un autre pendant un court moment. Le site donneur se charge positivement contrairement au site hôte, qui se charge négativement. Rappelons que cette image est typique d'un dipôle. Il est évident de supposer que le saut des électrons se rapproche de la polarisation d'orientation du point de vue phénoménal. C'est la raison pour laquelle la communauté scientifique utilise le terme de polarisation par saut. La polarisation d'orientation et la polarisation par saut sont de nature différente, puisque la première est due à la rotation des charges liées alors que la seconde est le résultat de la transition des porteurs de charges d'un puits de potentiel à un autre puits de potentiel [17].

- **Polarisation interfaciale:**

Cette polarisation appelée également effet Maxwell Wagner [18], n'est observée que dans les matériaux hétérogènes constitués d'un mélange de phases [18] dans lesquels se trouvent des porteurs mobiles [19]. En raison du décalage entre les conductivités, les porteurs libres s'accumulent aux interfaces, comme les inter-grains et les électrodes. Il est logique d'admettre que la polarisation interfaciale est extrinsèque. Puisque les porteurs chargés positivement et ceux chargés négativement se déplacent de manière opposée, un champ électrique induit apparaît. Ce dernier s'oppose évidemment au champ électrique externe [18].

Tableau I.1 : Les différents types de polarisation.

Durée d'établissement	Type de polarisation	En absence de champ $E=0$	Sous champ électrique \vec{E}	Fréquences
10^{-14} à 10^{-16} s	Electronique	 Noyau Nuage électronique		Domaine de l'UV 10^{15} Hz
10^{-10} à 10^{-13} s	Ionique ou atomique	 Cation anion		Domaine de l'I.R 10^{11} à 10^{12} Hz
10^{-9} à 10^{-3} s	Orientation ou dipolaire	 Molécule polaire		Domaine de Micro-Onde 10^8 Hz
10^{-5} à 10^{+3} s	Charges d'espace ou interfaciale	 Grain		Domaine des Ondes Radio 1 Hz à 10^3 Hz

3. Spectroscopie d'impédance

3.1. Objectif et principe

La caractérisation des matériaux par spectroscopie d'impédance est devenue un outil analytique puissant permettant d'évaluer à la fois les propriétés intrinsèques des matériaux telles que la dépendance en fréquence de la conductivité, et de rendre compte du comportement des interfaces à travers les résultats obtenus.

Le principe de la spectroscopie d'impédance consiste à mesurer la réponse d'un système (dans notre cas c'est un matériau céramique) à une perturbation sinusoïdale alternative de fréquence variable et de faible amplitude (Figure I.4). Pour cela, une succession de signaux de tension sinusoïdale $U(\omega)$ ($U(t) = U_0 \exp(i\omega t)$) de fréquences variables est appliquée à l'échantillon. La réponse sinusoïdale en intensité $I(\omega)$ ($I(t) = I_0 \exp(i\omega t + \varphi)$) est enregistrée.

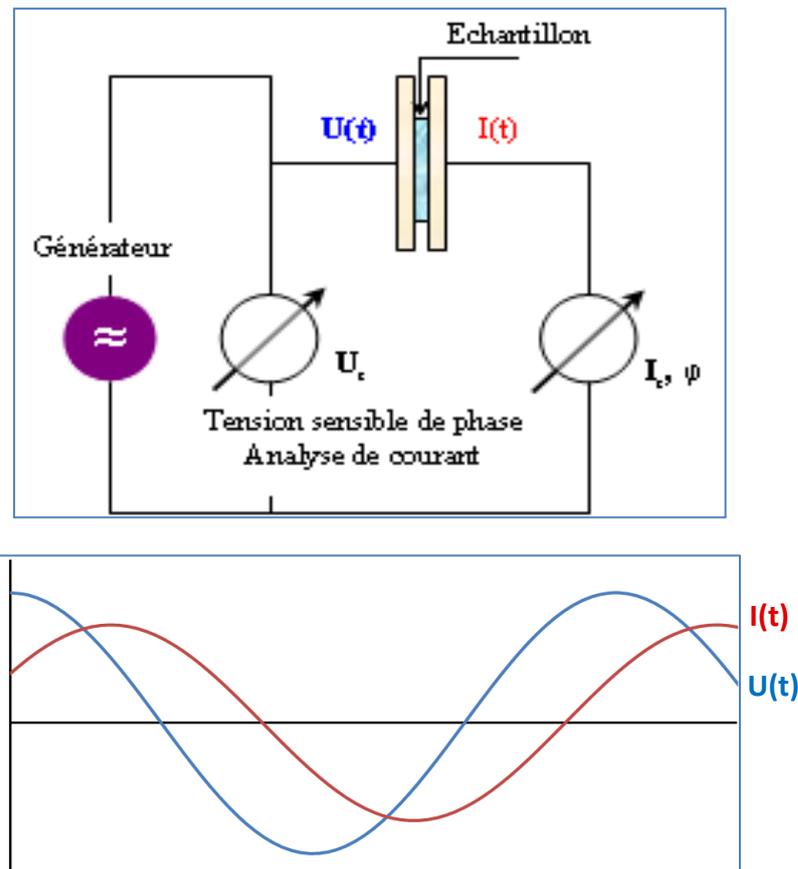


Figure I.4 : Principe de la mesure en spectroscopie

En appliquant la loi d'Ohm dans le cas de signaux sinusoïdaux, l'impédance est une grandeur complexe de module $Z^*(\omega)$ et de phase φ en coordonnées polaires :

$$Z^*(\omega) = \frac{U(t)}{I(t)} = Z_0 \exp(-i\varphi) = Z'(\omega) - iZ''(\omega) \quad (\text{I.7})$$

Avec : U_0 , I_0 les amplitudes en tension et intensité, ω la pulsation, t le temps, φ le déphasage et i le nombre complexe. $Z'(\omega)$ et $Z''(\omega)$ sont respectivement, les parties réelle ($\text{Re}(Z)$) et imaginaire ($\text{Im}(Z)$) de l'impédance complexe, couramment notées Z' et Z'' .

L'impédance n'est pas la seule représentation possible de la réponse d'un matériau à un courant alternatif. D'autres grandeurs dérivées peuvent être utilisées à savoir : l'admittance complexe (Y^*), la permittivité complexe (ϵ^*) et la fonction modulus complexe (M^*) sont liées comme indiqué dans le [tableau I. 2](#):

Tableau I. 2 : Relation entre Z^* , M^* , Y^* et ε^* . C_0 désigne la capacité de la cellule à vide

	M^*	Z^*	Y^*	ε^*
M^*		$(j\omega C_0)Z^*$	$(j\omega C_0)(Y^*)^{-1}$	$(\varepsilon^*)^{-1}$
Z^*	$(j\omega C_0)^{-1}M^*$		$(Y^*)^{-1}$	$(j\omega C_0)^{-1}(\varepsilon^*)^{-1}$
Y^*	$(j\omega C_0)(M^*)^{-1}$	$(Z^*)^{-1}$		$(j\omega C_0)\varepsilon^*$
ε^*	$(M^*)^{-1}$	$(j\omega C_0)^{-1}(Z^*)^{-1}$	$(j\omega C_0)^{-1}Y^*$	

3.2. Représentation de Nyquist et circuit électrique équivalent

Les résultats de la réponse électrique du matériau peuvent être représentés par le diagramme de Nyquist ($Z'' = f(Z')$) (Figure I. 5). Les points représentatifs de l'impédance complexe Z se placent sur un arc de forme approximativement circulaire aux fréquences les plus élevées et selon une droite oblique aux fréquences les plus basses. Le paramètre le plus important pour l'étude ultérieure est la résistance R dont la valeur permet de calculer la conductivité du matériau. Le système étudié peut être assimilé à un circuit électrique équivalent formé de résistances et de capacités. Les spectres d'impédances obtenus permettent après ajustement et comparaison à un circuit électrique, de déterminer les valeurs des composantes électriques caractérisant le système en fonction de la température. Le tableau I. 3 regroupe les différentes valeurs des capacités et leur interprétation possible.

Tableau I. 3 : Valeurs des capacités et leur interprétation

Capacité (F)	Phénomène responsable
10^{-12}	Grain
10^{-11}	Seconde phase minoritaire
10^{-11} - 10^{-8}	Joint de grain
10^{-10} - 10^{-9}	Grain ferroélectrique près de T_C
10^{-9} - 10^{-7}	Couche de surface
10^{-7} - 10^{-5}	Interface électrode-échantillon
10^{-4}	Réactions électrochimiques

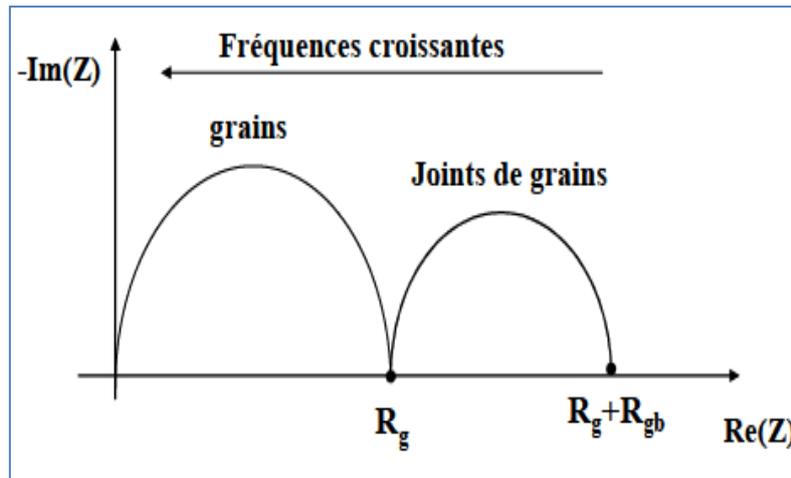


Figure I. 5 : Diagramme de Nyquist par spectroscopie d'impédance complexe d'un matériau céramique. R_g et R_{gb} sont, respectivement, les résistances des grains et des joints de grains.

3.3. Constante d'élément de phase (CPE)

La constante d'élément de phase (CPE) est décrite comme une dispersion de capacités ou un changement de capacité en fonction de la fréquence. Par la suite, les électro-chimistes ont créé un nouveau composant élémentaire qui est relatif à une dispersion de la relaxation moléculaire. Ils ont alors retrouvé le comportement Elément de Phase Constante (CPE). La majeure partie du travail théorique qui en découle considère que le CPE peut être associé à une distribution de capacités et que, par conséquent, le dispositif expérimental le mieux adapté pour étudier ce phénomène est l'électrode idéalement polarisable. Ce comportement non idéal se traduit par un demi-cercle qui n'est pas centré sur l'axe des réels dans le diagramme de Nyquist pour un circuit RC en parallèle. L'impédance de ce condensateur non idéal est :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (1.8)$$

Avec Q est le paramètre du CPE (Fs^{-1}) et n est l'exposant du CPE ($0 \leq n \leq 1$).

L'angle de décentrage du demi-cercle vaut $\beta = \frac{n\pi}{2}$.

En fonction de la valeur de l'exposant, le CPE présente un comportement analogue aux composants classiquement utilisés dans les circuits équivalents. En effet, si n est proche de 0, le CPE représente une résistance. Par contre, si n est proche de 1, le comportement est celui d'une inductance et enfin pour $n = 0,5$, le résultat est équivalent à l'impédance de diffusion de Warburg [19-20].

4. Perte de diélectrique

Un diélectrique efficace a la capacité d'être polarisé sans convertir une énorme quantité d'énergie électrique en chaleur. Cette dissipation d'énergie dans le diélectrique se produit par deux formes de pertes :

- **Perte par conduction** : le mouvement des porteurs isolés sur un chemin entraîne une dissipation d'énergie.
- **Perte diélectrique** : un déplacement élastique de porteurs de charge liés sous un champ alternatif entraîne une dissipation d'énergie. Son spectre indique un pic pour chaque fréquence de relaxation (Figure I. 6). La perte diélectrique facilite notre vie quotidienne. Par exemple, grâce à la perte diélectrique de l'eau moléculaire, servant de dipôle permanent, le four à micro-ondes chauffe les aliments.

5. La constante diélectrique

La permittivité diélectrique, est une propriété physique qui décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique appliqué. La permittivité diélectrique ϵ appelée aussi constante diélectrique, est le produit de la permittivité du vide ϵ_0 par la permittivité relative du milieu ϵ_r :

$$\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r$$

La permittivité ϵ est une grandeur complexe ($\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$), ce qui rend compte d'un déphasage entre la réponse du matériau et le champ appliqué.

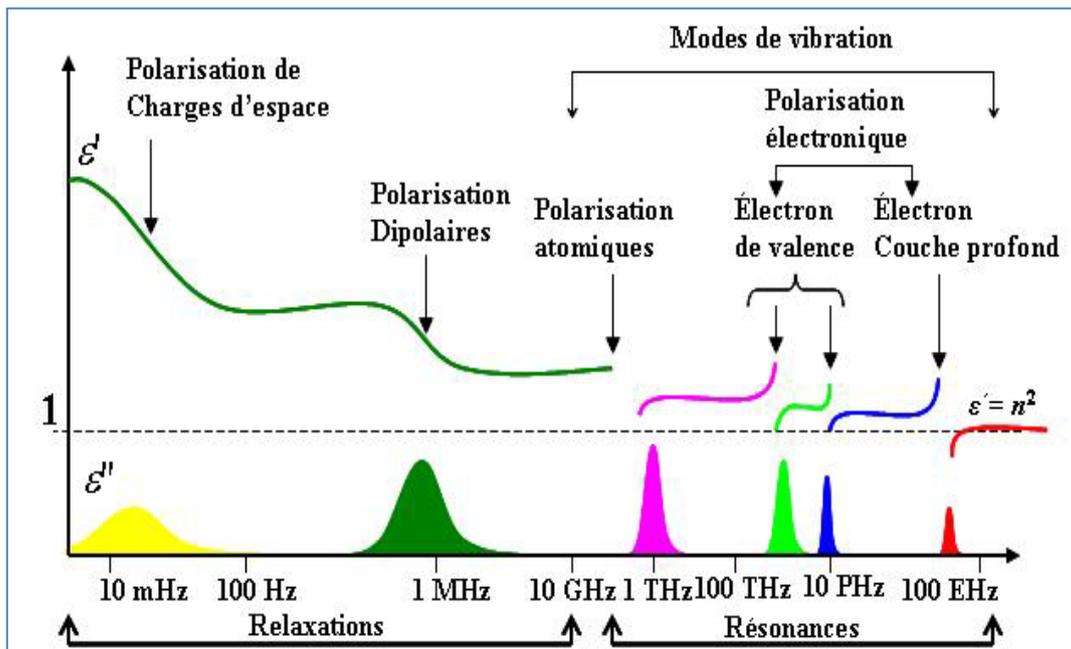


Figure I. 6 : Permittivité et pertes diélectriques des modes de relaxation et de résonance.

La valeur de la permittivité est caractéristique d'un matériau diélectrique et peut se déduire des mesures électriques capacitives. Pour un condensateur plan (Figure I. 7), la capacité C mesurée dépend linéairement de la permittivité suivant la relation :

$$C = \epsilon \frac{S}{e} \quad (\text{I.9})$$

Avec, S est la surface et e est l'épaisseur de l'échantillon.

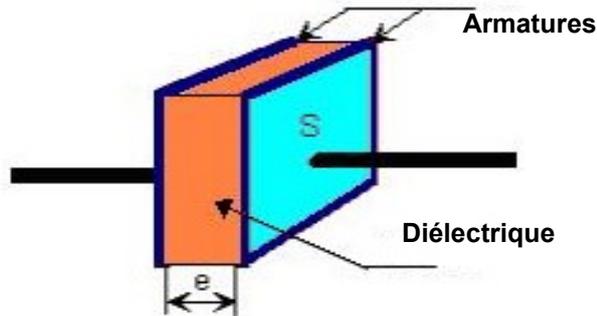


Figure I. 7 : Schéma d'un condensateur

La séparation des particules de charges opposées par un champ électrique externe, $E_0 e^{j\omega t}$, entraîne une polarisation. Quel que soit le mécanisme élémentaire qui remplit cette condition, il ne se produit pas immédiatement, mais après une courte période de temps. Ce délai est représenté par δ . Sur la lumière de ces idées, les deux composants du formalisme diélectrique complexe sont donnés :

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_r \cos(\delta), \quad (\text{I.10})$$

$$\epsilon''(\omega) = \epsilon_r \sin(\delta) \quad (\text{I.11})$$

La tangente de perte est définie par le rapport de ϵ'' à ϵ' :

$$\tan(\delta) = \epsilon'' / \epsilon' \quad (\text{I.12})$$

6. Les modèles de relaxation:

Il existe plus d'un modèle de relaxation ; nous présentons ici les plus courants.

□ Modèle Debye

Après que les molécules s'écartent de leur position d'équilibre suite à l'application d'une excitation alternative, elles retournent ensuite à la position initiale pendant une période de temps appelée temps de relaxation noté τ . la relaxation se révèle comme une dispersion des deux composantes de la fonction diélectrique complexe ϵ^* . La valeur de τ est la même pour toutes les molécules tant que le système est homogène sans interaction entre les dipôles. Il subit le modèle de Debye, selon lequel ce formalisme complexe est mathématiquement donné comme suit [21] :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} - i \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{(1 + \omega\tau)^2} \quad (I.13)$$

Avec $\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2}$ (I.14) et $\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{(1 + \omega\tau)^2}$ (I.15)

ε_∞ et ε_s représentent la permittivité relative à des fréquences extrêmement hautes et basses, respectivement et ω désigne la fréquence angulaire.

Les variations des composantes réelles et imaginaires de la permittivité en fonction de la fréquence est illustrée sur la **Figure I. 8**.

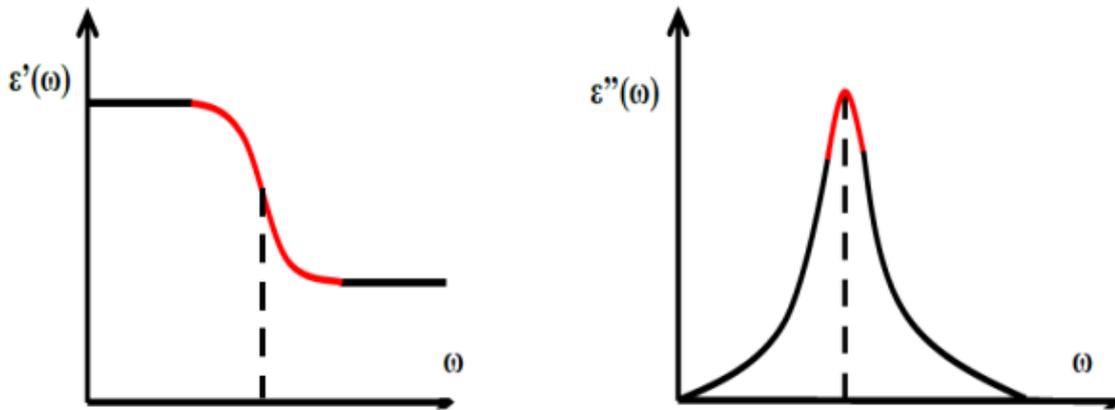


Figure I. 8 : Variation des composantes réelle ε' et imaginaire ε'' de la permittivité en fonction de la fréquence suivant le modèle de Debye.

Il existe d'autres modèles dérivants, par légère modification de celui de Debye, pour décrire le processus de relaxation. Le modèle le plus adopté pour les céramiques est celui Cole Cole. Ce dernier suppose la présence d'interaction entre les dipôles contrairement au modèle populaire de Debye ; par conséquent, il existe une distribution du temps de relaxation régit par le paramètre α qui est strictement compris entre 0 et 1. Mathématiquement ce modèle est défini comme suit [21] :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^\alpha} \quad (I.16)$$

α : la distribution des temps de relaxation.

□ Diagramme Cole – Cole :

Ce diagramme représente la variation de ε'' en fonction de ε' indépendamment de la fréquence. Il s'agit d'un outil de diagnostic utile qui nous permet d'extraire des informations telles que l'amplitude de la permittivité à haute fréquence, qui n'est souvent pas accessible par affichage

spectroscopique en raison de la gamme de fréquences limitée. En outre, il permet de savoir si la conductivité du courant continu gouverne la partie imaginaire ϵ'' . Ici, nous nous concentrons uniquement sur l'élucidation de la façon dont la forme du plan diélectrique complexe indique le matériau correspondant. Trois cas différents sont indiqués sur la **Figure I. 9**:

Rarement on observe un demi-cercle régulier idéal dont le centre se trouve sur l'axe réel. Cela indique que le cristal est homogène et que la permittivité complexe correspond bien au modèle de Debye. Le processus de relaxation est censé se dérouler avec une seule fréquence de relaxation en raison de l'homogénéité de l'échantillon [21]. Cependant, dans la réalité, les échantillons sont loin d'être homogènes et le diagramme correspondant indique une courbe dont le centre se situe en dessous de l'axe réel. Une telle caractéristique indique une multitude de temps de relaxation ; par conséquent, les scientifiques ont tendance à utiliser le concept de "temps de relaxation moyen", les scientifiques ont tendance à utiliser le concept de "temps de relaxation moyen" au lieu de "temps de relaxation". Dans ce cas, l'interaction dipolaire (dipôle-dipôle) n'est pas négligeable comme dans le cas précédent [22- 25]. Un arc avec divergence est une signature que la conductivité joue un rôle crucial dans la permittivité, en particulier à basses fréquences.

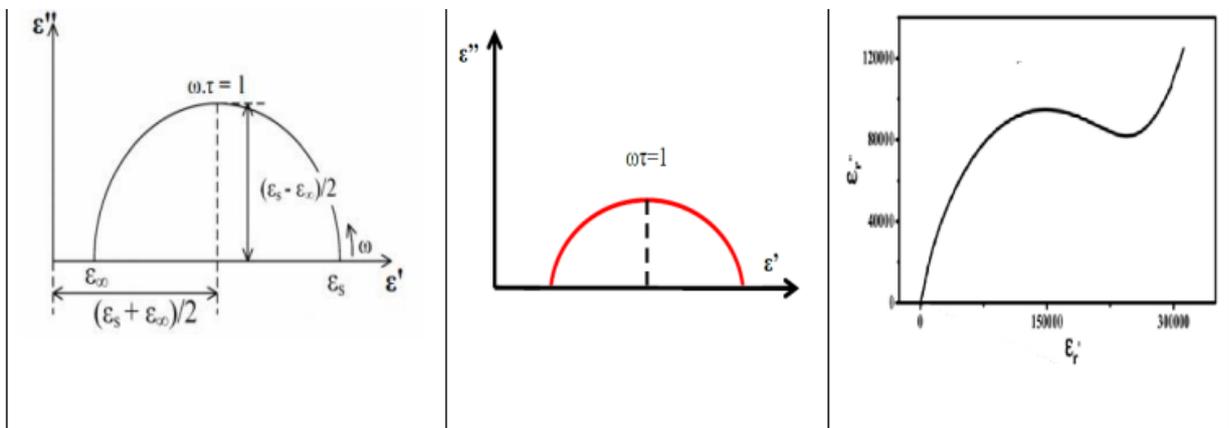


Figure I. 9 : Diagramme Cole-Cole [26]

IV. Les Ferrites:

1. Généralités:

Le terme "ferrite" est utilisé pour désigner tous les oxydes magnétiques contenant du fer comme composant métallique principal, qui ont de grandes applications technologiques en raison de leurs propriétés ferromagnétiques et isolantes à température ambiante. Parmi ces ferrites, les hexagonaux (hexaferrites) sont utilisés depuis longtemps comme aimants permanents et présentent un intérêt pour les applications micro-ondes. Les hexaferrites de type M ont une

structure construite à partir des blocs S intercalés par le bloc R et sont décrits symboliquement comme RSR*S*. Au cours des dernières décennies, il y a eu un grand intérêt pour les hexaferrites de type M pour des applications en tant que composants électroniques pour les communications mobiles et sans fil aux fréquences micro-ondes/GHz, les absorbeurs d'ondes électromagnétiques pour la compatibilité électromagnétique (CEM), les matériaux d'absorption radar (RAM) et les technologies furtives et en tant que matériaux composites.

Les ferrites sont des céramiques magnétiques contenant de l'oxyde de fer comme constituant principal. Depuis environ 70 ans, les ferrites sont apparues comme une nouvelle catégorie importante de matériaux magnétiques en raison de leur résistance élevée, de leur faible perte et de leurs vastes applications technologiques variées [25].

Environ 70 à 80% des matériaux électroniques utilisent les applications des ferrites. Les appareils électroménagers, les équipements de communication et les dispositifs de traitement des données sont des exemples courants de ces matériaux électroniques [26-27]. Ces ferrites ont également contribué de manière significative aux progrès de l'électronique. Dans le domaine des nouveaux matériaux, des ferrites ayant une perméabilité très élevée et des ferrites de puissance pour des fréquences allant jusqu'à 10 MHz ont été mises sur le marché [28].

Parallèlement aux progrès et aux innovations, des cadres théoriques et technologies sont en cours dans l'étude des ferrites.

Certains matériaux, comme par exemple le nickel, le cobalt et le fer présentent des caractéristiques magnétiques notables. Le magnétisme est présent dès qu'une particule de charge est en mouvement. Le magnétisme est dû au mouvement orbital et de rotation des électrons. Le principe d'exclusion de Pauli stipule que lorsque le spin des électrons a une orientation aléatoire, il n'y a pas d'effet magnétique sur le comportement moyen.

2. Les différents types des Ferrites:

Les oxydes complexes contenant du fer sont connus sous le nom de ferrites. La formule de base des ferrites est $(MO)_x(Fe_2O_3)_y$ où M est un ion métallique divalent comme par exemple le cobalt, le nickel, le zinc... Ce sont de bons matériaux magnétiques dont la résistivité varie de 10^2 à 10^{11} (ohm-cm) selon la formule chimique. Les ferrites sont des semi-conducteurs et leur résistivité varie inversement à la température. Les ferrites sont des isolants magnétiques par nature et fonctionnent à merveille à la fréquence maximale en raison des pertes minimales par courants de Foucault.

Sur la base de la structure cristalline, les ferrites sont segmentées en quatre classes.

□ **Ferrites spinelle** : Les ferrites spinelles ont une structure cristalline cubique à faces centrées [29], elles sont connues des ferrites douces. Lorsqu'ils sont aimantés, ces matériaux ne conservent pas leur magnétisme.

□ **Ortho-ferrites** : La structure d'ortho ferrite est également appelée structure pérovskite. La formule est $AFeO_3$ où A est une terre rare. La structure est orthorhombique.

□ **Grenats Ferrites** : La formule générale du grenat est $Me_3Fe_5O_{12}$ où Me est une terre rare, par exemple La, Y et Gd. Ce sont des matériaux magnétiquement doux. Ces matériaux sont employés dans la gamme des hyperfréquences [30].

□ **Ferrites hexagonales** : Les hexaferrites sont ainsi appelés car ils cristallisent dans le système hexagonal [31]. On les utilise principalement pour la production d'aimants permanents [32]. Il y a un certain nombre de composés hexaferrite dans la composition générale $BaO-MO-Fe_2O_3$, où M est un petit ion $2+$ tel que le cobalt, le nickel ou le zinc, et Ba peut être remplacé par Sr.

Les types d'hexaferrites sont désignés par M, W, Y, Z, X et U. Leurs formules chimiques sont :

- Type M: $MFe_{12}O_{19}$ (M=Ba, Sr and Pb)

-Type W : $BaMe_2Fe_{16}O_{27}$,

- Type-Y : $Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$,

-Type Z : $Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$,

- Type X : $Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46}$

- Type U : $Ba_4Me_2Fe_{36}O_{60}$.

Ce sont tous des matériaux ferrimagnétiques et leurs propriétés magnétiques sont intrinsèquement liées à leur structure cristalline. Ils ont tous une anisotropie magnéto- cristalline qui est l'aimantation induite à une orientation préférée dans la structure cristalline.

Sur la base de l'anisotropie magnétocristalline, ils peuvent être divisés en deux groupes principaux, ceux avec un :

(1) Axe de facile aimantation, les hexaferrites uni axiales

(2) Plan facile (ou cône) d'aimantation, appelé ferrites hexa planes.

Les ferrites de types M, Z, W, X et U sont uni axiales alors que le type Y est planaire.

Cependant, les ferrites Co_2Z , Co_2W , Co_2X et Co_2U ont une anisotropie planaire [26].

Les composés le plus intéressants technologiquement sont les ferrites de type M-hexagonal.

Ce sont des matériaux magnétiquement très durs en raison de leur constante uni-axiale et de leur constante d'anisotropie magnétocristalline élevée. Leur aimantation est enfermée de manière rigide le long de l'axe c préféré de la structure hexagonale. L'anisotropie magnétocristalline élevée est une condition préalable à une coercivité élevée, ce qui en fait un matériau magnétiquement dur adapté aux aimants permanents [25]. D'autre part, les ferrites

hexaplanares ont une direction préférée d'aimantation soit dans le plan basal hexagonal, soit dans un cône et sont d'excellents aimants doux en raison de la libre rotation de l'aimantation dans le plan/cône. Il a été signalé que les ferrites avec une anisotropie magnétocristalline planaire présentent de bonnes performances magnétiques dans la gamme des GHz et ont une fréquence de résonance plus élevée que les ferrites spinelles [25]. Pour les rendre plus utiles dans les applications GHz à haute fréquence, les ferrites M sont substituées par différents cations (par exemple, Co^{2+} et Ti^{4+} pour Fe^{3+}), ce qui change leur anisotropie magnétocristalline de type uniaxial aux planaires.

Ces matériaux sont utiles pour des applications telles que des aimants permanents, des supports d'enregistrement à haute densité et comme composants dans des dispositifs à micro-ondes en raison de leur coercivité intrinsèque plus élevée, de leur grande anisotropie cristalline et de leur faible coût. Ces matériaux sont très stables aux hautes fréquences en raison d'une résistivité électrique élevée [32]. Les propriétés diélectriques des ferrites dépendent de divers facteurs tels que la méthode de préparation, la composition chimique, la microstructure et la quantité et le type de substitution [33]. Les ferrites sont utilisées aux fréquences micro-ondes en raison de la forte anisotropie magnétocristalline qui entraîne de très faibles pertes résiduelles [33-37]. Les ferrites de type spinelle sont limitées dans la gamme de fréquence appliquée car leur limite de Snoek est très faible à cause de la partie imaginaire de la perméabilité qui est considérablement abaissée dans la gamme GHz [32]. La résonance naturelle se produit dans la gamme GHz en raison de leur anisotropie dans le plan et il est donc possible d'utiliser ces matériaux comme absorbeur haute fréquence [33-34].

3. Propriétés des hexaferrites:

3. 1. Composition chimique:

Les hexaferrites se différencient par leurs compositions et leurs structures cristallines [35-36]. Les familles les plus connues, nommées M, Z, Y et W, sont représentées sur le diagramme de la Figure I. 10. Les oxydes BaO , MeO et Fe_2O_3 (Me est un ion trivalent) constituent les sommets du triangle. Le baryum peut être substitué partiellement ou complètement par du strontium Sr, du calcium Ca ou du plomb Pb. La ferrite spinelle de baryum BaFe_2O_4 non ferromagnétique et l'hexaferrite $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ sont représentés sur des points de la droite entre BaO et Fe_2O_3 . Sur la droite $\text{MeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, la spinelle $\text{Me}_2\text{Fe}_4\text{O}_8$ est représentée par le point S. Généralement, les hexaferrites sont très souvent classés en deux familles : les hexaferrites à axe facile et les hexaferrites à plan facile (Tableau I.4).

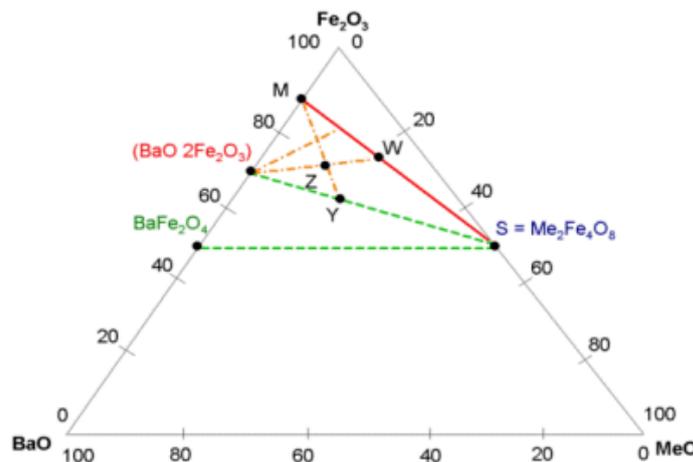


Figure I. 10 : Diagramme de composition des ferrites ferromagnétiques. [37]

Tableau I.4 : Familles d'hexaferrites

Phase	Formule	Anisotropie
W	$Ba_2Me_2Fe_{16}O_{22}$	Dépend de la composition
Y	$Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$	Plan facile
Z	$Ba_3Me_2Fe_{24}O_{22}$	Dépend de la composition

Me = Zn, Co, Mn, Mg, Ni...

A = Ba, Ca, Sr, Pb,...

3.2. Propriétés structurales de l'hexaferrite de baryum

Les hexaferrites de baryum $BaFe_{12}O_{19}$ ($BaO \cdot 6 Fe_2O_3$) et de strontium $SrFe_{12}O_{19}$ ($SrO \cdot 6 Fe_2O_3$), de structure cristalline identique à celle de la magnetoplumbite, dont la composition est $Pb(FeMnAl)_{12}O_{19}$, présentent les matériaux qui ont le plus grand intérêt [38-41]. La symétrie hexagonale de ces ferrites, de groupe d'espace $P6_3/mmc$, est basée sur un empilement compact de 10 couches d'ions O^{2-} aux quelles ont été substitués des ions lourds de dimension voisine, Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} ... La maille élémentaire hexagonale contient deux unités formulaires $BaFe_{12}O_{19}$ ou $SrFe_{12}O_{19}$ de paramètres $a = b = 5,9$ nm et $c = 23,2$ nm schématisée sur la figure I. 11.

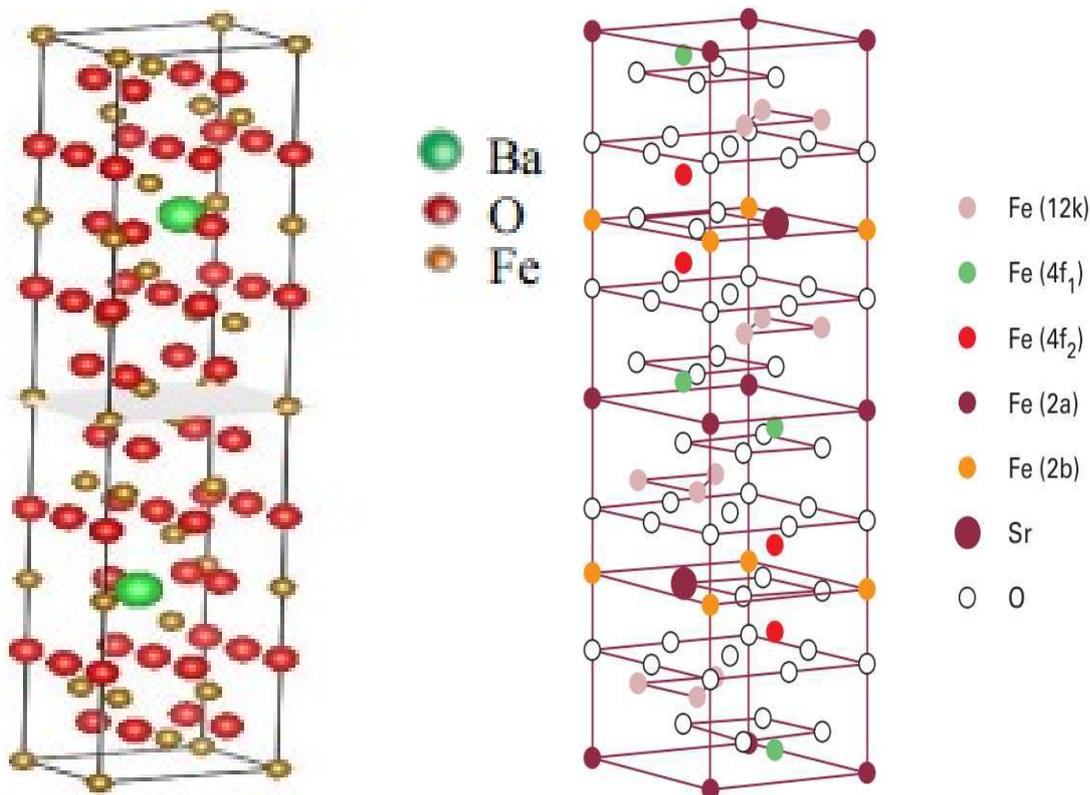


Figure I. 11 : Mailles cristallographiques des hexaferrites de baryum et de strontium. [42]

Conclusion:

Dans ce chapitre nous avons tout d'abord donné quelques généralités sur les oxydes hexaferrites. Nous avons rappelé les différentes formes des matériaux magnétiques ainsi que le cycle d'hystérésis. Nous avons ensuite défini les propriétés diélectriques tout en détaillant le phénomène de conduction électrique en se basant sur les équations de Maxwell, et en rappelant les phénomènes de relaxation diélectrique permettant de caractériser les réponses des matériaux étudiés.

Finalement, nous avons rappelé les différents types de ferrites, tout en précisant les propriétés des hexaferrites et leurs compositions chimiques. Ce chapitre a été clôturé par un rappel des propriétés structurales de l'hexaferrite de baryum.

Références

- [1] H.C. Oersted, Expériences sur l'effet du conflit électrique sur l'aiguille aimantée, Annales de chimie et de physique, 14 (1820) 417.
- [2] JY Shin, JH Oh, The microwave absorbing phenomena of ferrite microwave absorbers, IEEE Transactions on Magnetics 29 (1993) 3437 - 3439.
- [3] DY Kim, YC Chung, Dependence of microwave absorbing property on ferrite volume fraction in MnZn ferrite-rubber composites, IEEE Transactions on Magnetics, 32 (1996) 555 – 558.
- [4] X. Fabreges, Etude des propriétés magnétiques et du couplage spin/réseau dans les composés multiferroïques RMnO_3 hexagonaux par diffusion de neutrons, Université de Paris Sud- 11, (Thèse), (2010).
- [5] S.Veintemillas-Verdaguer, Cation distribution and magnetization of $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ ($x=0.9, 1.28$) single crystals, Journal of Crystal Growth 72 (1992) 4608.
- [6] M. Schott, Propriétés magnétiques du système Pt/Co/AlO_x et ses variations sous champ électrique, Thesis, Figure 1, (2017).
- [7] S. Chikazumi, C. D. Graham, Physics of ferromagnetism (Chapitre 1) (1997).
- [8] S. Chikazumi, C. D. Graham, Physics of ferromagnetism (Chapitre 15) (1997).
- [9] P. Monod, J. Préjean, Magnetic hysteresis of CuMn in the spin glass state, Journal of Applied Physics, 50 (1979) 7324.
- [10] C. Kittel, Introduction à la physique de l'état solide, Dunod, Paris (1958).
- [11] H. Abdelhak Azzeddine, Matériaux électrotechniques, Book, Figure 2, (2020).
- [12] S. Orłowska, Conception et prediction des caractéristiques diélectrique des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale (Thèse) (2003).
- [13] A. M. De Leon Guevara. Thèse de l'université Paris-sud (XI) Centre d'Orsay, (1998).
- [14] A. Boubakeur, The Effect of Thermal Ageing Influence on the Electrical and Physical Behavior of XLPE, (2020).
- [15] Y. Wang, Y. Huang, Preparation and electromagnetic properties of Polyaniline (polypyrrole)- $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite nanocomposites, Appl. Surf. Sci. 259 (2012) 486-493.
- [16] K. C. Kao. Chapter of book. Electric Polarization and Relaxation. Dielectric Phenomena in Solids (2004).

- [17] G. M. Tsangaris, G. C. Psarras, Electrical relaxations in polymeric particulate composites of epoxy resin and metal particles, *Journal of Materials Science* 33 (1998) 375-384.
- [18] Dmitry V. Matyushov and Ranko Richert, Temperature derivative of the dielectric constant gives access to multipoint correlations in polar liquids, *J. Chem. Phys.* 144 (2016) 041102.
- [19] P Zoltowski, On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behavior, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 443 (1998) 149-154.
- [20] Z. Stoynov, D. Vladikova, Marin Drinov Academic Publishing House, (2005).
- [21] A. Ghalem, Caractérisations diélectriques très large bande de films minces ferroélectriques de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ pour des applications de reconfigurabilité de dispositifs hyperfréquences, (Thèse) (2014).
- [22] KS Cole, RH Cole, Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics, *The Journal of chemical physics*, 9 (1941) 341.
- [23] M. Rekaby, R. Awad, Infrared Spectroscopy and Excess Conductivity Analysis for $(\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12})_x/\text{Cu}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-\delta}$ Composites, *Brazilian Journal of Physics*, 52 (2022) 182.
- [24] Shriver, D.F. and Atkins, P.W. Conformation Isomerism of Nonagermanide Ions. Crystal Structures of Brown and Red $[\text{K}-([2.2.2]\text{crypt})]_6\text{Ge}_9\text{Ge}_9\cdot(\text{ethylenediamine})_x$ ($x = 0.5, 1.5$), *Inorganic Chemistry*, 8 (1999) 1866–1870.
- [25] O.Masala, D.Hoffman, Preparation of magnetic spinel ferrite core/shell nanoparticles: Soft ferrites on hard ferrites and vice versa, *Solid State Sciences* 8 (2006) 1015-1022.
- [26] Th. Bore, Amélioration du diagnostic de l'endommagement des gaines de précontrainte extérieure par sonde capacitive, Thesis, Figure 5, (2011) 36.
- [27] HM.Zaki, A. Abdel-Daiem, HM.Zaki, A. Abdel-Daiem, *Materials Sciences and Applications, Materials Sciences and Applications*, 2 (2011) 1076-108.
- [28] R. Sridhar, Dachepalli Ravinder, K. Vijaya Kumar, Synthesis and Characterization of Copper Substituted Nickel Nano-Ferrites by Citrate-Gel Technique, *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 2 (2012).
- [29] Y. Holade, K. Servat, *Advances in Electrocatalysis for Energy Conversion and Synthesis of Organic Molecules, ChemPhysChem*, 18 (2017) 2573-2605.
- [30] A. Sibli, I. Khalil, J.P. Chatelon, Determination of Initial Magnetic Permeability of YIG Thin Films Using the Current Sheet Method, *Adv. Mater. Res.* 324 (2011) 290-293.
- [31] M.Victory, M.Maisnam, Influence of sintering technique on the characteristics of Li-Co nanoferrites, *Modern Physics Letters B*, 31 (2017) 1750314.

- [32] RM. Almeida, W. Paraguassu, Impedance spectroscopy analysis of BaFe₁₂O₁₉ M-type hexaferrite obtained by ceramic method, *Ceramics International*, 35 (2009) 2443-2447.
- [33] K. Miura, M. Masuda, M. Itoh, Microwave absorption properties of the nano-composite powders recovered from Nd-Fe-B bonded magnet scraps, *Journal of alloys and compounds*, 408 (2006) 1391-1395.
- [34] G. Adachi, J. Inanaga et al, A Novel Alkali-metal-bridged Three-dimensional Architecture Based on Bisupporting CeriumIII-substituted Dimeric Wells-Dawson-type Polyoxotungstates, *Journal of alloys and compounds*, 18 (2006) 897-908.
- [35] A. R. Makhdoom, Fahim Ahmed, Ubaid-ur-Rehman Ghori, Tuning magnetic properties in the Ce-Al Co-substituted M-type BaSr (6:4) hexaferrites, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* volume 33 (2022) 7266-7274.
- [36] T. Ben GHzaïel, Synthèse, Caractérisation et Étude des Propriétés Magnétiques et Diélectriques de Nanocomposites Polyaniline/Hexaferrite pour l'Absorption des Micro-ondes (Thèse) (2017).
- [37] T. Ben GHzaïel, Synthèse, Caractérisation et Étude des Propriétés Magnétiques et Diélectriques de Nanocomposites Polyaniline/Hexaferrite pour l'Absorption des Micro-ondes (Thèse) (2017).
- [38] Sangeeta Thakur and S. C. Katyal, Improvement in electric and dielectric properties of nanoferrite synthesized via reverse micelle technique, *Applied Physics Letters* 91 (2007) 262501.
- [39] H. Cho, S. Kim et al, M-hexaferrites with planar magnetic anisotropy and their application to high-frequency microwave absorbers, *IEEE Transactions on Magnetics*, 35 (1999) 3151 - 3153.
- [40] Zhong Min-jian , Xu Guo-qing, Influence of citric acid content on magnetic properties of BaFe₁₂O₁₉ powder prepared by sol-gel auto-combustion method, *Journal of Shanghai University* 11, (2007) 263-267.
- [41] MR Meshram, NK Agrawal et al, Characterization of M-type barium hexagonal ferrite-based wide band microwave absorber, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 271 (2004) 2-3.
- [42] Muriel Tyrman, Étude d'aimants hexaferrites anisotropes de nouvelle génération, HAL, (2014).

Chapitre II:
Techniques d'élaboration et de
caractérisation

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons brièvement, dans une première étape, les différentes méthodes d'élaboration des hexaferrites (Solide-Solide, Sol-gel et Hydrothermale) ainsi que le protocole expérimental d'autocombustion utilisé pour la préparation des composés hexaferrites $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x=0$; 0,5 et 1) étudiés le long de ce travail. Dans une deuxième étape, nous exposerons les différentes techniques de caractérisation utilisées.

Pour appréhender un matériau, il est indispensable de le caractériser, c'est-à-dire d'en analyser ses propriétés. D'un point de vue très général, une technique de caractérisation peut être vue comme étant la réponse d'un matériau à une excitation. On peut alors classer les techniques de caractérisation selon plusieurs critères. On peut par exemple les classer selon le phénomène physique mis en jeu (optique, électrique, magnétique...) ou bien selon la localisation de l'analyse (en surface, en volume) ou encore selon la nature de l'élément détecté (électron, photon...). Nous avons choisi une classification selon la propriété mesurée.

Nous avons commencé par les caractérisations morphologique et structurale par microscopie électronique et par diffraction des rayons X, puis les caractérisations magnétiques, et enfin les techniques de caractérisation électrique et diélectrique.

II. Techniques d'élaboration:

Pour synthétiser des nanoparticules de ferrite, de nombreuses méthodes de synthèse sont décrites dans la littérature. Nous rappelons à titre d'exemples, quelques méthodes les plus courantes, qui sont la méthode solide-solide [1-2], Sol-gel [3], synthèse hydrothermale [4-5] et la synthèse par autocombustion [6].

II.1 Solide-Solide

La synthèse à l'état solide est la méthode traditionnelle de formation de l'échantillon. Dans ce procédé où les oxydes et les carbonates de matériaux précurseurs sont mélangés puis chauffés pour former le composé final. Il s'agit d'une méthode largement utilisée pour la préparation de solides polycristallins à partir d'un mélange de solides comme matières premières. Les solides ne réagissent pas ensemble à température ambiante sur des échelles de temps normales et il est nécessaire de les chauffer à une température plus élevée souvent afin de provoquer les réactions. Les facteurs qui déterminent la faisabilité et la vitesse d'une réaction à l'état solide comprennent les conditions de réaction, les propriétés structurales des réactifs, la surface des solides, leur réactivité et le changement thermodynamique d'énergie libre associé à la réaction. Une réaction

à l'état solide permet aux réactifs de réagir chimiquement en l'absence de solvants. Dans une technique de réaction normale, les scientifiques doivent éliminer le solvant résiduel du produit obtenu dès que la réaction est terminée. Mais dans ce procédé, il n'y a pas de solvant résiduel.

II.2 Sol-Gel

Historiquement, cette technique est utilisée depuis la seconde moitié du XXe siècle, elle est de plus en plus utilisée pour la synthèse de poudres nanométriques. Le principe de cette méthode est de développer un solide à partir d'une solution appelée "Sol" (suspension de particules colloïdales dans un liquide) en un état solide appelé "Gel", qui est un solide semi-rigide, où le solvant est piégé dans le matériau solide, qui peut être colloïdal (sol concentré ou polymérique). Les avantages de cette méthode sont la simplicité, la rapidité et la pureté chimique des matériaux obtenus [3].

Cette méthode présente plusieurs avantages dont les plus intéressants sont :

- * Température de processus basse
- * Composition du matériau final contrôlable au niveau moléculaire
- * Excellente homogénéité
- * Facilité de réalisation de systèmes complexes

Elle présente certains inconvénients à savoir :

- * Prix élevés des précurseurs
- * Méthode polluante

II.3 Hydrothermale

Les expériences hydrothermales sont réalisées dans un autoclave, où les réactifs peuvent être soumis à des températures et des pressions supérieures aux conditions normales [7]. L'hexaferrite de Baryum se forme en faisant réagir des solutions aqueuses de nitrate ferrique et de nitrate de baryum à différentes températures pour différentes durées [8-9]. A une température de 300°C, des particules de moins de 0,1 μm peuvent se former [10]. Des nanoparticules d'hexaferrite de baryum de taille moyenne 12 nm ont été obtenues, à des températures inférieures de 140-180°C, en utilisant des chlorures à la place de nitrates [11]. Ces dernières années, cette méthode a été avancé par l'utilisation d'eau supercritique dans l'autoclave pour atteindre un meilleur contrôle de la taille des particules [12-13].

II.4 Autocombustion

Dans les domaines de recherche en sciences et en génie céramique, la technique chimique humide est largement utilisée en raison d'une température de frittage plus basse et d'un temps court par rapport à d'autres méthodes. En effet, ce procédé est préféré car il présente des avantages tels qu'une faible consommation d'énergie externe, un équipement simple, une

méthode de préparation simple et des précurseurs peu coûteux qui donnent des poudres homogènes, de taille nanométrique et hautement réactives [14]. Le procédé de synthèse par autocombustion, également connu sous le nom de synthèse auto-propagative, a été développé pour la première fois en Russie par Merzhanov et a été utilisé avec succès dans la préparation d'oxydes complexes comme les ferrites et les supraconducteurs à haute température [15].

La voie de la synthèse par autocombustion implique une réaction d'oxydoréduction exothermique entre un combustible organique et un nitrate métallique pour donner un oxyde multi-élémentaire. Contrairement à un four à haute température, la synthèse par autocombustion est autosuffisante pour fournir l'énergie requise pour que la réaction ait lieu. Le combustible organique et les nitrates métalliques sont mélangés à l'eau distillée pour former une solution aqueuse qui maximise le mélange moléculaire des composants. Cette solution est ensuite lentement chauffée pour la sécher et finalement la transformer en un gel.

En raison de l'apport constant de chaleur, le gel finit par s'enflammer selon un mode de combustion autopropagé jusqu'à ce que tout le gel soit complètement brûlé. Cette réaction de combustion auto-propagée dure environ 2 à 5 secondes et donne le produit souhaité. Cette voie permet d'obtenir un produit très homogène dans un laps de temps très court qui ne nécessite pas l'utilisation de fours coûteux à haute température. Les paramètres qui influencent une réaction de synthèse par autocombustion sont le rapport combustible/oxydant, la température d'allumage, la teneur en eau du mélange de précurseurs et le type de combustible utilisé. Le rapport combustible/oxydant est critique du point de vue de la réaction. La température de la flamme de la réaction peut être contrôlée en faisant varier le rapport entre le combustible et l'oxydant.

C'est cette technique qu'on a choisi pour l'élaboration de nos échantillons, comme décrit dans le chapitre suivant.

III. Techniques de caractérisation :

III.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les rayons X, comme les autres ondes électromagnétiques, interagissent avec le nuage électronique de l'atome. Lorsque les rayons X pénètrent dans le cristal, chaque atome agit comme un centre de diffraction et le cristal lui-même, dans son ensemble, agit comme un réseau tridimensionnel. Toutefois, cela n'est possible que si la différence de trajet entre les rayons diffractés par deux atomes adjacents est un multiple entier de la longueur d'onde. Le schéma de

diffraction obtenu nous renseigne sur l'arrangement interne des atomes dans les cristaux. Les conditions de diffraction dans les cristaux sont bien expliquées par la loi de Bragg,

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (\text{II.1})$$

Avec :

n : l'ordre de la diffraction ; d_{hkl} la distance entre les atomes ; θ l'angle d'incidence sur le plan cristallin considéré ; λ la longueur d'onde du faisceau incident.

Selon la loi de Bragg, si l'ensemble des plans atomiques ont un espacement interplanétaire de d et qu'un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde λ frappe le plan avec un angle θ il est réfléchi avec le même angle θ , alors pour une interférence constructive entre les rayons 1 et 2, la différence de trajectoire doit être le multiple entier de la longueur d'onde (Figure II.1).

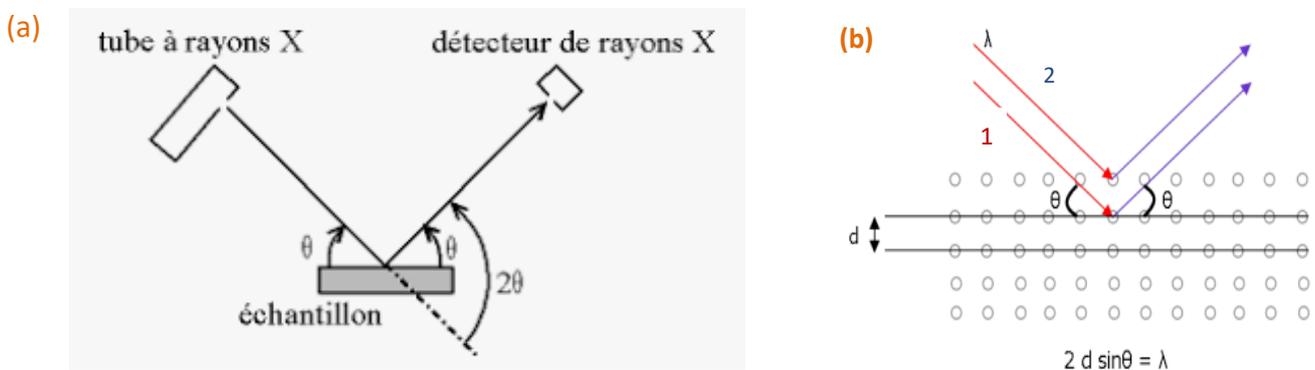


Figure II.1 : (a) Schéma du diffractomètre $\theta-2\theta$ et (b) Principe de la loi de Bragg.

Les diffractogrammes de rayons X des échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de rayons X (D8 Advance, Bruker), équipé d'une source de rayonnement $\text{CuK } \alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) en géométrie $\theta-2\theta$ Bragg-Brentano. Les données XRD ont été utilisées pour obtenir les paramètres de diffraction par analyse de Rietveld [16], en utilisant le logiciel FullProf [17].

III.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse par énergie dispersive de rayons -X (EDX)

La microscopie électronique à balayage est une technique basée sur le principe d'interactions entre les électrons et la matière. Elle permet d'obtenir des images à fort grossissement de la surface de l'échantillon avec une résolution pouvant atteindre les dizaines de nanomètres. Un microscope électronique à balayage est généralement composé d'un canon à électrons, d'une colonne optique magnétique, d'un porte-objet en aluminium permettant de manipuler

l'échantillon dans les trois directions et d'un détecteur pour capter les différents signaux émis par l'échantillon.

Un faisceau d'électrons est émis grâce à un filament chauffé par un courant et accéléré par un champ électrique. Le faisceau électronique primaire traverse ensuite un système de focalisation jusqu'à ce qu'il arrive à la surface de l'échantillon. Différentes particules sont émises suite au bombardement de la surface de l'échantillon par le faisceau (Figure II. 2). On peut distinguer les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les photons X. Les électrons secondaires sont émis lorsque le faisceau primaire, qui a perdu une partie de son énergie, excite les atomes de l'échantillon. Les images obtenues grâce à la détection de ces électrons secondaires représentent donc essentiellement la topographie de l'échantillon.

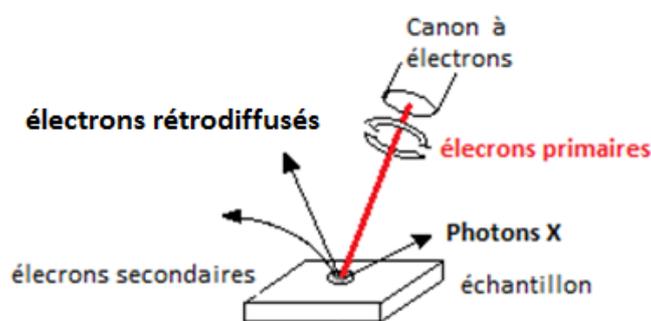


Figure II. 2 : Schéma du principe d'interaction électron-matière en microscopie électronique à balayage

En microscopie, une microanalyse élémentaire de la surface de l'échantillon peut être réalisée par la méthode EDX ou EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy).

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons du faisceau primaire qui ont réagi de façon quasi élastique avec les atomes de l'échantillon. Ils sont renvoyés dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie. Ils participent au contrôle du contraste de l'image.

Les photons X sont émis suite à l'excitation des atomes de la surface par la perte d'un électron secondaire. Ces photons correspondent à la transition d'énergie entre la couche externe et la couche interne de l'électron secondaire lors du repeuplement de cette dernière. L'analyse et la détection de ces photons permettent à la fois l'identification et la quantification des éléments chimiques dans l'échantillon.

Nous avons utilisé un microscope MEB TESCAN VEGA3 SBH opérant à 20kV et équipé avec un détecteur Bruker XFlagh 410M pour l'analyse EDX. Le logiciel Image J a été utilisé pour analyser les micrographies.

III.3 Microscopie Electronique à Transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission est un outil indispensable dans l'étude des matériaux. Grâce à sa très haute résolution (jusqu'à l'échelle atomique) et sa combinaison de plusieurs techniques de caractérisation, elle permet plus particulièrement l'étude des nanomatériaux.

Ce microscope fonctionne selon deux modes différents :

- Mode imagerie pour l'observation morphologique de nanomatériaux ;
- Mode diffraction (SEAD) pour révéler des informations sur la structure ainsi que la qualité cristalline de l'échantillon à l'échelle locale.

Le principe de mesure consiste à focaliser un faisceau d'électrons accélérés à grande vitesse sur l'échantillon par différentes lentilles (en réalité des champs magnétiques ou électriques créés par des bobinages ou des surfaces chargées). Les rayons diffractés forment par la suite une image qui n'est autre que la transformée de Fourier du réseau cristallin observé, que l'on appelle (image de diffraction). L'agrandissement variable du microscope permet d'étudier dans ce cas un matériau nanostructure hétérogène dans sa globalité (agrandissement faible) ou de se concentrer sur un grain particulier (fort grossissement). En outre, le microscope est capable de recréer, par insertion de lentilles sur le passage du faisceau, la réciproque de l'image de diffraction, c'est-à-dire la représentation directe du réseau cristallin. La lentille forme alors des franges d'interférence entre les faisceaux sélectionnés, reproduisant une image de la période du potentiel atomique. La sélection de la tache centrale (respectivement, d'une tache périphérique) de l'image de diffraction permet d'assombrir ou d'éclaircir des grains dont les plans cristallographiques sont parallèles : c'est l'image en champ clair (respectivement, en champ sombre). Pour conclure, l'analyse des énergies des électrons après leur traversée de l'échantillon en se situant autour du faisceau central (diffusion restreinte) permet de déterminer, pour certains microscopes, quels atomes ont été traversés (spectre de pertes d'énergie des électrons). Nous pouvons ainsi cartographier l'échantillon pour chaque type d'atomes présents dans celui-ci, c'est une cartographie chimique.

Les images MET de nos échantillons ont été prises avec un FEI Tecnai G2 avec une tension d'accélération de 200 kV. Pour l'analyse, les grilles de carbone ont été immergées dans des suspensions diluées des poudres. Après l'évaporation du solvant, les grilles ont été placées dans le microscope. Le logiciel ImageJ a été utilisé pour analyser les micrographies.

III.4. Magnétométrie à Échantillon Vibrant (VSM)

Les propriétés magnétiques, la force et la direction de l'aimantation rémanente sont utilisées pour caractériser différents oxydes de fer.

Simon Foner a inventé le magnétomètre à échantillon vibrant en 1955. Bien qu'il existe plusieurs arrangements de bobine de détection possibles, tous d'entre eux sont basés sur le même principe "la loi de Faraday". Cette loi prévoit qu'un champ électromagnétique est généré dans une bobine lorsqu'un changement de flux reliant la bobine est induit.

Une bobine avec n tours de section (a) peut être décrite comme suit :

$$v = -na \frac{dB}{dt} \quad (\text{II.2})$$

Si cette bobine est placée dans un champ magnétique constant, alors,

$$B = \mu_0 H \quad (\text{II.3})$$

Lorsque nous introduisons notre échantillon, avec une aimantation M , dans la bobine :

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (\text{II.4})$$

Les changements de flux correspondent à :

$$\Delta B = \mu_0 M \quad (\text{II.5})$$

Si nous combinons les équations précédentes :

$$V dt = -na \mu_0 M \quad (\text{II.6})$$

Cela signifie que le signal de sortie de la bobine est proportionnel à l'aimantation de l'échantillon (M) mais indépendante du champ magnétique auquel l'échantillon est soumis à (H) [18].

Dans la pratique, l'échantillon (contenu dans une petite pilule) est attaché à l'extrémité d'un bâtonnet non magnétique (Figure II.3). L'autre extrémité de la tige est fixée à un moteur linéaire faisant osciller l'échantillon selon une fréquence. À la suite de ce mouvement, un champ électromagnétique alternatif est induit dans la bobine de détection.

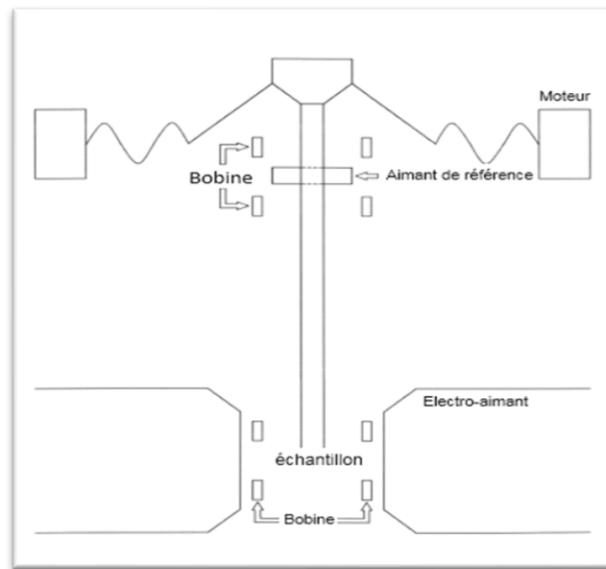


Figure II.3 : magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).

Le champ électromagnétique est généralement faible est donc amplifié avec un amplificateur à effet de verrouillage. Ce type d'amplificateur n'est sensible qu'à la fréquence de vibration et doit être pourvu d'un signal de référence provenant d'un capteur.

Pour étudier nos échantillons on a utilisé une VSM (Vibrating sample magnetometer) Dynacool PPMS avec une fréquence de vibration de 40 Hz et amplitude de 2 mm dans la zone centrale des bobines. Les échantillons étaient placés dans un porte échantillon cylindrique de perspex. Nous avons aussi réalisé des mesures magnétiques de l'aimantation en fonction de la température, en utilisant les deux magnétomètres BS₁ et BS₂, à l'Institut Néel, CNRS de Grenoble (Figure II.4).

Les bobines supraconductrices peuvent produire des champs magnétiques de mesures allant jusqu'à 10 T pour BS₂ et 7 T pour BS₁ (Tableau II.1.).

Le montage BS₂ est prévu avec un cryostat à l'hélium, permettant donc de faire des mesures entre 2 K et 300 K. Dans le cas de BS₁, le peut être remplacé par un four résistif, ce qui permet des mesures entre 200 K et 860 K.

La précision des mesures est de 10^{-7}A.m^2 . Les mesures ont été faites sur des échantillons polycristallins en poudre ou massif à basse température (BS₂) et sur massif (pour éviter l'oxydation de l'échantillon) à haute température (BS₁).

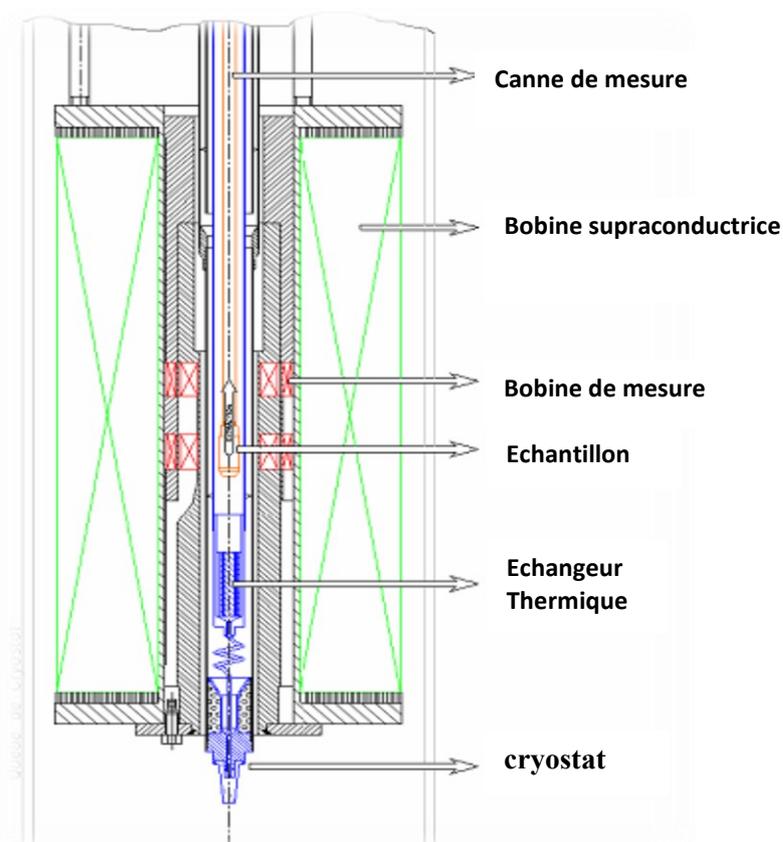


Figure II.4: Schéma de magnétomètre de mesure d'aimantation par extraction axiale.

Les caractéristiques des magnétomètres BS₁ et BS₂ sont résumées dans le [Tableau II.1](#).

Tableau II.1: Les caractéristiques des magnétomètres BS₁ et BS₂.

Magnétomètres	Paramètre	Performances
BS ₁ et BS ₂	Résolution	10^{-7}Am^2 (suivant l'axe z) $5 \cdot 10^{-7} \text{Am}^2$ (suivant les axes x, y) et 10^{-7}Am^2
	Température	5 à 300 K (faible température) et 300 à 900 K (haute température)
	Champ magnétique	$\pm 7 \text{ T}$ et $\pm 10 \text{ T}$
	Incrément	10^{-3} T

III.5. Spectroscopie Mössbauer

En 1957, le physicien allemand Rudolf Mössbauer a découvert le phénomène d'absorption nucléaire sans recul. Une telle découverte a été plus tard nommée par son nom et actuellement connu comme l'effet Mössbauer. Il lui décerne également le prix Nobel de physique en 1961 [19].

La spectroscopie Mössbauer est basée sur l'absorption et la réémission de rayons gamma est utilisée dans l'étude des structures nucléaires des éléments.

L'effet Mössbauer définit comme étant le phénomène d'absorption résonante des rayons gamma, sans recul du noyau et produit à l'état solide lorsque le noyau est rigidement fixé dans le réseau cristallin. Cette technique présente à haute résolution de l'état de charge, de la température de commande et de la direction du moment magnétique [20].

Afin d'étudier les atomes de Fe, l'application de cette méthode de spectroscopie consiste en une source avec des noyaux de ^{57}Co qui se désintègrent par capture d'électrons à un état excité de ^{57}Fe puis à un état fondamental de ^{57}Fe émettant le rayon gamma désiré dans le traiter. Si le rayonnement est absorbé par résonance, le rayon gamma émis peut exciter une transition dans l'échantillon étudié [21]. Cette interaction est ensuite enregistrée par l'ordinateur sous forme de point. Lorsque l'acquisition des données est terminée, une approximation lorentzienne est effectuée sur les données diffusées, obtenant un spectre Mössbauer. Dans la figure II.5, il est démontré comment cette méthode peut être appliquée pour obtenir un spectre Mössbauer. En géométrie de transmission, un tracé de l'absorption en fonction de la vitesse de la source, ayant l'absorbeur dans une position fixe, est obtenu à partir d'une mesure de Mössbauer. L'effet Doppler est impliqué dans ce mouvement de la source, dans le but de faire varier l'énergie émise par le rayon gamma Mössbauer (14,44 keV pour le ^{57}Fe).

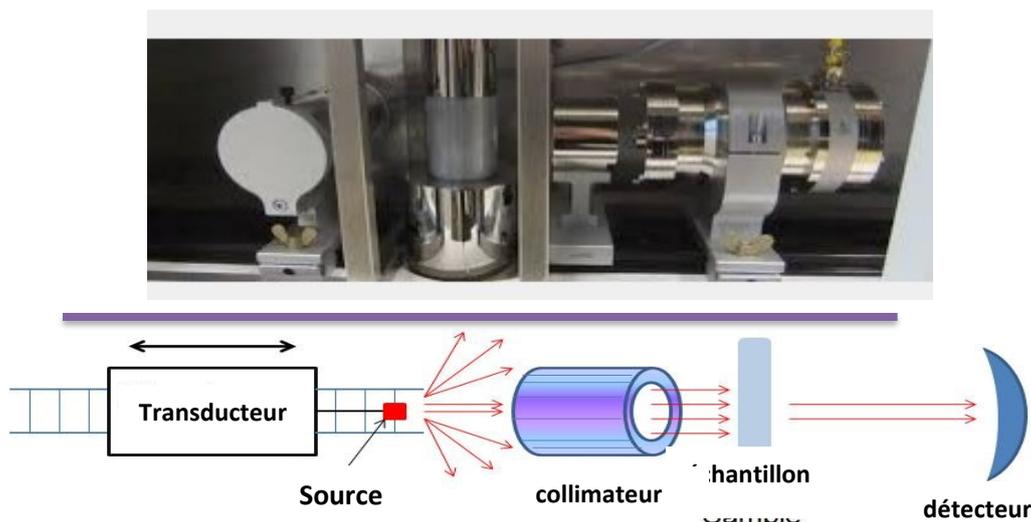


Figure II.5: Représentation expérimentale de la spectroscopie Mössbauer dans la géométrie de transmission

Il existe 3 types d'interactions entre les rayons gamma émis et les échantillons étudiés : déplacement isomérique, séparation quadrupolaire et champ magnétique hyperfin. Selon la

nature de l'échantillon à étudier, certaines interactions sont plus évidentes que d'autres. A l'origine de chaque interaction hyperfine, il y a un couplage entre les noyaux résonnants et les électrons qui les entourent [20]. Les paramètres obtenus lors de l'ajustement des spectres sont les paramètres hyperfins, tels qu'ils sont décrits et illustrés dans le **tableau II.2**.

Dans le **Tableau II.2**, les types d'interactions que les rayons gamma ont avec les échantillons étudiés sont décrits. Selon le type d'échantillon étudié, certaines interactions seront plus évidentes que d'autres.

Tableau II.2: Description et illustration des interactions hyperfines qui se produisent dans la spectroscopie Mössbauer [22].

Nom	Description
Déplacement isomérique δ	La différence d'énergie dans l'environnement d'électrons-s entre la source et l'absorbeur produit un changement dans l'énergie de la résonance à la transition. Cela déplace le spectre entier positivement ou négativement en fonction de la densité d'électrons s.
Couplage quadrupolaire ΔE_Q	Séparation des niveaux d'énergie provoquée par l'interaction entre le moment quadrupolaire nucléaire et un gradient de champ électrique au noyau.
Champ magnétique hyperfin (H)	L'interaction du moment dipolaire du noyau et du champ magnétique hyperfin provoque une division des niveaux d'énergie nucléaire.

Déplacement isomérique

Ce paramètre hyperfin est originaire par l'interaction entre le volume du noyau et la densité de charge des électrons-s dans le nuage contenu. Les niveaux d'énergie nucléaire changent avec l'interaction monopolaire de Coulomb. L'ambiance des électrons-s de la source est différente de celle de l'absorbant, ce qui donne lieu à un déplacement de la ligne de résonance.

A cause de cette interaction l'état d'énergie fondamentale du noyau et l'état excité sont déplacés par ΔE_f et ΔE_e . Cela donne une variation d'énergie du rayon gamma :

$$\Delta E_e - \Delta E_f = \frac{1}{5\epsilon_0} Z e^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} |\psi(0)|^2 \quad (\text{II.7})$$

Avec :

Z la charge nucléaire, R le rayon du noyau, $\frac{\Delta R}{R}$ la variation relative du rayon du noyau entre l'état fondamental et l'état excité, et $e|\psi(0)|^2$ la densité de charge électronique dans le noyau. Si l'ambiance électronique de l'émetteur (E) et de l'absorbant (A) sont différents, la ligne d'absorption résonante va se déplacer en relation a la ligne d'émission de :

$$\delta = \Delta E_A - \Delta E_E = \frac{1}{5\epsilon_0} Z e^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} (|\psi_A(0)|^2 - |\psi_E(0)|^2) \quad (\text{II.8})$$

Avec δ le déplacement isomérique entre l'émission et l'absorbant.

Le déplacement isomérique est mesuré relativement à une référence, normalement le déplacement isomérique du fer- α à température ambiante.

Séparation quadripolaire

La séparation quadripolaire apparaît dans les noyaux lorsqu'ils n'ont pas de distribution de charge sphérique. Cette distribution produit un moment quadripolaire qui, en présence d'un champ électrique asymétrique, provoque la séparation des niveaux d'énergie nucléaire. Le gradient du champ électrique caractérise la distribution des charges. L'hamiltonien de l'interaction a des valeurs propres :

$$E_Q = \frac{e Q V_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] (1 + \frac{\eta^2}{I})^{1/2} \quad (\text{II.9})$$

Avec $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ ou V_{xx} , V_{yy} et V_{zz} sont les composants du tensor gradient de champ électrique.

Comme $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ et $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$, vient $0 \leq \eta \leq 1$.

I est le spin nucléaire et m_I le composant maximal du spin nucléaire pour l'axe O_z .

Champ magnétique hyperfin

Le moment de spin nucléaire subit une interaction dipolaire en présence d'un champ magnétique (séparation Zeeman). Le champ magnétique a des origines différentes et le champ magnétique effectif est donné par:

$$\vec{B}_{\text{effectif}} = (\vec{B}_{\text{contact}} + \vec{B}_{\text{orbitale}} + \vec{B}_{\text{dipolaire}}) + \vec{B}_{\text{appliqué}}$$

\vec{B}_{contact} est due au spin des électrons qui polarisent la densité de spin au noyau.

$\vec{B}_{\text{orbitale}}$ est due au moment orbital des mêmes électrons.

$\vec{B}_{\text{dipolaire}}$ est le champ dipolaire due au spin des électrons.

Pour un état de spin $I > 0$ l'interaction sépare les niveaux nucléaires, la séparation Zeeman, en $2I+1$ sub-niveaux. L'énergie des niveaux nucléaires est modifiée par :

$$\Delta E_m = - g \mu_\mu B_{\text{eff}} m_I \quad (\text{II.10})$$

Avec g le facteur de Landé nucléaire, μ_μ le magnéton de bohr et m_I le numéro magnétique quantique pour le noyau.

Les transitions permises entre les sub-niveaux des états fondamentales et excités sont données par les règles de sélection ($\Delta m = 0, \pm 1$).

Le nombre de pics obtenus dans un spectre de Mössbauer est lié aux transitions à l'état solide permises entre ^{57}Fe et son état excité $^{57}\text{Fe}^*$ comme le montre la **Figure II.7**. En fonction de l'arrangement cristallin de l'échantillon, plus d'une ligne d'absorption en fonction de la vitesse de la source peut être observée. Chaque position centrale est donnée en fonction d'une origine arbitraire, qui est souvent le centre du spectre correspondant à un échantillon de fer métallique mesuré à température ambiante.

Les caractéristiques spectrales, les interactions hyperfines que l'on peut obtenir dépendent de la nature de l'échantillon étudié (perturbations de l'environnement du noyau de Mössbauer). A l'origine de chaque interaction hyperfine, il existe un couplage entre le noyau résonnant et les électrons qui les entourent. Les paramètres obtenus dans l'ajustement des spectres sont les paramètres hyperfins déterminés à partir du profil des spectres, comme décrit dans le **Tableau II.2**.

Equipment utilisé et conditions d'utilisation :

Les spectres de Mössbauer ont été enregistrés à température ambiante avec un spectromètre WissEL à géométrie de transmission, en utilisant une source de ^{57}Co dans une matrice Rh avec une activité de 30 mCi, dans les deux cas. Les échantillons étaient sous forme de poudre et placés dans des porte-échantillons en Perspex. Les mesures ont été effectuées dans un spectromètre fonctionnant avec une forme d'onde de vitesse triangulaire.

Tous les spectres ont été ajustés par la méthode des moindres carrés, avec un ensemble de raies lorentziennes déterminées à l'aide du programme NORMOS distribué par WissEL GmbH. Les déplacements isomériques sont donnés par rapport à $\alpha\text{-Fe}$ à la température ambiante.

III.6. Caractérisation optique

III.6.1. Spectroscopie de réflectance diffuse

La spectroscopie de réflectance diffuse étudie les propriétés spectrales des matériaux solides, en se basant sur le principe que la lumière réfléchiée par le matériau provient non seulement de

la surface, mais également de son intérieur (réflexion diffuse). Cette lumière réfléchie à l'intérieur est modifiée par les bandes d'absorption du matériau. [23].

Le spectre de réflectance diffuse d'un solide peut être décrit par la théorie de Kubelka-Munk (K-M ou $F(R)$), donné par l'équation

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \quad (\text{II.11})$$

où R est la réflectance diffuse, K est le coefficient d'absorption et S est le coefficient de diffusion. La fonction K-M modifiée peut être obtenue en multipliant (R) par $h\nu$, en utilisant le coefficient n associé à une transition électronique, comme suit [23] :

$$(F(R) h\nu)^n$$

Ainsi, il est possible d'obtenir l'intervalle de bande des particules en traçant cette équation en fonction de l'énergie. Le calcul de E_g se fait par l'équation suivante désignant cette méthode comme *Tauc Plot*.

$$(\alpha h\nu)^{1/n} \approx A(h\nu - E_g) \quad (\text{II.12})$$

E_g est l'énergie de la bande interdite donnée en eV, h la constante de Planck (J/s), A la constante d'absorption, ν la fréquence de rayonnement (s^{-1}) et α le coefficient d'extinction, qui est proportionnel à $F(R)$. La valeur de n peut être 1/2 lorsqu'une transition directe est autorisée, 2 pour une transition indirecte autorisée, 3/2 pour une transition directe interdite et 3 pour une transition indirecte interdite [23] : La valeur de E_g peut alors être déterminée en extrapolant la pente de la tangente à la courbe dans la région linéaire du graphique pour laquelle α est nul.

La spectroscopie de réflectance diffuse a été réalisée sur le spectrophotomètre UV-Vis-NIR Agilent Technologies UV-vis Cary 5000 au Département de Chimie de l'Université de Coimbra, Portugal. Cet équipement dispose de deux sources lumineuses – une lampe au deutérium pour le rayonnement ultraviolet (187-350 nm) et une lampe halogène pour le rayonnement vis/NIR (330-2700 nm) – équipées d'une sphère intégrante, utilisant le sulfate de baryum comme matériau de référence.

III.6.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est basée sur la diffusion Raman qui a été découverte par le physicien Chandrasekhara Venkata Raman en 1928. Il a d'abord remarqué qu'une fraction de la lumière diffusée par les molécules a une fréquence différente de celle de la lumière incidente. Ce changement dans l'énergie peut être expliquée en considérant les niveaux vibrationnels dans les molécules [24].

Considérons un matériau composé de molécules et qui est irradié par des faisceau (par exemple un laser). Lorsque ce matériau est irradié, la lumière sera diffusée à partir des molécules. Le processus de diffusion peut être à la fois élastique et inélastique. La diffusion élastique est caractérisée par la conservation de l'énergie de la lumière. La diffusion inélastique se caractérise par un changement d'énergie de la lumière incidente par rapport à la lumière diffusée et est appelée diffusion Raman [24-25].

Considérons tout d'abord le cas de la diffusion élastique, également appelée diffusion Rayleigh (voir Figure II.6a). Le faisceau incident a une énergie spécifique $E_i = h \cdot \nu_i$. Quand la lumière est absorbée par la molécule, elle est excitée de l'état fondamental à un niveau d'énergie virtuelle supérieur. La molécule peut maintenant réémettre un photon de même énergie $E_f = E_i$ et revenir à l'origine d'énergie. C'est la transition la plus probable à se produire dans la molécule.

Considérons ensuite le cas de la diffusion inélastique. Un photon du faisceau incident a pour l'énergie E_i et est absorbée par la molécule, excitant la molécule en cours. La molécule retourne à un niveau d'énergie excité et non au niveau fondamental (voir Figure II.6 b). Le photon incident voit donc un décalage énergie / fréquence de $\Delta E = E_f - E_i = h \cdot (\nu_f - \nu_i) < 0$. Ce processus est appelé diffusion Stokes.

D'autre part, il peut également arriver que la molécule soit dans un état vibratoirement excité avant d'absorber le photon. Lorsque le photon est réémis, il est possible que la molécule pour revenir au niveau fondamental (voir Figure II.6 c). Dans ce cas, l'énergie du photon émis est plus grande que celui du photon incident. Il en résulte un déplacement positif de l'énergie ΔE et est appelée diffusion Anti-Stokes.

Selon la molécule, les niveaux vibratoires sont différents. Par conséquent, le déplacement de l'énergie/fréquence dans la diffusion Raman dépend du matériau. Le spectre de la lumière diffusée est donc caractéristique du matériau [24-25].

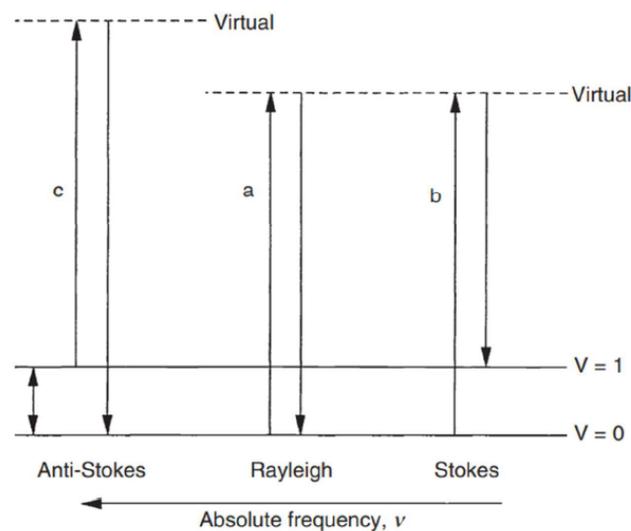


Figure II.6 : Diffusion élastique et inélastique de la lumière par les molécules. (a) diffusion élastique, "Rayleigh" (b) diffusion inélastique, "Stokes" (c) diffusion inélastique, "Anti-Stokes ». [24]

Cet effet est à la base de la spectroscopie Raman. En spectroscopie Raman, on utilise un laser pour irradier un échantillon. La lumière diffusée est mesurée avec un spectrographe. Le spectre est tracé avec le soi-disant décalage Raman sur l'axe des x et l'intensité sur l'axe des y.

Le décalage Raman est le décalage d'énergie entre le faisceau lumineux incident et le faisceau lumineux diffusé. Habituellement, il est donné dans l'unité des nombres d'onde [$1/\text{cm}$]. Il convient de noter que le spectre mesuré ne dépend pas de la longueur d'onde du laser puisque seule la différence d'énergie est tracée dans le spectre. Néanmoins, le choix du laser est important car la fluorescence peut perturber le spectre Raman [25].

La **figure II.7** donne un exemple de spectre Raman. Le pic de Rayleigh est situé à 0 cm^{-1} (pas de décalage d'énergie) car le photon incident et le photon diffusé ont la même énergie. Les pics de Stokes sont situés sur le côté gauche du spectre car $\Delta E < 0 \Rightarrow \Delta \nu < 0$. Ils sont plus faibles en intensité que le pic de Rayleigh car les transitions sont moins probables. Sur le côté droit du spectre se trouvent les pics Anti-Stokes. Ils sont même plus faibles en intensité que les pics de Stokes puisque les transitions sont moins susceptibles de se produire. C'est pourquoi les pics de Stokes sont ceux qui sont habituellement utilisés pour la spectroscopie Raman [25].

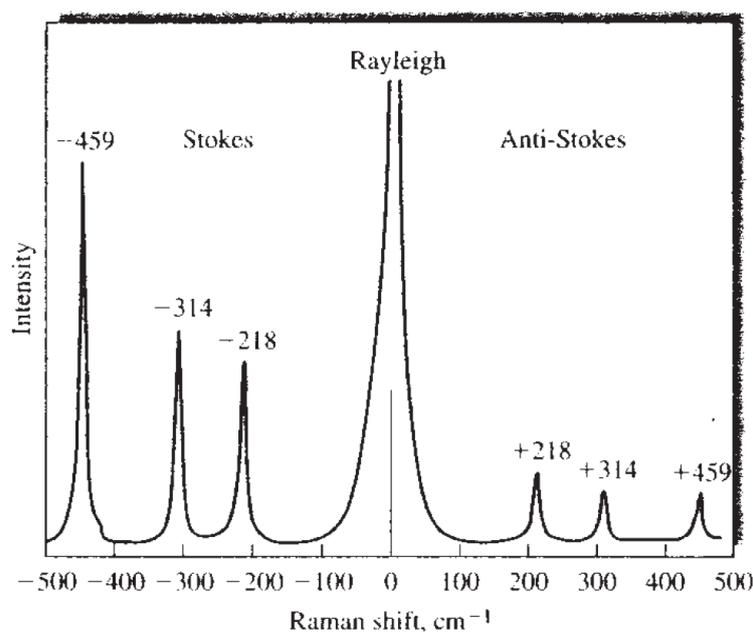


Figure II.7 : Exemple de spectre Raman. [25]

Pour l'étude de nos échantillons nous avons utilisés un spectromètre Horiba-Jobin Yvon de rayonnement à 632,8 nm d'un laser He-Ne, qui appartient au Département de Physique de l'Université d'Aveiro, Portugal.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les différentes techniques d'élaboration des hexaferrites sous forme de poudre. Par la suite, nous avons détaillé les différentes techniques utilisées tout au long de ce travail et qui nous ont permis d'accéder aux propriétés structurales, morphologiques, magnétiques et diélectriques.

Références

- [1] E Tatarova, A Dias, J Henriques, Microwave plasmas applied for the synthesis of free standing graphene sheets, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47 (2014) 385501.
- [3] Z. Mahhouti, M. Ben Ali et al, Structural and magnetic properties of Co_{0.7}Ni_{0.3}Fe₂O₄ nanoparticles synthesized by sol–gel method, *Journal of Applied Physics* 122 (2016) 651.
- [4] D. Gopi , M. Thameem Ansari, Electrochemical synthesis and characterization of cubic magnetite nanoparticle in aqueous ferrous perchlorate medium, *Arabian Journal of Chemistry*, 9 (2016) 829-834
- [5] O. Horner, S. Neveu et al, Hydrothermal synthesis of large maghemite nanoparticles: Influence of the pH on the particle size, *J. Nanoparticle Res.*, 11 (2009) 1247-1250.
- [6] V. Ya. Yablokov, I. L. Smel'tsova et al, Synthesis and characterization of graphene based iron oxide (Fe₃O₄) nanocomposites, *Rasayan Journal of Chemistry*, 11 (2018) 1113 - 1119.
- [7] J. Daintith, J. Clark, H.M. Clarke, R. Cutler, D. Cooper, D.E. Edwards, R. Rennie, and D.E. Ward. *Dictionary of Chemistry*. Oxford University Press, (2008).
- [8] C.H. Lin, Z.W. Shih, T.S. Chin, M.L. Wang, and Y.C. Yu, *IEEE Transactions on Magnetics*, Hydrothermal processings to produce magnetic particulates, 26 (1990) 1.
- [9] C. Chauhan and R. Jotania, The structural properties of barium cobalt hexaferrite powder prepared by a simple heat treatment method, *Conference Proceedings*, 1728 (2016) 020004.
- [10] A.R. Muxworthy and W. Williams, “Critical superparamagnetic/singledomain grain sizes in interacting magnetite particles implications for magnetosome crystals”, *Journal of the Royal Society Interface*, 6 (2009) 1207–1212.
- [11] S. Che, J. Wang, and Q. Chen, Soft magnetic nanoparticles of BaFe₁₂O₁₉ fabricated under mild conditions, *Journal of Physics*, 15 (2003) 22.
- [12] T. Adschiri, Y. Hakuta, and K. Arai, Hydrothermal synthesis of metal oxide fine particles at supercritical conditions, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39 (2000) 4901–4907.
- [13] S.R. Janasi, M. Emura, F.J.G. Landgraf and D. Rodrigues, “The effects of synthesis variables on the magnetic properties of co-precipitated barium ferrite powders”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 238 (2002) 168–172.
- [14] M. Ghobeiti Hasab and Z. Shariati, “Magnetic properties of Sr-ferrite nano-powder synthesized by sol-gel auto-combustion method”, *International Journal of Chemical, Nuclear, Metallurgical and Materials Engineering*, 8, (2014) 965–968.

- [15] M. D. Nersesyan, A. G. Peresada, A.G. Merzhanov, Chemical and Phase Transformation during Combustion in the Y₂O₃-BaO₂-Cu-O₂ System”, International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis 7 (1998) 55.
- [16] RA Young, Méthode Rietveld, (Book) Oxford University Press, New York, (1993) 252.
- [17] T.Roisnel, J.Rodriguez-Carvajal, Programme informatique FULLPROF, WinPLOTR: A windows tool for powder diffraction pattern analysis, LLB-LCSIM, 378 (2003) 118-123.
- [18] K.J. Buschow, F.R. De Boer, Permanent Magnets, Physics of magnetism and magnetic materials”, Springer, (2003) 105–129.
- [19] GD Soria, P Jenus, JF Marco, A Mandziak, Strontium hexaferrite platelets: a comprehensive soft X-ray absorption and Mössbauer spectroscopy study - Scientific reports, 9 (2019) 11777.
- [20] A. Vértes, L. Korecz. K. Burger, Capillary Mössbauer Spectroscopy (CMS)—a new method for the study of liquids fixed in a suitable carrier, Elsevier Scientific Pub. Co. 43 (1979) 1105-1110.
- [21] S. Blundell, Magnetism in Condensed Matter (Oxford Master Series in Physics), Oxford University Press, USA (Book), (2001).
- [22] R.M. Cornell, U. Schwertmann, The Iron Oxides:Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. (Book), (2006).
- [23] R. Lopez, R. Gomez, Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study, Journal of Sol-Gel Science and Technology (2012).
- [24] Yang Leng, Materials Characterization-Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods, John Wiley and Sons (Asia) Pte Ltd (Book), (2008).
- [25] Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch, Principles of Instrumental Analysis, sixth edition, Brooks Cole (2006) 529 .

Chapitre III:

*Elaboration des hexaferrites de
baryum $BaFe_{12}O_{19}$ dopé au Sr:*

*Caractérisation physico-chimique et
étude de la conductivité électrique*

I. Introduction

Les ferrites sont largement utilisées sur le marché des aimants en raison de leur faible prix et de leurs performances magnétiques raisonnables [1]. Les ferrites hexagonales également appelées hexaferrites, sont des matériaux qui ont une résistivité électrique beaucoup plus élevée que les céramiques ferromagnétiques métalliques et qui absorbent la pénétration du champ électromagnétique et réduisent les pertes par courants de Foucault [2]. Toutes les hexaferrites ont des propriétés ferromagnétiques qui sont principalement associées à la structure cristalline [3].

La famille des hexaferrites peut être divisée en six types, à savoir le type M ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), le type Z ($\text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$), le type Y ($\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$), le type W ($\text{BaMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$), de type X ($\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ et de type U ($\text{Ba}_4\text{Me}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$), où «Me» peut être inséré avec les éléments de Sr, Co, Ni ou Zn [4]. A l'intérieur du type M, qui a pour formule générale $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}$), l'hexaferrite $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ possède les meilleures propriétés physico-chimiques lui permettant d'être utilisé dans de nombreuses applications [5]. Il peut être utilisé comme filtre pour les appareils à micro-ondes [6], support d'enregistrement magnétique [7], aimant permanent [8] et magnéto-optique à haute densité [9]. Il existe certaines exigences pour les matériaux à utiliser dans de telles applications, telles qu'une excellente stabilité chimique, une fréquence de résonance naturelle élevée, une bonne capacité à absorber les signaux électromagnétiques indésirables, une magnétisation à saturation élevée et une anisotropie magnétique élevée.

L'hexaferrite $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ et les ferrites de type M, en général, ont été intensivement étudiées principalement parce qu'elles peuvent être utilisées à une fréquence beaucoup plus élevée que les autres types de ferrites en raison de leur anisotropie magnétocristalline intrinsèque plus élevée [10, 11]. L'influence de la technique de synthèse dans ses propriétés a été analysée. Par conséquent $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ a été préparé par coprécipitation [12], précurseur de citrate [13], micro-ondes et hydrothermique [14, 15], sol-gel [16-18], et autres [19-24].

Ces hexaferrites de type M, ont été produites en taille nanométrique pour agrandir la surface spécifique, améliorant la capacité d'absorption par unité de masse, ce qui induit leur application pratique dans les matériaux absorbants et la protection contre les micro-ondes [10]. Ainsi, en augmentant le rapport volume/surface, les propriétés physiques et chimiques des matériaux de taille nanométrique s'améliorent considérablement, et diffèrent fortement de celles de taille micrométrique [25, 26]. La qualité de la poudre et la fréquence influencent fortement les

propriétés conductrices des ferrites, par conséquent, l'étude de la conductivité électrique ac à différentes fréquences donnera des informations précieuses sur le phénomène de conduction dans les ferrites [27].

II. Elaboration des hexaferrites $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0,0, 0,5$ et 1) par autocombustion

Les hexaferrites $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0,0, 0,5$ et 1) ont été synthétisées par la méthode d'autocombustion [28] selon l'équation de réaction suivante :



Les réactifs utilisés dans la réaction étaient de qualité analytique. Les oxydants sont le nitrate de baryum [$Ba(NO_3)_2$], le nitrate de strontium [$Sr(NO_3)_2$] et le nitrate de fer [$Fe(NO_3)_9 \cdot 9H_2O$] obtenus auprès de Sigma Aldrich, Allemagne. Le combustible utilisé pour démarrer le processus de combustion était la glycine (G, $C_2H_5NO_2$) obtenue auprès de SD Fine Chem. Ltd., Bombay.

La quantité de carburant utilisée a été calculée en fixant le rapport Glycine sur Nitrate $G/N = 1,2$; ce qui rend la composition totale avec un excès de carburant supérieur à la quantité stœchiométrique nécessaire pour achever le processus de combustion sans échange de chaleur. Pour tous les échantillons, les quantités stœchiométriques de nitrates et de glycine ont été dissoutes dans 20 ml d'eau distillée et les solutions ont été chauffées à $80^\circ C$ sous agitation magnétique jusqu'à l'obtention d'une solution homogène et transparente. Lorsque les précurseurs sont bien mélangés en une période d'environ 2 heures, la température est augmentée jusqu'à $180^\circ C$ et un gel visqueux se forme.

Enfin, et après avoir laissé reposer la solution visqueuse pendant une durée de 20 minutes, le gel est préchauffé à $350^\circ C$, il bout, gonfle, libère une grande quantité de gaz puis il s'enflamme. Des poudres noires gonflées ont été obtenues. La poudre noire a été traitée thermiquement dans un four à air chaud à $700^\circ C$, pendant 2 heures, pour éliminer tout produit organique ou glycine n'ayant pas réagi. Les poudres obtenues ont été pressée en fines pastilles de 8 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur et soumise à des traitements thermiques à différentes températures ($900^\circ C$ pendant 30 mn ; $1000^\circ C$ 30 mn), interrompus par des cycles de broyage. Enfin, la poudre a été frittée à $1100^\circ C$ pendant 2 h et refroidie lentement à la température ambiante (figure III.1).

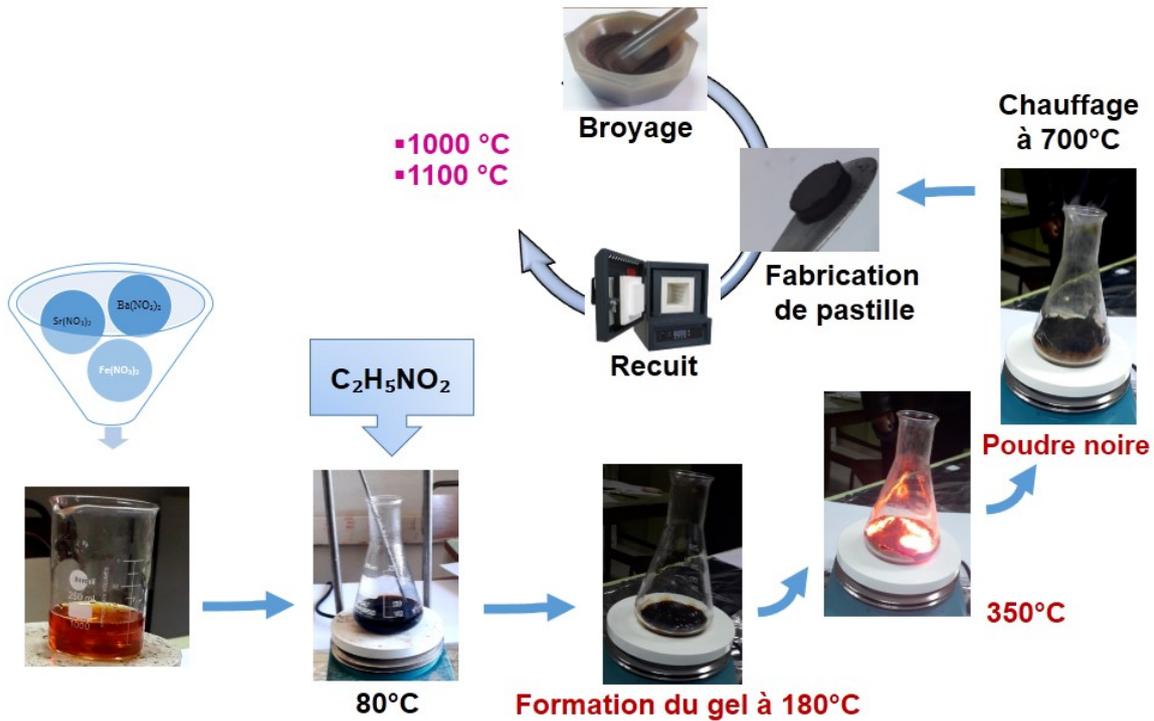


Figure III.1 : Protocole d'élaboration des hexaferrites par la méthode d'autocombustion

III. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes de rayons X des échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de rayons X (D8 Advance, Bruker), équipé d'une source de rayonnement CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) en géométrie θ - 2θ Bragg-Brentano. Les données XRD ont été utilisées pour obtenir les paramètres de diffraction par analyse de Rietveld [29], en utilisant le logiciel FullProf [30].

Les diffractogrammes de rayons X des échantillons d'hexaferrite frittées Ba_{1-x}Sr_xFe₁₂O₁₉ ($x = 0,0, 0,5$ et 1) sont représentés sur la figure III.2.a. Tous les pics des diagrammes de diffraction ont pu être indexés et correspondent parfaitement à la structure hexagonale du BaFe₁₂O₁₉ pur avec le groupe d'espace P63/mmc (fiche JCPD n° 00- 051-1879). La figure III.2.b montre une vue agrandie du pic principal dans les diffractogrammes des trois échantillons Ba_{1-x}Sr_xFe₁₂O₁₉ indiquant le déplacement du pic (114) vers les angles supérieurs, à mesure que la teneur en strontium augmente. Ce déplacement des pics est dû à la réduction des longueurs de la liaison Fe-O, de l'angle de la liaison Fe-O-Fe et du volume de la maille élémentaire. Tous les échantillons ont montré des pics de Bragg bien définis, intenses et nets, indiquant la nature hautement cristalline des échantillons. Des pics d'impuretés mineurs étaient également présents dans les diagrammes XRD et l'indexation effectuée dans X'Pert High Score a montré qu'ils

correspondaient à la phase Fe_2O_3 . La présence de cette impureté lors de la synthèse de l'hexaferrite était également incontournable dans des travaux similaires [31].

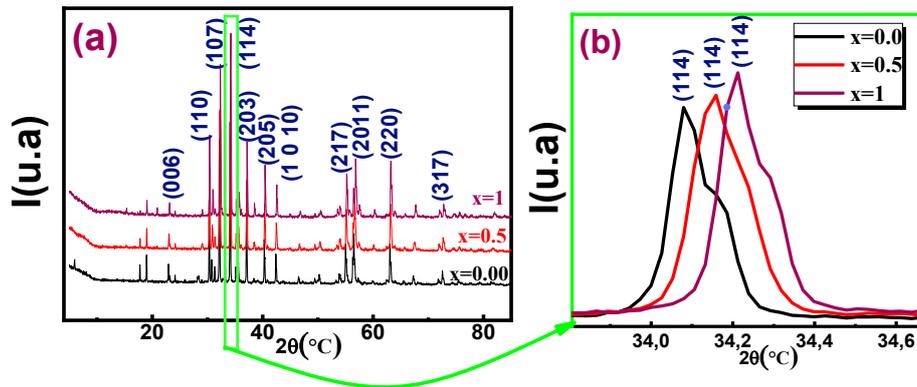


Figure III.2 : (a) Diffractogrammes des rayons X des composés $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ [$x = 0, 0, 0,5$ et 1], (b) Amplification du pic principal des diffractogrammes

Le tableau III.1 montre les paramètres de maille, obtenus par l’affinement avec le logiciel FullProf figure III.3, et on constate que les valeurs du paramètre c ont diminué avec le dopage Sr, alors qu’il n’y a pas de changement significatif du paramètre a . Des résultats similaires ont été rapportés par d’autres auteurs [32-35]. Ainsi, on en déduit que les échantillons d'hexaferrites ont un paramètre de réseau c variable, tandis que la constante de réseau a ne change pas [36]. La qualité de l'ajustement (χ^2) affirme l'exactitude de l'ajustement et la grande précision de l’affinement.

Tableaux III.1:

a- Paramètres obtenus par analyse de Rietveld des motifs illustrés à la figure 2.

Groupe d'espace	Paramètres	x=0,00	x=0,5	x=1
P 63/m m c $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$	a (Å)	5,892(8)	5,885(5)	5,880(6)
	c (Å)	23,231(9)	23,156(8)	23,071(9)
	V (Å ³)	698,649(6)	694,664(7)	690,972(6)
	%	90,2	91,9	95,3
R-3c Fe_2O_3	a (Å)	5,038(7)	5,038(7)	5,038(6)
	c (Å)	13,749(5)	13,743(7)	13,744(1)
	V (Å ³)	302,31(5)	302,19(6)	302,18(5)
	%	9,8	8,1	4,7
	χ^2	1,85	1,32	1,37

b- Les positions atomiques :

BaFe ₁₂ O ₁₉	x	y	z
Ba	0,333	0,666	0,750
Fe1	0,166	0,332	0,608
Fe2	0,333	0,666	0,025
Fe3	0,333	0,666	0,190
Fe4	0,000	0,000	0,240
Fe5	0,000	0,000	0,000
O1	0,162	0,324	0,052
O2	0,502	0,002	0,151
O3	0,176	0,353	0,250
O4	0,333	0,666	0,558
O5	0,000	0,000	0,143

Rp: 6,73 Rwp: 8,84 Rexp: 6,50 X²: 1,85

Ba _{0,5} Sr _{0,5} Fe ₁₂ O ₁₉	x	y	z
Ba	0,333	0,666	0,750
Sr	0,333	0,666	0,750
Fe1	0,167	0,334	0,608
Fe2	0,333	0,666	0,026
Fe3	0,333	0,666	0,190
Fe4	0,000	0,000	0,242
Fe5	0,000	0,000	0,000
O1	0,165	0,330	0,052
O2	0,532	0,024	0,152
O3	0,176	0,353	0,250
O4	0,333	0,666	0,556
O5	0,000	0,000	0,145

Rp: 5,5 Rwp: 7,05 Rexp: 6,09 X²: 1,32

SrFe ₁₂ O ₁₉	x	y	z
Sr	0,333	0,666	0,750
Fe1	0,170	0,340	0,609
Fe2	0,333	0,666	0,190
Fe3	0,333	0,666	0,190
Fe4	0,000	0,000	0,244
Fe5	0,000	0,000	0,000
O1	0,159	0,319	0,052
O2	0,474	0,011	0,151
O3	0,176	0,353	0,250
O4	0,333	0,666	0,556
O5	0,000	0,000	0,149

Rp: 4,85 Rwp: 6,17 Rexp: 5,26 X²: 1,37

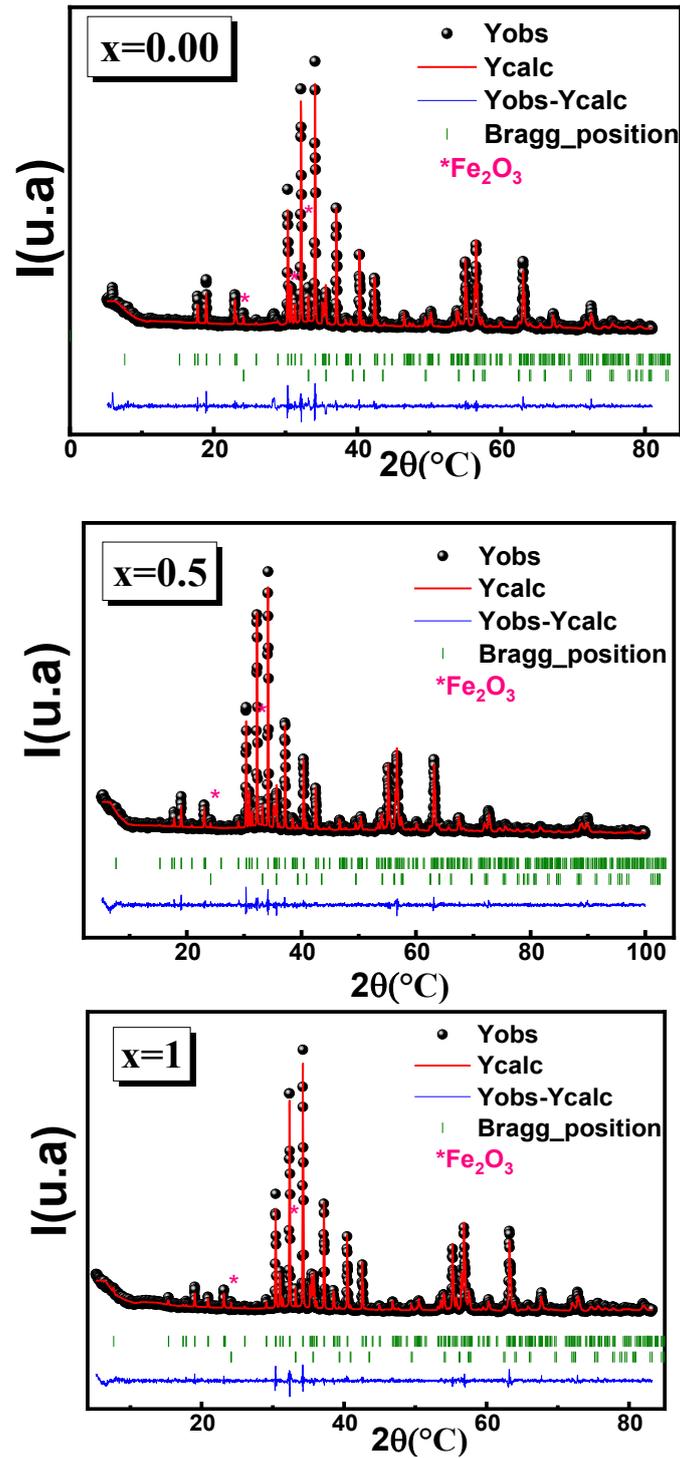


Figure III.3 : Diffractogrammes XRD obtenus par affinement Rietveld des hexaferrites $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0,0 ; 0,5$ et 1). Les positions de Bragg montrées dans les figures sont des phases hexagonal du $BaFe_{12}O_{19}$ et rhomboédrique du Fe_2O_3 , respectivement.

La largeur de raie (β) est mesurée pour les différents pics XRD correspondant aux différents plans (hkl) et la taille moyenne des cristallites D_{WH} peut être calculée à l'aide l'équation de Williamson–Hall [38] :

$$\beta \cos(\theta) = \frac{0.9\lambda}{D_{WH}} + 4\varepsilon \sin(\theta) \quad (III.1)$$

où β est la largeur à mi-hauteur, λ la longueur d'onde de l'anticathode du cuivre $K\alpha_1$, et θ l'angle d'incidence et ε la contrainte. Les valeurs des tailles sont reportées dans le **tableau III.2**.

Les courbes de la variation de $\beta \cos\theta$ en fonction de $4\sin\theta$ représentées sur la **figure III.4** sont des droites linéaires. L'ordonnée à l'origine de la droite donne la taille des cristallites D_{WH} , tandis que la pente donne la déformation induite (ε). Nous constatons que les droites interceptent tous les points, indiquant la présence d'une microdéformation homogène et d'une distribution homogène de la taille des cristallites.

Les tailles moyennes des cristallites calculées par la représentation de Williamson-Hall sont répertoriées dans le **tableau III.2** pour les trois échantillons. La microdéformation du réseau de chaque échantillon obtenu à l'aide de la méthode Williamson – Hall affiche une valeur positive, indiquant une expansion du réseau.

Tableau III.2 : Tailles moyennes des cristallites calculées par l'équation de Williamson–Hall

X	0,0	0,5	1
D_{WH} (nm)	92	74	62

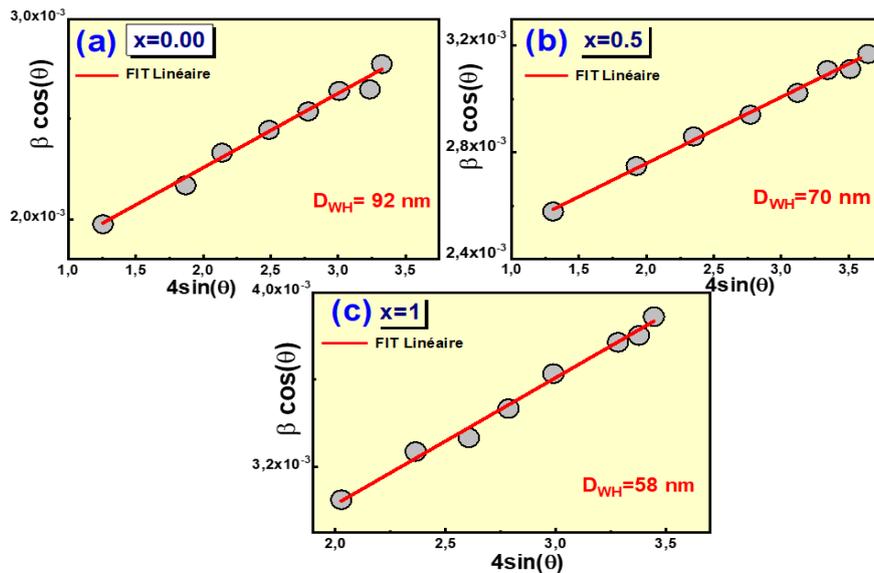


Figure III.4 : Diagrammes de Williamson–Hall de $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ synthétisés par les méthodes d'autocombustion.

IV. Etude morphologique

IV.1. Microscopie Electronique à Balayage MEB

L'étude morphologique, par microscopie électronique à Balayage MEB, sur les composés $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ montre des grains étroitement liés (Figure III.5 : a, b et c). Aussi, cela confirme que tous les grains ont une morphologie irrégulière (polygonale...). La taille moyenne des grains déterminée par le logiciel Image-J, à l'aide d'images MEB est supérieure à la taille moyenne des cristallites observées par DRX. Ceci indique que chaque grain observé au MEB est formé de plusieurs cristallites (tableau III.3).

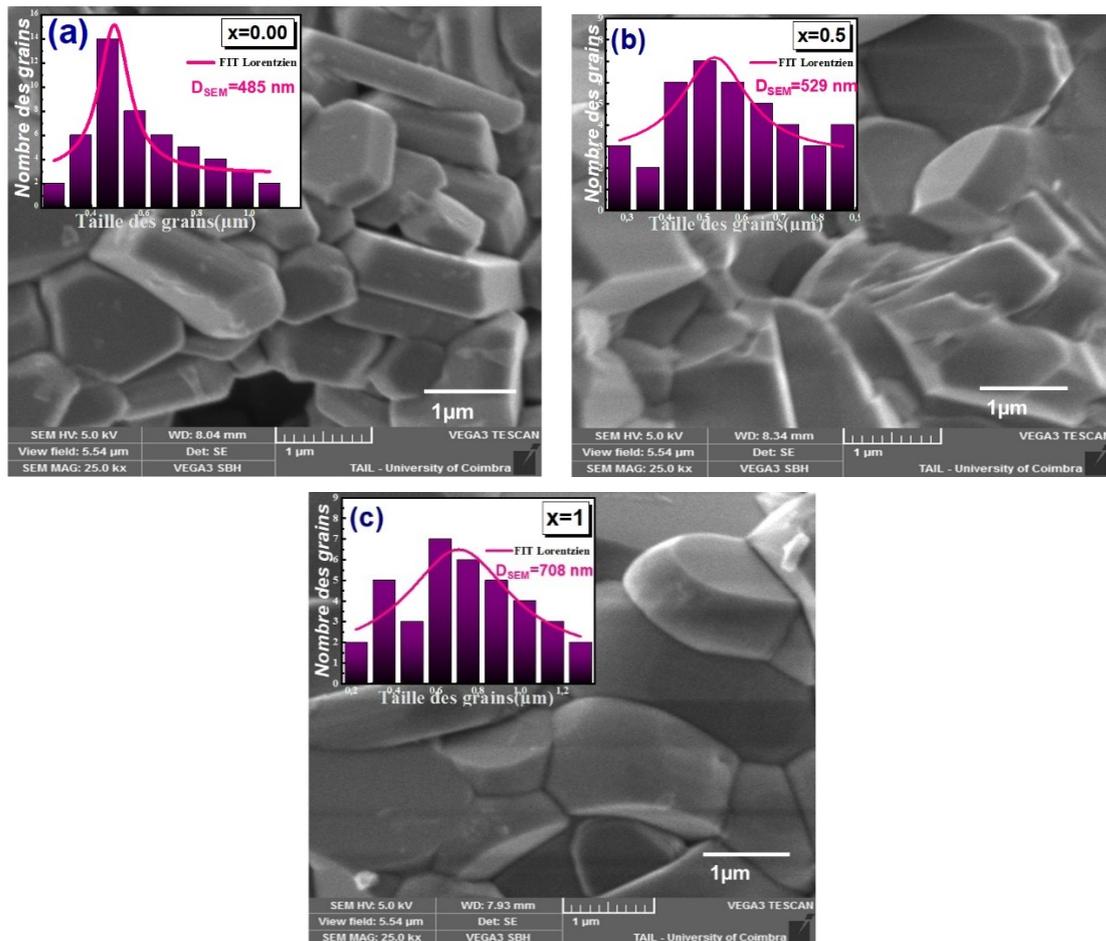


Figure III.5 : Micrographies MEB des composés $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ ($x=0,0 ; 0,5$ et $1,0$) et histogrammes des tailles des grains.

IV.2. Microscopie Electronique à Transmission MET

Les images MET ont été prises avec un FEI Tecnai G2 avec une tension d'accélération de 200 kV. Pour l'analyse, les grilles de carbone ont été immergées dans des suspensions diluées des poudres. Après l'évaporation du solvant, les grilles ont été placées dans le microscope. Le logiciel Image J a été utilisé pour analyser les micrographies.

La figure III.6 montre les micrographies MET des échantillons d'hexaferrites $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$. On peut voir que les particules, d'habitude approximativement sphériques, sont majoritairement agglomérées, comme prévu [32-33]. La granulométrie moyenne de l'échantillon de $BaFe_{12}O_{19}$ est de l'ordre de 228 nm. Cependant, les tailles moyennes des particules des composés $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{12}O_{19}$ et $SrFe_{12}O_{19}$ sont respectivement de l'ordre de 201 et 176 nm, indiquant que la taille des grains est réduite avec le dopage au Sr. Des résultats similaires ont été observés par d'autres auteurs [32-33]. La taille moyenne des grains déterminée à l'aide des images MET est supérieure à la taille moyenne des cristallites calculée par DRX, indiquant que chaque grain est formé de plusieurs cristallites (tableau III.3).

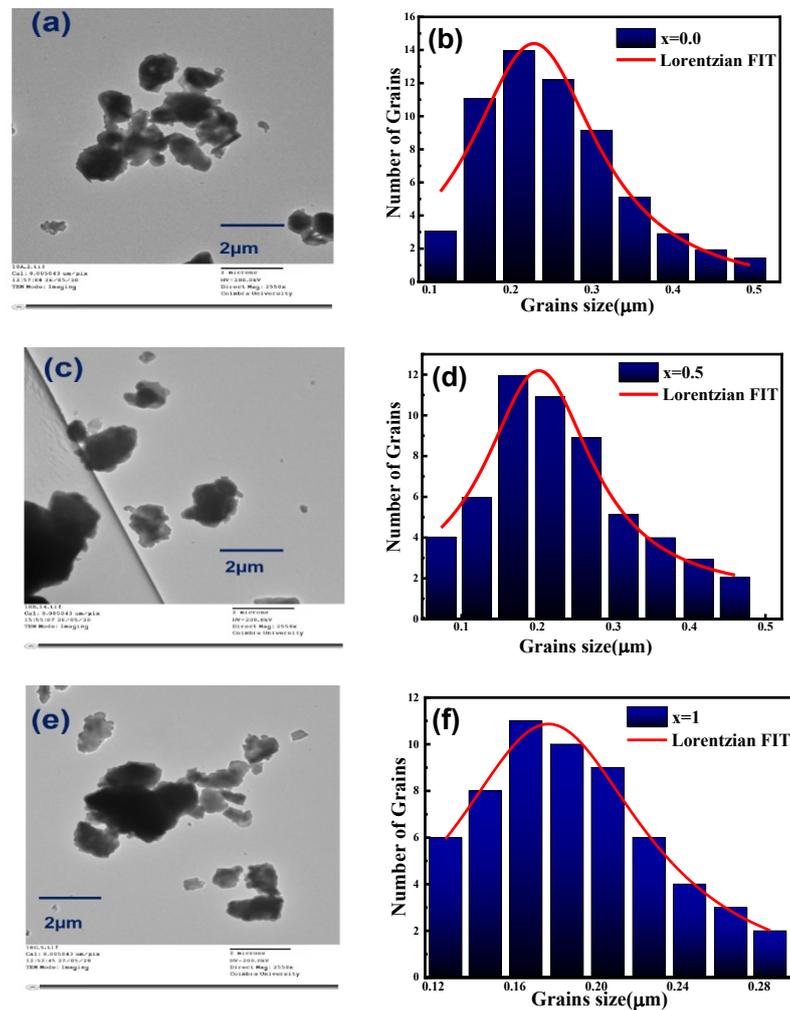


Figure III.6 : Images MET de $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ (a)- $x=0,0$; (c)- $x=0,5$; (e)- $x=1$ et histogrammes correspondants des tailles des particules (b) $x=0,0$, (d) $x=0,5$, (f) $x=1$.

Tableau III.3 : Taille moyenne des grains obtenue par MEB et MET.

x	0,0	0,5	1
D _{MEB} (nm)	485(15)	529(24)	708(5)
D _{MET} (nm)	228(7)	201(6)	176(1)

V. Analyse par spectrométrie Raman

La spectroscopie Raman a été réalisée à température ambiante sous une géométrie de rétrodiffusion, en utilisant un système Jobin Yvon HR 800 et une longueur d'onde d'excitation de 473 nm. Les spectres Raman ont été enregistrés avec un spectre fluorimètre d'excitation à double réseau modulaire avec un monochromateur d'émission TRIAX 320 (Fluorolog-3, Horiba Scientific) couplé à un photomultiplicateur Hamamatsu HR 980, en utilisant un mode d'acquisition en face avant. Comme source d'excitation, une lampe à arc de 450 WX a été utilisée [39].

L'utilisation de la spectroscopie Raman dans l'étude des oxydes devient particulièrement utile pour explorer les désordres locaux [40]. En effet, la spectroscopie Raman peut sonder efficacement le désordre à courte portée dans l'octaèdre d'oxygène induit par la distorsion de Jahn-Teller et d'autres interactions [41]. Tous les pics dans les spectres de la figure III.7 sont liés à la structure cristalline de l'hexaferrite et aucune vibration supplémentaire, associée à la phase secondaire ou aux impuretés, n'a été observée.

Les pics (1) et (2), à 720 et 685 cm^{-1} , peuvent être attribués aux vibrations A_{1g} des liaisons Fe-O aux sites tétraédrique 4f₁ et bipyramidal 2b, respectivement. De plus, les pics (3), (5) et (8) à 616, 470 et 317 cm^{-1} sont dus aux vibrations A_{1g} des liaisons Fe-O aux sites octaédriques 4f₂, 2a et 12k, tandis que le pic (6) à 410 cm^{-1} est due à la vibration A_{1g} au site dominé par l'octaèdre 12k.

Les pics (4), (9) et (10) à 530, 284 et 212 cm^{-1} sont dus aux vibrations E_{1g} , tandis que le pic (7) à 336 cm^{-1} est dû aux vibrations E_{2g} . Les pics (11) et (12), à 180 et 168 cm^{-1} , résultent des vibrations E_{1g} de l'ensemble du bloc spinelle.

Il faut remarquer que les bandes Raman s'élargissent avec l'augmentation de la valeur de x de 0 à 0,5 (Figure III.7). Des changements dans la composition chimique, les rayons atomiques, la longueur des liaisons et la taille des cellules peuvent conduire à l'élargissement des pics Raman [42]. L'attribution des modes Raman aux symétries de réseau correspondantes est résumée dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Caractéristiques Raman avec modes vibrationnels attribués.

Mode RAMAN	Numéro de pic	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Polyèdres assignés
A _{1g}	1	720	Tétraédrique 4f ₁
	2	685	Bipyramidale 2b
	3	616	Octaèdre 4f ₂
	5	470	Octaèdre 2a
	8	317	Octaèdre 12k
	6	410	Octaèdre 12k (dominant)
E _{1g}	4, 9, 10	530, 284, 212	–
	11, 12	180, 168	Bloc de spinelle entier
E _{2g}	7	336	Octaèdre 12k

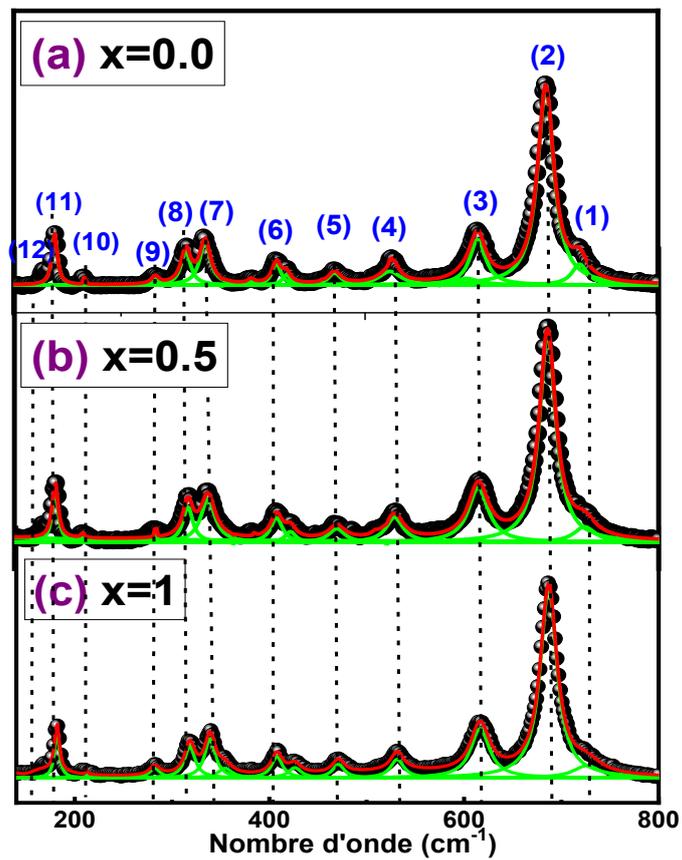


Figure III. 7 : Spectres Raman de l'hexaferrite Ba_{1-x}Sr_xFe₁₂O₁₉ [(a) x = 0,0, (b) x=0,5 et (c) x= 1].

VI. Etudes de conductivité électrique :

Les mesures diélectriques ont été réalisées à l'aide d'un analyseur de réseau Agilent 4294, fonctionnant entre 100 Hz et 1 MHz dans une configuration Cp-Rp (capacité en parallèle avec résistance). Pour effectuer les mesures, chaque surface d'échantillon a été peinte avec de la pâte conductrice d'argent, puis placée dans un porte-échantillon et pressée entre deux plaques de platine parallèles, fonctionnant comme des électrodes. L'impédance de l'échantillon a été mesurée dans la plage de température de 160 K à 400 K, dans un cryostat à bain d'azote. Pour calculer la conductivité en courant alternatif, l'équation suivante a été utilisée :

$$\sigma_{ac} = \frac{e}{R_p \times A} \quad (\text{III.2})$$

Où e est l'épaisseur, A est la surface de la pastille utilisée pour la mesure et R_p est la résistance. Généralement, la conductivité du courant alternatif à une température donnée peut être séparée en deux composantes, le courant continu et le courant alternatif, selon l'expression d'Almond –

West [43] :

$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc}(T) + A\omega^s(T) \quad (\text{III.3})$$

où A est un paramètre dépendant de la température et représente le degré d'interactions complexes entre les espèces mobiles [44] et " s " est une valeur comprise entre 0 et 1, qui dépend de la température.

Le premier terme de la conductivité, σ_{dc} , dépend de la température et est indépendant de la fréquence. Ceci est lié à la mobilité de dérive des porteurs de charge libres et aux caractéristiques de la bande de conduction. Le second terme ne dépend que de la fréquence, causée par les processus de saut de sites octaédriques.

La [figure III.8](#) montre le comportement de la conductivité avec la fréquence, pour tous les échantillons, mesurés à des températures comprises entre 160 K et 400 K. Dans le [tableau III.5](#) sont regroupées les valeurs de σ_{dc} et du paramètre s .

Le mécanisme de conduction dans les hexaferrites s'explique par le saut de porteurs de charges entre les ions Fe^{3+} au niveau des sites octaédriques [45]. Dans le domaine des hautes fréquences, la conductivité augmente avec l'augmentation de la température. Ceci s'explique par la mobilité accrue des porteurs de charge mais n'indique pas une augmentation de la concentration de charge [46]. Selon le modèle de Maxwell - Wagner, la conductivité alternative aux basses fréquences décrit la contribution des joints de grains tandis qu'aux hautes fréquences, la dispersion peut être attribuée à la conductivité des grains et à l'augmentation des sauts d'électrons entre les ions Fe^{3+} et Fe^{2+} , favorisant l'augmentation de la conductivité. On observe également que la conductivité diminue lorsque la teneur en Sr augmente.

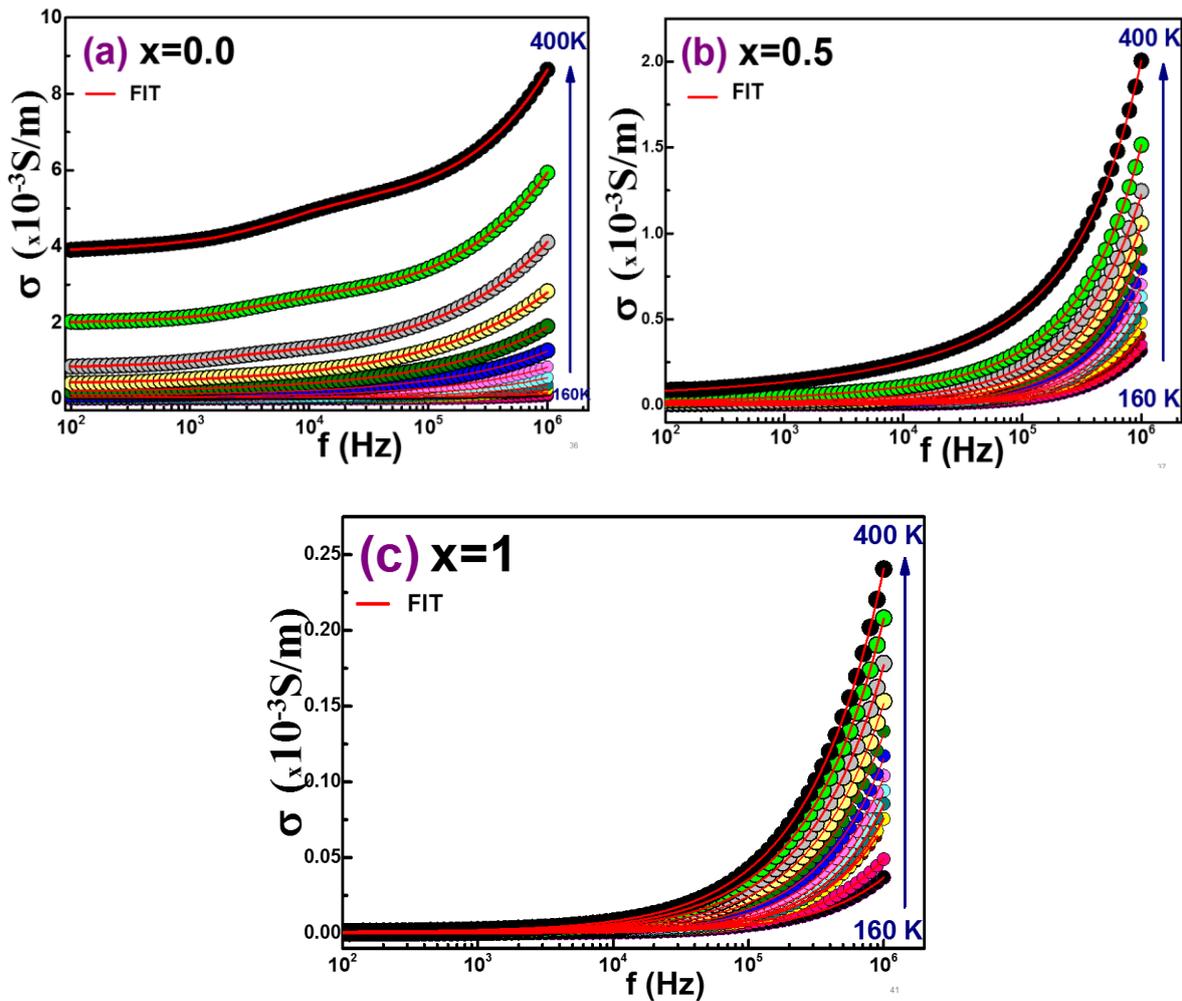


Figure III.8 : Spectres de conductivité à différentes températures de $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$
 [(a) $x = 0,0$, (b) $x = 0,5$ et (c) $x = 1$].

Le mécanisme de conduction dans les composés $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ a été déterminé en analysant la dépendance à la température du paramètre « s ». D'après la [Figure III.9](#) (a, b et c), le comportement de « s » change avec la teneur en Sr et aussi avec l'augmentation de la température. Une corrélation entre le mécanisme de conduction et le comportement $s(T)$ pourrait suggérer un modèle approprié de ce mécanisme de conduction [\[47\]](#).

Sur la base des deux processus distincts, le saut classique au-dessus d'une barrière de potentiel et l'effet tunnel mécanique quantique, ou une combinaison des deux, il a été supposé différemment que les porteurs de charge responsables peuvent être soit des électrons, soit des ions [\[48\]](#). Ces différents modèles ont été définis en fonction du comportement du paramètre « s ». En effet, lorsque l'exposant « s » diminue avec l'augmentation de la température, le saut de barrière corrélé (CBH) est le modèle approprié [\[49\]](#). Quand l'exposant « s » est pratiquement

constant (égal à 0,8) et indépendant de la température ou augmente légèrement avec la température, le modèle le plus approprié est le Quantum Mechanical Tunneling (QMT) [50, 51]. Lorsque l'exposant dépend à la fois de la température et de la fréquence et diminue avec l'augmentation de la température jusqu'à une valeur minimale, après avoir augmenté à mesure que la température augmente, le modèle est Overlapping Large-Polaron Tunneling (OLPT) [52]. Enfin, si l'exposant « s » augmente avec l'augmentation de la température, le modèle correspondant est le Petit Polaron Tunneling sans recouvrement (NSPT) [50].

Pour déterminer le mécanisme approprié de la conductivité, on a représenté la variation de l'exposant « s » en fonction de la température sur la Figure III.9.

Pour $x = 0,0$; « s » diminue progressivement à mesure que la température augmente. Ce comportement est en bon accord avec le modèle Correlated Barrier Hopping (CBH).

L'exposant « s » dans ce modèle peut être exprimé comme suit [53] :

$$s = 1 - \frac{6K_B T}{W_M + K_B T \cdot \ln(\omega \tau_0)} \quad (\text{III.4})$$

Où T est la température absolue, k_B est la constante de Boltzmann, W_M est la hauteur maximale de la barrière, τ_0 est le temps de relaxation caractéristique et ω est la fréquence angulaire.

Si $W_M \gg k_B T \cdot \ln(\omega \tau_0)$ la relation précédente peut être simplifiée comme suit :

$$s = 1 - \frac{6K_B T}{W_M} \quad (\text{III.5})$$

Pour $x = 0,5$; « s » augmente progressivement en fonction de la température.

Ce comportement peut être bien adapté avec le modèle Small Polaron Tunneling without recouvrement (NSPT) [54-55] où l'exposant « s » est donné par :

$$s = 1 + \frac{4K_B T}{W_M - K_B T \ln(\omega \tau_0)} \quad (\text{III.6})$$

Où T est la température absolue, k_B est la constante de Boltzmann, W_M est la hauteur maximale de la barrière, τ_0 est le temps de relaxation caractéristique et ω est la fréquence angulaire.

Pour de grandes valeurs de $W_M/k_B T$, « s » devient :

$$s = 1 + \frac{4K_B T}{W_M} \quad (\text{III.7})$$

L'énergie W_M peut être déterminée à partir de la pente de « s » et « 1-s » en fonction de la température. Les valeurs déterminées de W_M à partir des figures III.9.a et b sont 0,272 eV ($x=0$) et 0,232 eV ($x=0,5$).

On observe qu'une augmentation du taux du Sr provoque une diminution de l'énergie de liaison des porteurs de charges, facilitant leurs sauts entre les sites.

Pour $x = 1$ (figure III.9.c et d), le paramètre "s" présente deux comportements différents :

• **Pour $150 \text{ K} \leq T \leq 240 \text{ K}$** , « s » augmente avec l'élévation de la température. Ce comportement peut donc être décrit par le Small Polaron Tunneling without recouvrement (NSPT).

Cette variation de « s » avec la température donne $W_{M1} = 0,221 \text{ eV}$ (Figure III. 9.c).

• **De 240 à 400 K**, « s » diminue avec l'augmentation de la température. Il existe plusieurs modèles qui peuvent expliquer le mécanisme de conduction en courant alternatif dans les matériaux désordonnés. Par exemple, la conductivité de saut à distance variable de Mott [56], la conduction Efros-Shklovskii [57], le mécanisme de conduction en courant alternatif avec des fluctuations de potentiel [58]. Cependant, nous pensons que le modèle (CBH) est le modèle le plus approprié pour décrire la conductivité dans cette région de température.

Dans cette gamme, où le tracé de « 1-s » en fonction de la température est représenté sur la figure III. 9.d, la valeur de l'énergie de liaison moyenne W_{M2} est estimée à 0,369 eV.

Cette augmentation de l'énergie du saut peut être liée à l'augmentation de la hauteur de barrière que les porteurs de charge doivent surmonter pour sauter d'un site à un autre.

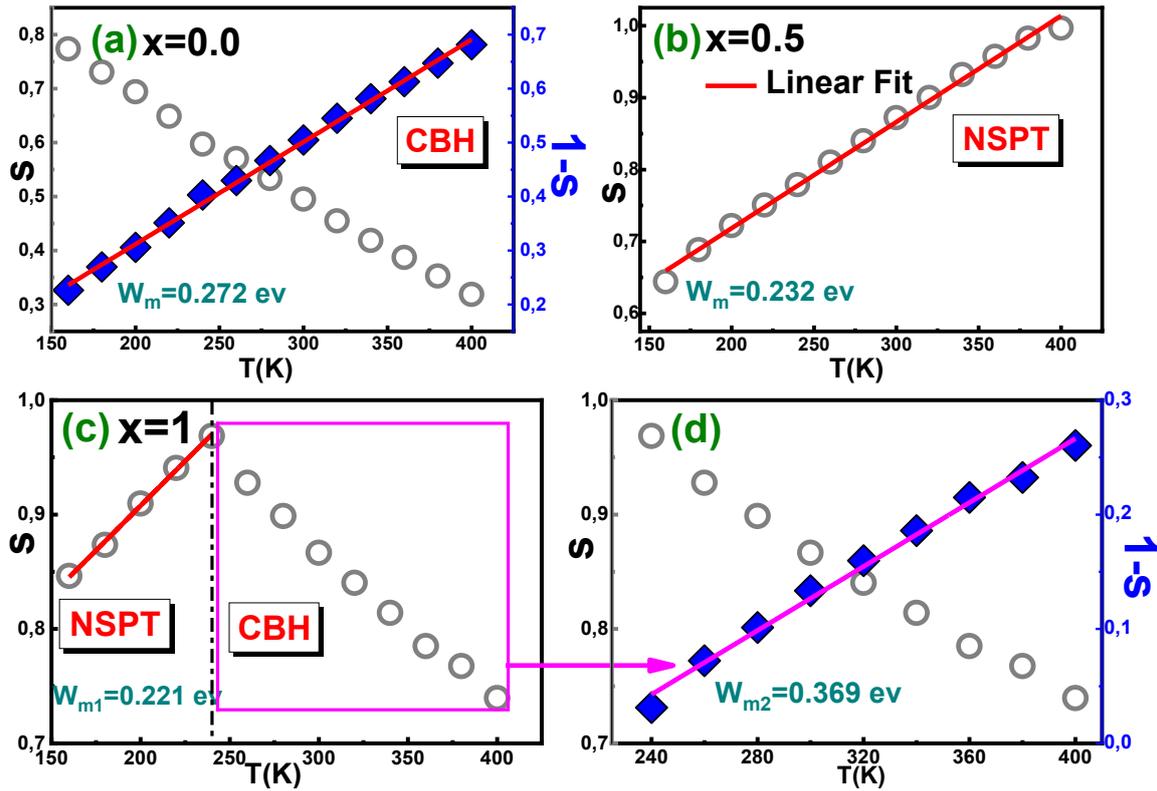


Figure III.9 : Evolution en température du paramètre « s » et « $1-s$ » des composés

$Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ [(a) $x = 0,0$, (b) $x = 0,5$, (c) et (d) pour $x = 1$].

La figure III.10 montre la variation de $\ln(\sigma_{dc} \cdot T)$ par rapport à l'inverse de la température pour tous les échantillons. Aux hautes températures, les données expérimentales de la conductivité en courant continu sont bien ajustées par la loi de Mott et Davis qui décrit le petit saut de polaron (SPH) [59] :

$$\sigma_{dc} \cdot T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (III.8)$$

Où, E_a est l'énergie d'activation, T est la température absolue, k_B est la constante de Boltzmann et σ_0 est un facteur pré-exponentiel.

On remarque que l'énergie d'activation E_a diminue de 0,391 eV à 0,280 eV lorsque Ba est complètement substitué par Sr (Figure III.10: a, b et c ; Tableau III.5). La diminution peut être liée à la substitution du baryum par le strontium, qui présente des rayons atomiques plus faibles pouvant entraîner une variation importante des longueurs de liaison.

Dans le domaine des basses températures, σ_{dc} a également été analysé en utilisant le modèle de saut de distance variable (VRH) pour lequel la dépendance de la conductivité en courant continu peut être décrite par la relation suivante [60] :

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{0,25} \quad (III.9)$$

Où T_0 est la température de Mott et sa valeur est calculée à partir de la pente de la courbe (σ_{dc}) en fonction de $T^{-0,25}$.

Tableau III.5 : Résultats de l'ajustement de la conductivité en courant alternatif par la loi de puissance de Jonscher pour $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ [$x = 0,0$; $x = 0,5$ et $x = 1$].

Les chiffres entre parenthèses font référence à l'erreur estimée.

T(K)	S			σ_{dc} (Sm ⁻¹)		
	x=0,0 (0,02)	x=0,5 (0,02)	x=1 (0,02)	x=0,0 (0,05.10 ⁻⁶)	x=0,5 (0,05.10 ⁻⁷)	x=1 (0,05.10 ⁻⁸)
160	0,773	0,649	0,846	1,723E-7	6,016E-8	5,846E-9
180	0,730	0,689	0,874	4,149 E-7	7,052E-8	1,449E-8
200	0,697	0,722	0,903	1,146E-6	1,081 E-7	1,824E-8
220	0,649	0,750	0,940	2,978 E-6	1,684 E-7	1,643E-8
240	0,597	0,779	0,968	7,669 E-6	2,530E-7	2,804E-8
260	0,568	0,813	0,928	1,866E-5	4,259E-7	3,481E-8
280	0,530	0,840	0,899	4,372 E-5	7,654E-7	3,717E-8
300	0,497	0,873	0,865	9,428 E-5	1,416 E-6	4,854 E-8
320	0,454	0,902	0,839	1,978E-4	2,812 E-6	7,466E-8
340	0,420	0,932	0,813	4,111E-4	5,552 E-6	1,157 E-7
360	0,387	0,959	0,786	8,530E-4	1,072E-5	2,104 E-7
380	0,354	0,972	0,766	2,030 E-3	2,564E-5	4,501 E-7
400	0,320	0,986	0,740	3,910 E-3	8,678 E-5	1,082E-6

Selon les figures III.10 d, e et f, la variation de $\ln(\sigma_{dc})$ avec $T^{-0,25}$ obéit au mécanisme de conduction à saut de distance variable.

La température T_0 diminue lorsque la teneur en strontium augmente. Ses valeurs sont respectivement $3.84.10^8$ K, $8.88.10^6$ K et $6.76.10^6$ K pour les échantillons $x = 0,0$; $0,5$ et 1 .

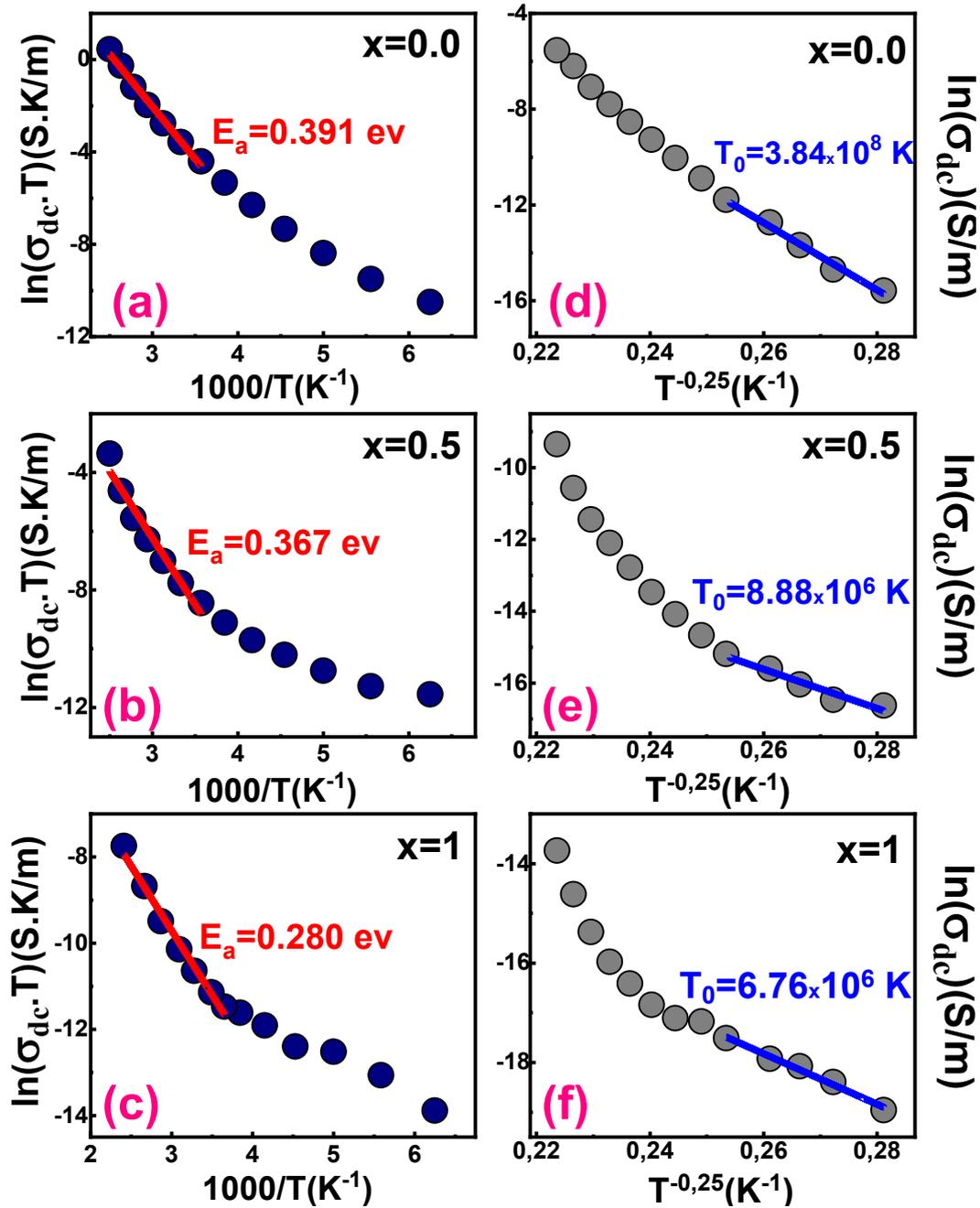


Figure III.10: Variation de $\ln(\sigma_{dc} \cdot T)$ vs. $(1000/T)$ de $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ [(a) $x=0,0$; (b) $x=0,5$ et (c) $x=1$]. Variation de $\ln(\sigma_{dc})$ vs. $(T^{-0.25})$ de $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ [(d) $x=0,0$; (e) $x=0,5$ et (f) $x=1$].

Conclusion

Les composés d'hexaferrite de baryum de type M $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ (où $0 < x < 1$) ont été préparés par la méthode d'autocombustion. La Diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman et la microscopie électronique à balayage MEB et à transmission MET ont été utilisées pour les études structurale et morphologiques.

Les diffractogrammes par diffraction des rayons X s'indexent bien dans la structure hexagonale de la magnétoplumbite (type M) de groupe d'espace $P6_3/mmc$, à l'exception d'une très petite quantité de Fe_2O_3 . Les résultats Raman ont montré que l'intensité de la bande de résonance reste inchangée dans $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ par rapport au composé non dopé ($x = 0$) indiquant que la polarisabilité n'a pas changé pendant les vibrations. Les tailles de particules, observées par MET, sont réduites de 228 nm à 176 nm avec le dopage au strontium. Les mesures de la conductance électrique montrent que tous les échantillons présentent des comportements de type semi-conducteur. Le modèle de Maxwell-Wagner explique pourquoi la conductivité électrique alternative des échantillons dopés au Sr est plus faible par rapport à l'échantillon non dopé. Les effets de la température, de la fréquence et de la substitution du strontium affectent de manière significative les propriétés de transport. Le mécanisme de conduction dans les composés $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ a été déterminé en analysant la dépendance à la température du paramètre « s ». Le processus de conduction pour l'échantillon $BaFe_{12}O_{19}$ est dominé par le modèle de saut de barrière corrélé (CBH); tandis que le modèle sans chevauchement par effet tunnel de petits polarons (NSPT) domine le processus de conduction pour l'échantillon de $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{12}O_{19}$. Pour $SrFe_{12}O_{19}$ la conduction est dominée par le modèle NSPT à des températures inférieures à 240 K et par le modèle CBH au-dessus de 240 K.

Références

- [1] M. Shoyeb, F. Shaikh, Ferrite Nanostructures for Energy Storage Devices Micro and Nano Technologies, (Chapitre 4) (2020).
- [2] FG da Silva, J. Depeyrot et al, Structural and Magnetic Properties of Spinel Ferrite Nanoparticles, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 15 (2019) 4888-4902.
- [3] S Mustofa, R Rizaldy, Study of Raman Spectra of Aluminum Powder-Substituted Barium Hexaferrite (BaM) $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ as a Result of Solid State Reaction Process, Journal of Materials Science and Engineering, 202 (2017) 012040.
- [4] C. Chauhan, AR Kagdi et al, Structural, magnetic and dielectric properties of Co-Zr substituted M-type calcium hexagonal ferrite nanoparticles in the presence of α - Fe_2O_3 phase, Journal of Ceramics International, 44 (2018) 17812-17823.
- [5] T. Gupta, CC. Chauhan et al, Investigation on structural, hysteresis, Mössbauer properties and electrical parameters of lightly Erbium substituted X-type $Ba_2Co_2Er_xFe_{28-x}O_{46}$ hexaferrites, Progress in Materials Science, 46 (2012) 8209-8226.
- [6] R. Nowosielski, R. Babilas et al, Influence of temperature on structure and magnetic properties of powders alloys, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 20 (2007) 1-2.
- [7] RS Pandav, RP Patil, Magneto-structural studies of sol-gel synthesized nanocrystalline manganese substituted nickel ferrites, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 417 (2016) 407-412.
- [8] K. Chahal, KS Samra, Magnetic and dielectric behavior of praseodymium substituted barium hexaferrite, Journal of Alloys and Compounds, 737 (2018) 387-391.
- [9] T. Shiratsu, H. Yao, Size dependence of magneto-optical activity in silver nanoparticles with dimensions between 10 and 60 nm studied by MCD spectroscopy, Journal of Chemical Physics, 20 (2018) 4269-4276.
- [10] VC. Chavan, SE. Shirsath et al, Transformation of hexagonal to mixed spinel crystal structure and magnetic properties of Co^{2+} substituted $BaFe_{12}O_{19}$, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 398 (2016) 32-37.
- [11] R. Dosoudil, M. Ušáková, A. Grusková et al, Proceedings of the 18th International Symposium on Soft Magnetic Materials, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 320 (2008) 2411-2546.
- [12] MJ Iqbal, MN Ashiq, P. Hernandez-Gomez et al, Magnetic, physical and electrical properties of Zr-Ni-substituted co-precipitated strontium hexaferrite nanoparticles, Journal of Scripta Materialia, 57 (2007) 1093-1096.
- [13] VC Sankarnarayana et DC Khan, Mechanism of the formation of nanoscale M-type barium hexaferrite in the citrate precursor method, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 153 (1996) 337-346.

- [14] V. V. Atuchin, D. A. Vinni, T. A. et al, Flux Crystal Growth and the Electronic Structure of BaFe₁₂O₁₉ Hexaferrite, *Journal of Physical Chemistry C*, 120 (2016) 5114–5123.
- [15] VS Trukhanov , AV Trukhanov , VG Kostishyn et al , Effect of gallium doping on electromagnetic properties of barium hexaferrite, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 111 (2017) 142-152.
- [16] E.Roohani , H.Arabi , R. Sarhaddi et al, Effect of annealing temperature on structural and magnetic properties of strontium hexaferrite nanoparticles synthesized by sol–gel auto-combustion method, *International Journal of Modern Physics B*, 29 (2015) 1550190.
- [17] VG Patil, SE. Shirsath, SD More et al, Effect of Zinc Substitution on Structural and Elastic Properties of Cobalt Ferrite, *Journal of Alloys and Compounds*, 488 (2009) 199-203.
- [18] K. Samikannu, J. Sinnappan, S. Mannarswamy et al, Synthesis and Magnetic Properties of Conventional and Microwave Calcined Strontium Hexaferrite Powder, *Materials Sciences and Applications*, 2 (2011) 638-642.
- [19] X. Liu, J. Wang, LM Gan et al, An ultrafine barium ferrite powder of high coercivity from water-in-oil microemulsion, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 184 (1998) 344-354.
- [20] P. Shepherd, KK Mallick et RJ Green, Magnetic and structural properties of M-type barium hexaferrite prepared by co-precipitation, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2 (2007) 683-692.
- [21] AV Trukhanov , KA Astapovich , MA Almessiere et al, Control of electromagnetic properties in substituted M-type hexagonal ferrites, *Journal of Alloys and Compounds*, 754 (2020) 247-256.
- [22] Ting, TH et Wu, KH, Synthesis, characterization of polyaniline/BaFe₁₂O₁₉ composites with microwave-absorbing properties, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322 (2010) 2160-2166.
- [23] Je. Bsoul , SH Mahmood, Magnetic Properties and Hyperfine Interactions in M-Type BaFe_{12-2x}Mo_xZn_xO₁₉ Hexaferrites, *Journal of Alloys and Compounds*, 2 (2010) 77-87.
- [24] X. Liu, J. Wang, LM Gan et al, Improving the magnetic properties of hydrothermally synthesized barium ferrite, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 195 (1999) 452-459.
- [25] A.Tiwari, AK. Mishra In book: *Intelligent Nanomaterials: Processes, Properties, and Applications*, (Book) (2012).
- [26] T.Ben Ghzaïel, W.Dhaoui, F.Mazaleyrat et al, Magnetic behaviour of Polyaniline/ BaFe₁₂O₁₉ composites synthesised by two different pathways, 14 (2014) 8-10.
- [27] G.Kumar, S. Sharma, RK Kotnala et al, Electric, dielectric and ac electrical conductivity study of nanocrystalline cobalt substituted Mg–Mn ferrites synthesized via solution combustion technique, *Journal of Molecular Structure*, 1051 (2013) 336-344.
- [28] Yaseen KR Shariff, Harish K. Choudhary, Vijay Khopkar, et al, Sol-Gel Auto-Combustion Synthesis of Ba-Sr Hexaferrite Ceramic Powders, *Ceramics International*, 47 (2020) 14907–14912.

- [29] RA Young, Méthode Rietveld, Oxford University Press, New York, (Book) (1993).
- [30] T.Roisnel, J.Rodriguez-Carvajal, WinPLOTR: A windows tool for powder diffraction pattern analysis, Programme informatique FULLPROF,LLB-LCSIM, 378 (2001)118-123.
- [31] R.C. Pullar, Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics, Progress in Materials Science, 57 (2012) 1191-1334.
- [32] M.J. Iqbal, S. Farooq, Impact of Pr–Ni substitution on the electrical and magnetic properties of chemically derived nanosized strontium–barium hexaferrites, Journal of Alloys and Compounds, 505 (2010) 560-567.
- [33] MJ Iqbal, S. Farooq, Could binary mixture of Nd–Ni ions control the electrical behavior of strontium–barium M-type hexaferrite nanoparticles, Material Research Bulletin, 46 (2011) 662-667.
- [34] Konstantin A. Korolev, Chuanjian Wu, Tunable ferromagnetic resonance in La-Co substituted barium hexaferrites at millimeter wave frequencies, AIP Advances, 8 (2018) 056440.
- [35] CP Singh, H Agrawal, AK Mishra et al, Reducing environmental hazards of blasting using electronic detonators in a large opencast coal project-a case study, Journal of Mines Metals and Fuels, 67 (2019) 345-350.
- [36] H Kojima, Chapter 5 Fundamental properties of hexagonal ferrites with magnetoplumbite structure, Handbook of ferromagnetic materials, 3 (1982) 305-391.
- [37] FMM Pereira, CAR Junior, MRP Santos, Structural and Dielectric Spectroscopy Studies of the M-Type Barium Strontium Hexaferrite Alloys ($Ba_x Sr_{1-x} Fe_{12}O_{19}$), Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 19 (2008) 627-638.
- [38] G. Kumar, RK Kotnala, J. Shah, et al, Cation distribution: a key to ascertain the magnetic interactions in a cobalt substituted Mg–Mn nanoferrite matrix, Journal of Chemical Physics, 19 (2017) 16669-16680.
- [39] A.Benali, S.Azizi, M.Bejar et al, Structural, electrical and ethanol sensing properties of double-doping $LaFeO_3$ perovskite oxides, Ceramics International, 40 (2014) 14367-14373.
- [40] A Ahlawat, VG Sathe et al, Raman study of $NiFe_2O_4$ nanoparticles, bulk and films: effect of laser power, Journal of Raman Spectroscopy, 42 (2011) 1087-1094.
- [41] A Dubey, VG Sathe, et al, Signature of Jahn–Teller distortion and oxygen stoichiometry in Raman spectra of epitaxial $LaMnO_{3+\delta}$ thin films, Journal of Applied Physics, 104 (2008) 113530.
- [42] J Kreisel, G Lucazeau, et al, Raman Spectra and Vibrational Analysis of $BaFe_{12}O_{19}$ Hexagonal Ferrite, Journal of solid state chemistry, 137 (1998) 127-137.

- [43] Khalid Mujasam Batoo, Study of dielectric and impedance properties of Mn ferrites, *Physica B*, 406 (2011) 382-387.
- [44] D.P. Almond, AR West et al, Temperature dependence of the a.c. conductivity of Na β -alumina, *Solid State Commun*, 44 (1982) 1277-1280.
- [45] SR Elliott, Frequency-dependent conductivity in ionically and electronically conducting amorphous solids, *Solid State Ionics*, 70 (1994) 27-40.
- [46] SM El-Sayed, TM Meaz et al, Magnetic behavior and dielectric properties of aluminum substituted M-type barium hexaferrite, *Physica B Condensed Matter*, 426 (2013) 137-143.
- [47] SR Elliott, A.c. conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors, *Advances in physics*, 36 (1987) 135-217.
- [48] M. B. Bechir, K. Karoui, et al, Electric and dielectric studies of the [N(CH₃)₃H]₂CuCl₄ compound at low temperature, *Journal of Alloys and Compounds*, 588 (2014) 551-557.
- [49] S. Mollah, KK Som, et al, ac conductivity in Bi₄Sr₃Ca₃Cu_yO_x (y=0–5) and Bi₄Sr₃Ca_{3–z}LizCu₄O_x (z=0.1–1.0) semiconducting oxide glasses, *Journal of Applied Physics*, 74 (1993) 931.
- [50] A Ghosh, ac conduction in iron bismuthate glassy semiconductors, *Physical review B*, 42 (1990) 1388.
- [51] M Pollak, On the frequency dependence of conductivity in amorphous solids, *Philosophical Magazine*, 23 (1971) 519-542.
- [52] M. Megdiche, C. Perrin–Pellegrino, et al, Conduction mechanism study by overlapping large-polaron tunnelling model in SrNiP₂O₇ ceramic compound, *Journal of Alloys and Compounds*, 584 (2014) 209-215.
- [53] E.Hur & A.Arslan, Cobalt ion-doped polyaniline, poly(N-methylaniline), and poly(N-ethylaniline): electrosynthesis and characterisation using electrochemical methods in acidic solutions, *Chemical Papers*, 68 (2014) 1573–1583.
- [54] A. Kahouli, A. Sylvestre et al, Effect of O₂, Ar/H₂ and CF₄ plasma treatments on the structural and dielectric properties of parylene-C thin films, *Journal of Applied Physics*, 45 (2012) 215306.
- [55] A Jain, YG Wang et al, Significant enhancement in microstructural and electrical properties of lead-free (1-x)Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_{3-x}LiNbO₃ ceramic composites, *Journal of Alloys and Compounds*, 857 (2021) 158244.

- [56] Y. Moualhi , R. M'nassri et al, Possibility of controlling the conduction mechanism by choosing a specific doping element in a praseodymium manganite system, *Journal of Royal Society of Chemistry*, 56 (2020) 33868.
- [57] S. M.Wasim , L. Essaleh , G. Marín, et al, Efros-Shklovskii type variable range hopping conduction and magnetoresistance in p-type CuGa_3Te_5 , *Journal of Alloys and Compounds*, 107 (2017) 285-292.
- [58] S. Abdalla, M. Dongol , MM Ibrahim, Effect of annealing on the disorder parameters in amorphous $\text{Cu}_{10}\text{As}_{40}\text{Se}_{50}$, *Journal of Non-Cristalline Solids*, 113 (1989) 221-230.
- [59] H. Rahmouni , B.Cherif , K.Khirouni , Influence of polarization and iron content on the transport properties of praseodymium–barium manganite, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 88 (2016) 35-40.
- [60] P. Ma, Q. Geng, X. Gao et al, Influence of alkyl side-chain length on the carrier mobility in organic semiconductors: herringbone vs. pi–pi stacking, *Journal of Royal Society of Chemistry*, 4 (2016) 4546-4555.

Chapitre IV:

*Etude des propriétés diélectriques des
exaferrites de baryum $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ dopé
au Sr: Analyse d'impédance et de
permittivité*

I. Introduction

Les hexaferrites restent des matériaux très attractifs pour les applications technologiques en raison de leurs caractéristiques électriques, magnétiques et diélectriques.

L'hexaferrite de baryum, l'un des matériaux magnétiques durs les plus importants de point de vue commercial, représente la classe des ferrites hexagonales de type M [1-5].

Le baryum ou le strontium (Ba/Sr) sont très utiles dans les communications et les applications informatiques en raison de leur stabilité chimique élevée, de leur température de Curie élevée, de leurs faibles coûts de préparation, de leur aimantation à saturation élevée et de leurs pertes diélectriques élevées. Les propriétés diélectriques de ces ferrites dépendent de la microstructure, qui est sensible à la température et au temps de frittage et de la quantité de dopage [6]. Ces propriétés fondamentales trouvent leur application dans les circuits radiofréquence, les appareils d'enregistrement, les équipements gyromagnétiques micro-ondes, les inductances, les communications sans fil, les absorbeurs haute fréquence, les téléphones portables, les appareils photo, les ordinateurs portables, les filtres, etc. [7-8].

II. Analyse d'impédance

La spectroscopie d'impédance est un outil important pour étudier les propriétés électriques des matériaux et aide à comprendre le mécanisme de relaxation. Le rôle de la microstructure et de la composition des matériaux peut être expliqué en termes de grains et de contributions aux joints de grains [9].

La mesure d'impédance nous donne des informations sur les composants résistifs (partie réelle) et réactifs (partie imaginaire) d'un matériau [10-12].

Les figures IV.1 et 2 montrent respectivement la variation de Z' et Z'' en fonction de la fréquence à différentes températures pour les échantillons étudiés.

$$Z' = \frac{R_g}{(1 + R_g \omega_g C_g)^2} + \frac{R_{gb}}{(1 + R_g \omega_g C_g)^2} \quad (\text{IV.1})$$

$$Z'' = \frac{-R_g^2 \omega_g C_g}{1 + (R_g \omega_g C_g)^2} + \frac{-R_{gb}^2 \omega_g C_{gb}}{1 + (R_g \omega_g C_g)^2} \quad (\text{IV.2})$$

où R_g , C_g , R_{gb} et C_{gb} sont la capacité et la résistance des grains et des joints de grains.

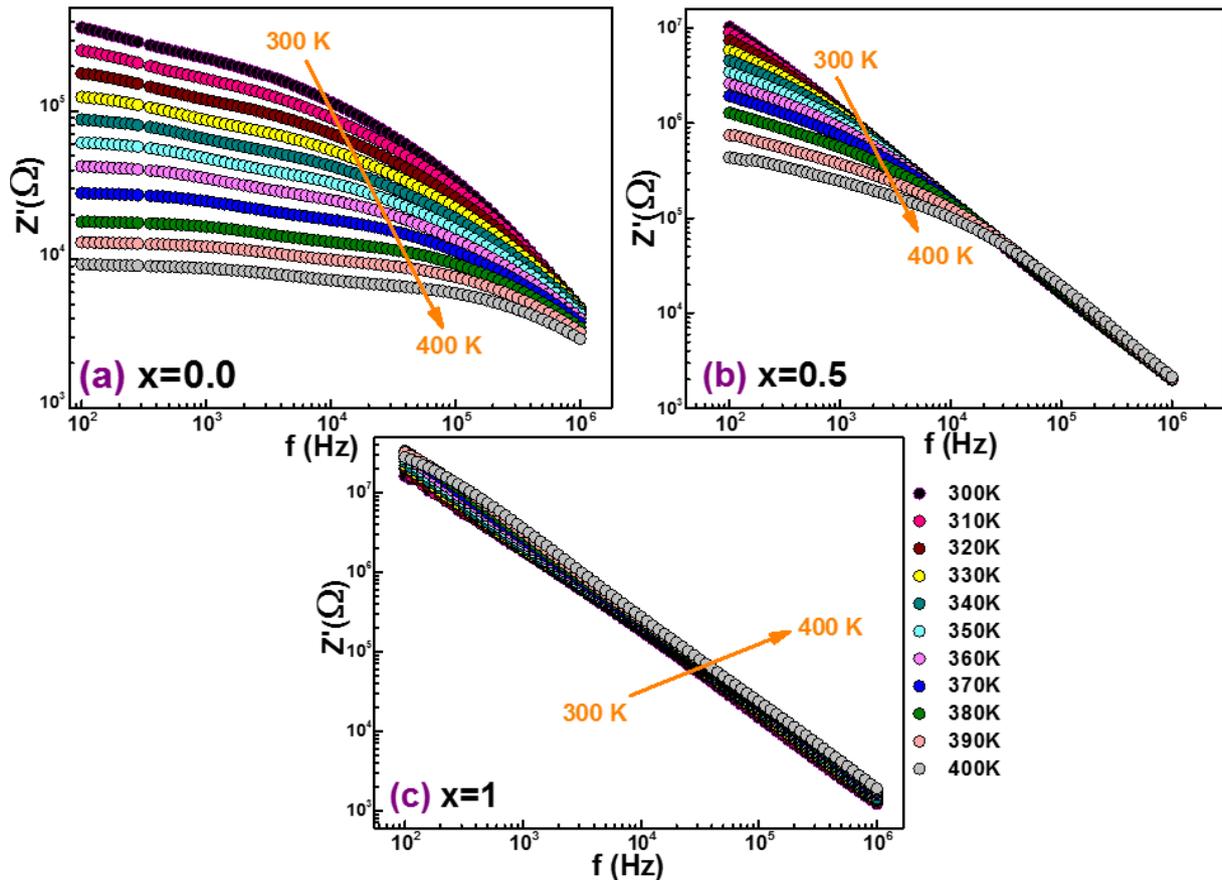


Figure IV.1 : Dépendance en fréquence de la partie réelle de l'impédance (Z') à différentes températures de $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ composés.

La figure IV.1 montre que les valeurs d'impédance diminuent avec l'augmentation de la fréquence. Ce comportement est en bon accord avec les résultats rapportés dans l'étude de la conductivité [13].

Par rapport au composé hexaferrite de baryum non dopé, on observe que la substitution par l'élément Sr augmente la résistivité du matériau. De plus, les valeurs d'impédance diminuent avec l'augmentation de la température, à l'exception de l'échantillon $SrFe_{12}O_{19}$ où son impédance Z' augmente légèrement avec la température. Cela pourrait s'expliquer par l'augmentation de la mobilité des porteurs de charge et la diminution de la densité des charges piégées conduisant à l'augmentation de la conductivité [13-14]. Ceci est principalement dû à la libération de charges d'espace résultant de la réduction de la barrière potentiel [15-17].

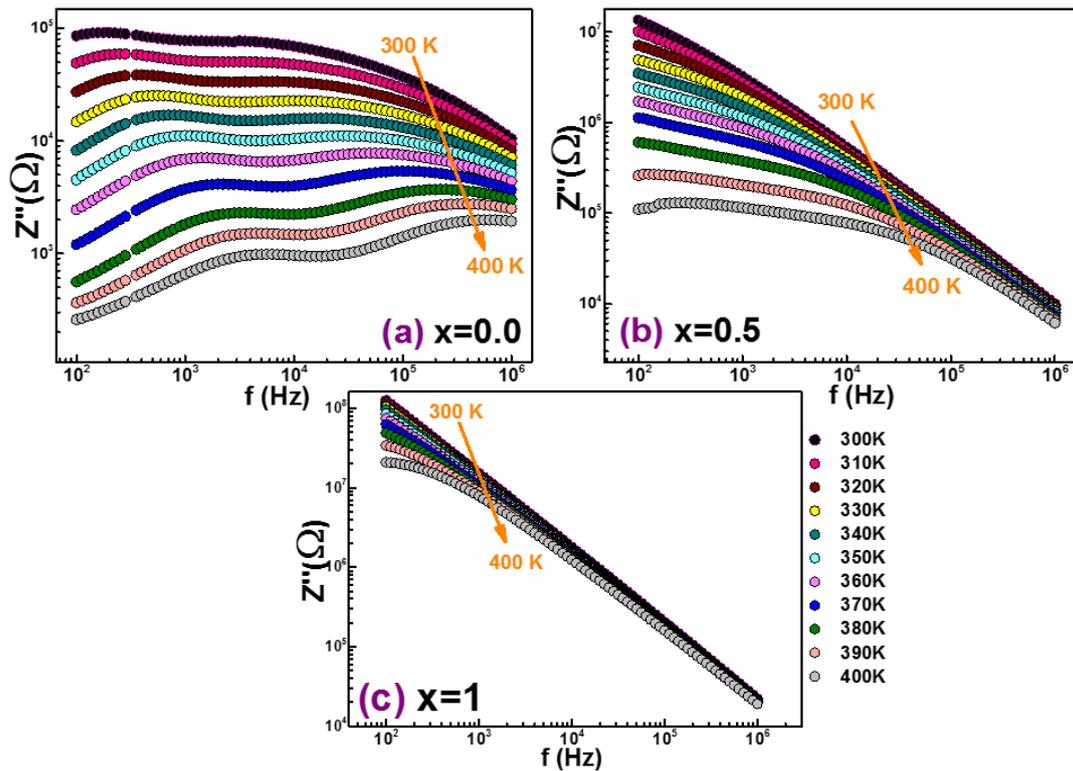


Figure IV.2 : Dépendance en fréquence de la partie imaginaire de l'impédance (Z'') à différentes températures de $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ composés.

La variation de la partie imaginaire (Z'') de l'impédance en fonction de la fréquence à différentes températures est représentée sur la **figure IV.2a, b et c** pour les 3 composés :

Pour $x = 0.0$ la variation de Z'' diminue légèrement (de 300K à 350K) selon la fréquence jusqu'à 10^4 Hz et augmente (de 360K à 400K) dans la même gamme de fréquence.

Aux hautes fréquences (de 10^4 à 10^6 Hz), la variation de Z'' diminue en fonction de la fréquence et de la température. Pour $x = 0,5$ et 1, la variation de Z'' décroît en fonction de la fréquence et de la température [18].

La dispersion diélectrique, ainsi que la formation d'une couche inter-barrière due à la contribution des grains et des joints de grains dans le matériau, peuvent être comprises par la spectroscopie d'impédance complexe qui donne l'idée d'une occurrence du processus de multipolarisation et des conditions de leur relaxation. La contribution effective due au grain, au joint de grain et à l'interface d'électrode peut être déterminée par des tracés de plan d'impédance. Il différencie les grains, les joints de grains et les contributions des électrodes par des arcs de demi-cercle. Les arcs semi-circulaires du côté basse, moyenne et haute fréquence sont dus respectivement aux contributions des électrodes, des joints de grains et des grains. Les diagrammes d'impédance de Nyquist des composés $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ sont représentés dans la

gamme de fréquences de 100 Hz à 10^6 Hz à différentes températures, allant de 300 K à 400 K avec un pas de 10K. Les tracés d'impédance complexes des composés $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ illustrés dans les figures IV.3, 4 et 5 révèlent la présence de deux arcs semi-circulaires avec des interceptions différentes, qui peuvent être dues au grain et joint de grain. Les premier et deuxième arcs de demi-cercle sont représentés respectivement par la résistance des grains (R_g) et la résistance des joints de grains (R_{gb}). Il est clair que les résistances des grains et des joints de grains diminuent avec l'augmentation de la température. La suppression de l'arc des grains se produit dans la région des hautes fréquences en raison de la valeur plus élevée de la résistance des joints de grains ce qui explique la nature conductrice des grains avec des joints de grains isolants [19].

Les rayons de tels arcs ont diminué avec l'élévation de la température pour $x = 0,0$ et $x = 0,5$ (voir figures IV.3 et 4). Cela indique la présence d'un processus de conduction activé thermiquement [20]. Ces graphiques ont fourni des informations importantes sur le rôle dominant des résistances des grains et des joints de grains dans les mécanismes de conduction électrique de ces composés. Pour tous les échantillons (figures IV.3, 4 et 5) la région des basses fréquences représente la contribution de la résistance aux joints de grains [21]. Dans la région des hautes fréquences, les propriétés de transport des matériaux s'expliquent par la contribution des grains [22].

Pour tous les échantillons, les courbes ont tendance à former des demi-cercles incomplets sur toute la plage de température. La décentralisation des arcs précités est une caractéristique d'un processus de relaxation de type non Debye [23].

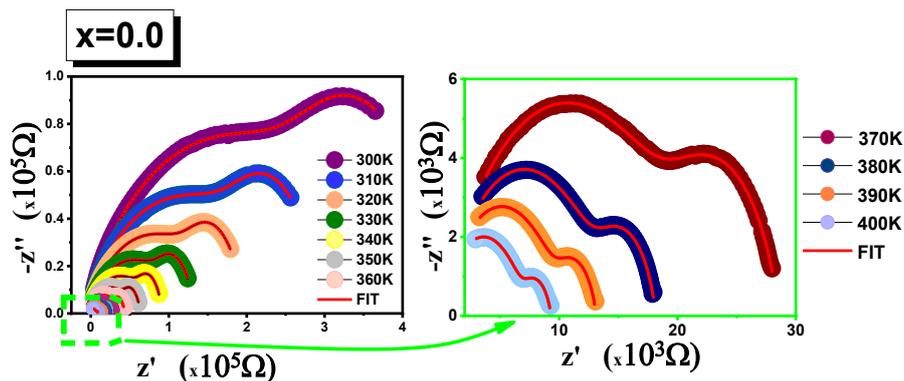


Figure IV.3 : Courbes d'impédance complexe de Z'' en fonction de Z' (courbe de Nyquist) à différentes températures de $BaFe_{12}O_{19}$.

Pour mieux appréhender les propriétés électriques et les phénomènes de relaxation diélectrique, les tracés de Nyquist sont modulés à l'aide du logiciel Z-View. Le circuit équivalent approprié pour $x=0$ (Figure IV.3) est divisé en deux parties :

De 300K à 360K : les résultats rapportés confirment l'importante contribution de la résistance des grains sur la réponse électrique des composés. Dans cette gamme de température, le rayon des demi-cercles a diminué avec l'augmentation de la température confirmant l'existence d'un comportement semi-conducteur. Ainsi, le circuit équivalent proposé est composé d'une combinaison parallèle de (R_g - CPE_g - C_g) connectés en série avec une combinaison parallèle de (R_{gb} - CPE_{gb} - C_{gb}).

-Contrairement aux résultats précédents, les diagrammes de Nyquist dans la gamme de température 370K-400K montrent la contribution importante de la résistance aux joints de grains sur les phénomènes de transport des composés. Dans ce cas, le circuit équivalent est composé d'une combinaison en série de deux circuits $R_g - CPE_g$ et $R_{gb} - CPE_{gb}$.

Nous constatons que le circuit équivalent varie avec la température. A basse température le meilleur ajustement est réalisé par deux capacités en parallèle ce qui peut correspondre à une réalité physique. En effet une capacité peut disparaître à haute température si les porteurs ne s'accumulent plus et arrivent à franchir la barrière de potentiel. Cela se traduit par une chute de la résistance. Il peut exister deux phénomènes actifs à des fréquences différentes dont l'un cesse à partir d'une fréquence et n'en reste qu'un seul. Par conséquent la capacité correspondante disparaît à une fréquence. Un tel comportement peut se manifester par l'apparition de deux pentes dans la variation de la conductance en fonction de la fréquence.

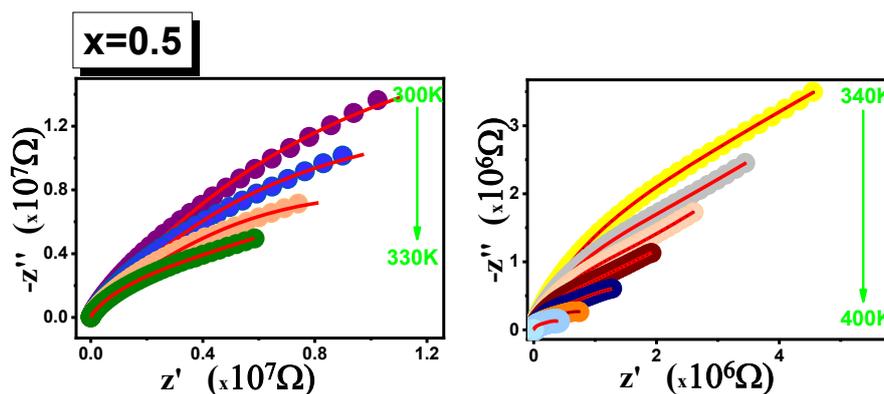


Figure IV.4 : Courbes d'impédance complexe de Z'' en fonction de Z' (courbe de Nyquist) à différentes températures de $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{12}O_{19}$.

Pour $x = 0.5$ (figure IV.4), la courbe montre une augmentation de Z'' en fonction de Z' , et une diminution avec la température. Les diagrammes de Nyquist dans la gamme de température 300K-330K montrent que les phénomènes de transport du composé $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{12}O_{19}$ sont régis par une contribution importante de la résistance aux joints de grains. Le circuit équivalent est formé par une combinaison en série de deux circuits $R_g - CPE_g$ et $R_{gb} - CPE_{gb}$. Dans la gamme de température 340 K-400 K, le circuit équivalent proposé est composé d'une combinaison parallèle de $(R_g - CPE_g - C_g)$ connectée en série avec une combinaison parallèle de $(R_{gb} - CPE_{gb} - C_{gb})$.

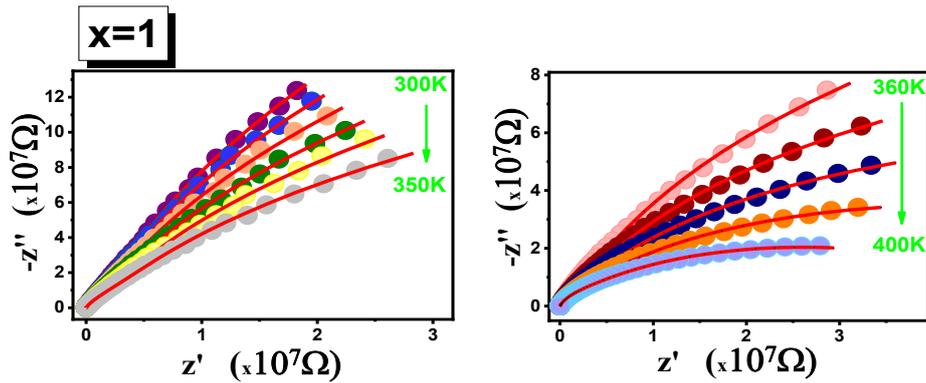


Figure IV.5 : Courbes d'impédance complexe de Z'' en fonction de Z' (courbe de Nyquist) à différentes températures de $SrFe_{12}O_{19}$.

Enfin pour $x = 1$, les courbes de Z'' en fonction de Z' décroissent lorsque la température augmente (figure IV.5). Le circuit équivalent approprié modulé à l'aide du logiciel Z-View consiste en une association parallèle de deux circuits $R_g - CPE_g$ et $R_{gb} - CPE_{gb}$ connectés en série.

L'impédance CPE (Z_{CPE}) peut être exprimée par la relation suivante :

$$Z_{(CPE)} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (IV.3)$$

Q est le facteur de proportionnalité, ω la fréquence angulaire et α est le paramètre qui indique l'écart par rapport au comportement capacitif idéal. Les valeurs de tous les paramètres ajustés (R_g , R_{gb} , CPE_g , CPE_{gb} , α_g et α_{gb}) sont décrites dans le **tableau IV.1**.

Les résistances à différentes températures ont été déduites de l'ajustement par les circuits équivalents pour chaque composé.

En utilisant de la relation d'Arrhénius : $R_{g,gb} = R_{0,g,gb} \exp(E_a/k_B T)$

Où R_0 est le terme pré-exponentiel et E_a est l'énergie d'activation, nous avons tracé $\ln(R_{g,gb})$ en fonction de $1000/T$ sur la **figure IV.6** pour les trois composés. A partir des pentes des courbes

linéaires, nous avons déterminé les énergies d'activation des grains et des joints des grains qui sont rassemblées dans le **tableau 2**. Il a été confirmé qu'une conduction par saut polaronique de type p est observée avec une énergie d'activation supérieure à 0,2 eV [24].

Tableau IV.1: Paramètres issues de l'ajustement par le logiciel Z-view (R_g , R_{gb} , CPE_{gb} , CPE_g , α_{gb} et α_g) ; (a) $x=0,0$; (b) $x=0,5$, et (c) $x=1$

Les erreurs sur les résistances sont estimées à 20Ω et sur les capacités à $10^{-10} F$.

(a)

T(K)	$R_{gb}(\Omega)$	$C_{gb}(F)$	CPE_{gb}	α_{gb}	$R_g(\Omega)$	$C_g(F)$	CPE_g	α_g
300	284290	9,53E-9	4,05E-8	0,52	69720	8,06E-8	2,59E-8	0,77
310	221560	8,14E-9	3,58E-8	0,46	51270	1,11E-8	2,26E-8	0,72
320	157570	7,94E-9	4,38E-8	0,46	38100	1,39E-8	1,77E-8	0,75
330	106060	5,15E-8	473E-8	0,46	27887	1,33E-8	1,90E-8	0,71
340	75133	4,60E-8	6,21E-8	0,46	20327	1,8124E-8	3,42E-8	0,72
350	50607	3,99E-8	5,94E-8	0,47	16107	1,68E-8	3,50E-8	0,79
360	30727	1,72E-8	2,58E-8	0,48	11334	6,28E-8	5,21E-8	0,79
370	17079	-	1,22E-8	0,60	8509	-	9,15E-8	0,78
380	10567	-	1,07E-7	0,60	5607	-	9,86E-9	0,72
390	8986	-	8,77E-9	0,63	3144	-	1,68E-7	0,78
400	7010	-	7,08E-9	0,64	2298	-	2,93E-7	0,73

(b)

T(K)	$R_{gb}(\Omega)$	CPE_{gb}	α_{gb}	$C_{gb}(F)$	$R_g(\Omega)$	CPE_g	α_g	$C_g(F)$
300K	40715000	1,81E-10	0,87	-	2215000	3,75E-10	0,85	-
310K	27585000	2,30E-10	0,86	-	2048800	3,71E-10	0,84	-
320K	18431000	3,14E-10	0,86	-	1869700	3,64E-10	0,84	-
330K	12305000	4,46E-10	0,85	-	1718400	3,70E-10	0,83	-
340K	8017000	5,75E-9	0,83	3,76E-11	1510300	1,37E-9	0,75	2,35E-12
350K	5496000	1,06E-8	0,89	4,18E-11	1253000	1,84E-9	0,73	4,76E-12
360K	4216100	1,40E-9	0,80	6,18E-11	951770	4,72E-10	0,81	4,18E-11
370K	2779400	2,12E-9	0,78	8,18E-11	757110	5,34E-10	0,80	2,14E-11
380K	2012800	1,38E-8	0,85	1,69E-12	539720	8,35E-9	0,54	2,81E-11
390K	854730	2,08E-8	0,83	1,33E-12	375370	1,35E-9	0,52	2,82E-11
400K	400940	2,591E-9	0,843	1,36E-11	203120	1,91E-11	0,31	2,66E-10

(c)

T(K)	R _{gb} (Ω)	CPE _{gb}	α _{gb}	R _g (Ω)	CPE _g	α _g
300	59110000	1,65E-11	0,95	5534600	1,52E-10	0,94
310	44810000	1,76E-11	0,95	4546300	1,58E-10	0,93
320	34642000	1,91E-11	0,94	3846400	1,66E-10	0,93
330	28400000	2,07E-11	0,94	3090000	1,77E-10	0,92
340	23174000	2,27E-11	0,93	2427200	1,77E-10	0,91
350	19401000	2,55E-11	0,93	1861500	1,69E-10	0,91
360	16290000	2,86E-11	0,93	1385800	1,53E-10	0,90
370	13860000	3,24E-11	0,92	1043300	1,41E-10	0,90
380	12583000	3,74E-11	0,92	808600	1,27E-10	0,90
390	11228000	4,44E-11	0,91	709500	1,10E-10	0,89
400	10246000	5,35E-11	0,91	644100	9,44E-11	0,89

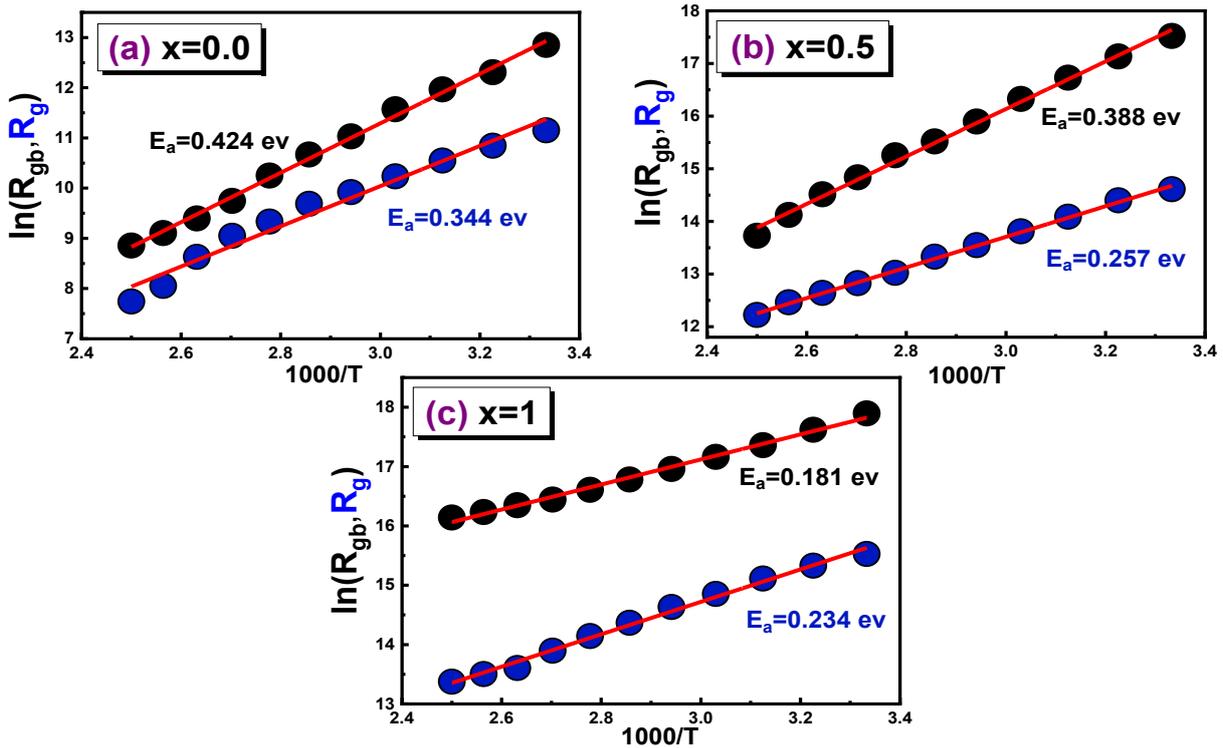


Figure IV.6 : Les diagrammes d'Arrhenius du logarithme de la résistance de grains (R_g) et des joints des grains (R_{gb}) en fonction de $1000/T$ des composés $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$.

Tableau IV.2 : Energies d'activation des deux contributions, grains et joints de grains, calculées pour les trois composés $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0 ; 0,5 ; 1,0$)

Les erreurs sur les résistances sont estimées à 10^{-3} .

x	0	0,5	1
Ea (g) (eV)	0,344	0,257	0,234
Ea(gb) (eV)	0,424	0,388	0,188

D'après le troisième chapitre, nous avons observé dans les diffractogrammes des RX la phase Fe_2O_3 dont le pourcentage varie en fonction de la substitution, passe d'environ 10% pour le composé avec $x = 0,0$ à 4.5% pour celui avec $x = 1$. La variation du circuit électrique équivalent dans les trois échantillons, peut être expliquée par rapport au pourcentage de la phase secondaire Fe_2O_3 . Dans le composé $x = 0$, une forte concentration de la phase Fe_2O_3 se manifeste par l'apparition des capacités C_g et C_{gb} à basses températures avec des valeurs aux alentours de 10^{-9} F. Une diminution du taux de Fe_2O_3 dans le composé $x = 0,5$ est accompagné, d'une part, de la diminution des capacités C_g et C_{gb} (entre 10^{-11} et 10^{-12} F), et d'autre part par le déplacement vers les hautes températures. Alors que pour le composé $x = 1$ avec la plus faible concentration de la phase secondaire, les circuits électriques équivalents ne contiennent plus ces capacités et nous avons constaté une chute des valeurs de CPE_g et CPE_{gb} et une augmentation des R_g et R_{gb} par rapport aux deux autres composés.

D'autre part, les valeurs des énergies d'activation calculées par la loi d'Arrhenius (Tableau 2) renforce nos déductions ; pour les deux contributions, les valeurs des énergies d'activation diminuent avec la substitution et le composé $x = 1$ présente les valeurs les plus faibles qui correspondent à l'énergie requise pour les sauts des électrons entre les états Fe^{3+} et Fe^{2+} des ferrites ($E_a \approx 0,2$ eV).

III. Analyse de la permittivité

Les figures IV.7 et 8 montrent la dépendance en température et en fréquence des parties réelle (ϵ') et imaginaire (ϵ'') de la permittivité diélectrique pour les composés $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$. Les valeurs ϵ' et ϵ'' sont élevées et diminuent toutes les deux lorsque la quantité de strontium augmente.

En particulier, les valeurs de la constante diélectrique géantes à basses fréquences étaient principalement liées à la présence de différentes barrières Schottky aux joints grain-grain, à la surface-volume et à l'électrode-surface de l'échantillon, alors que les faibles valeurs de la

constante diélectrique à hautes fréquences étaient liées à l'effet intrinsèque (Figure IV.7) [25]. La constante diélectrique statique colossale à basse fréquence obtenue pour l'échantillon $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ est supérieure à celles du système dopé Sr, ce qui présente en fait un matériau intéressant pour les applications nécessitant ce type de caractéristique.

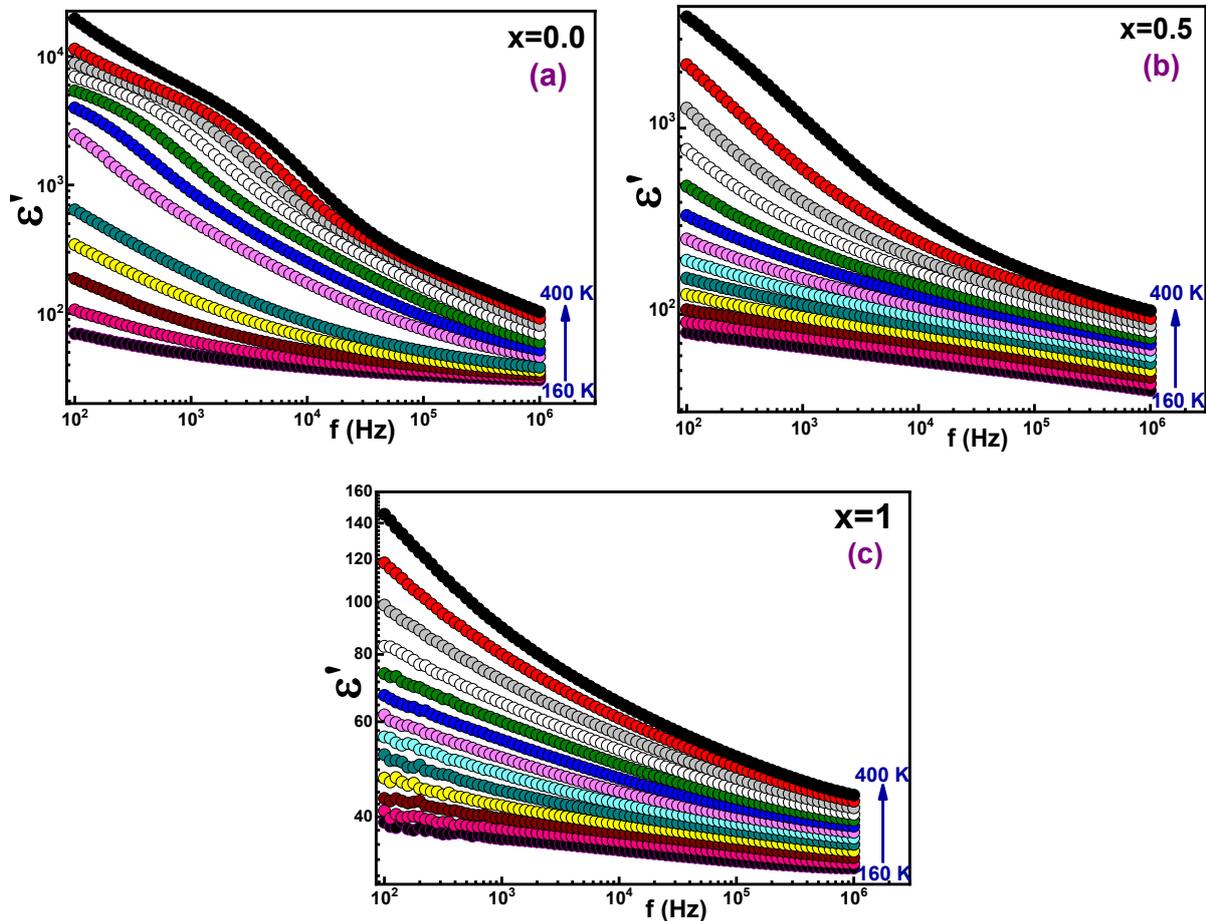


Figure IV.7 : Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence de $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ [(a) $x = 0,0$, (b) $x=0,5$ et (c) $x= 1$].

La figure IV.8 représente la variation de la partie imaginaire de la permittivité (ϵ'') en fonction de la fréquence, à différentes températures pour les trois échantillons. On remarque que (ϵ'') diminue considérablement avec la fréquence et la température. Cela pourrait s'expliquer par les fortes interactions entre dipôles aux basses fréquences, qui s'affaiblissent en augmentant la fréquence et conduisent à une réduction remarquable des pertes diélectriques [26]. Aux hautes fréquences, les mécanismes de polarisation électronique et ionique sont dominants, tandis que la polarisation des interfaces est dominante aux basses fréquences [27]. La polarisation interfaciale, qui est principalement due à des défauts aux joints de grains, qui peuvent être liés à la teneur en Sr, contribue à l'augmentation de ϵ' et ϵ'' [28-29]. La taille nanométrique et la

structure homogène et parfaite des composés $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ conduisent à de faibles valeurs de pertes diélectriques ($\text{tg}\delta$).

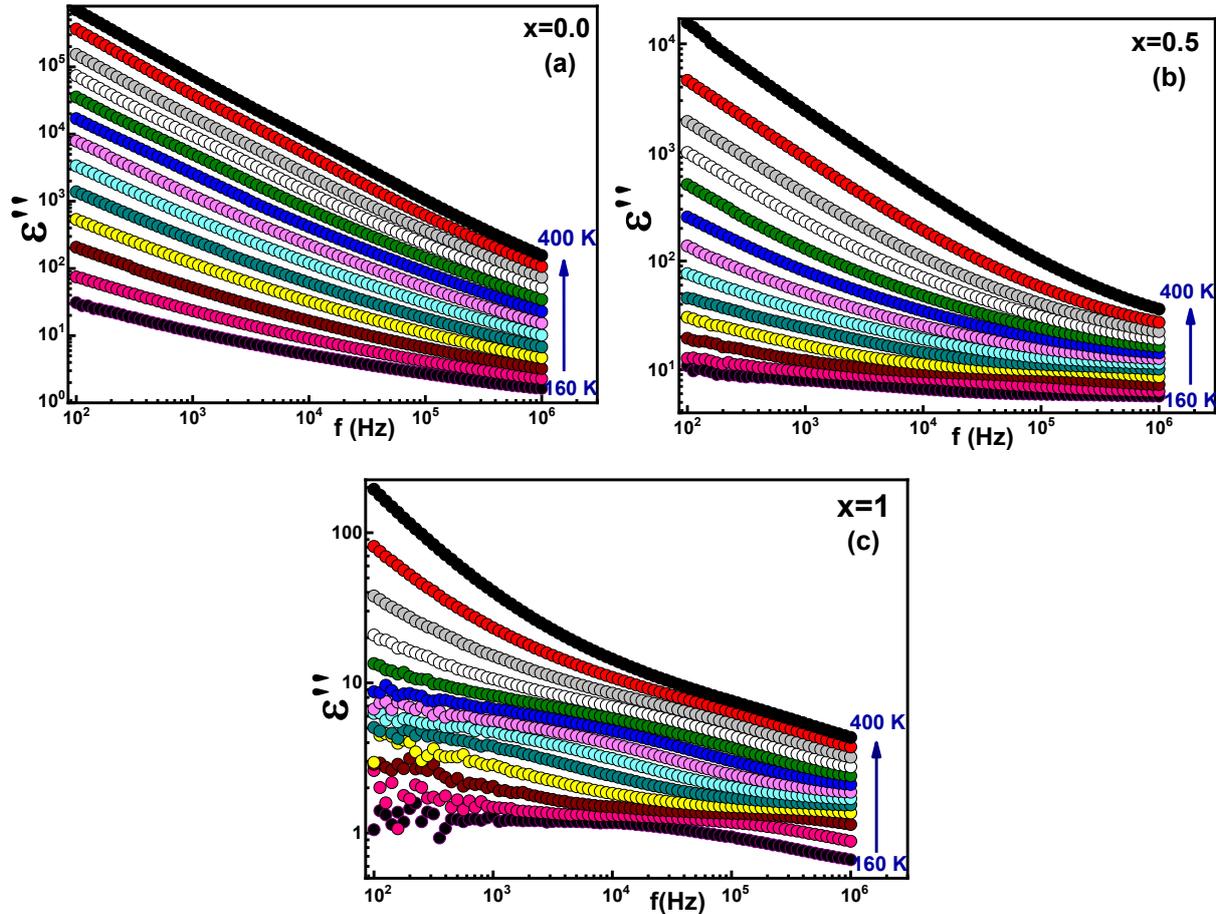


Figure IV.8: Partie imaginaire de la constante diélectrique en fonction de la fréquence de $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ [(a) $x = 0,0$, (b) $x=0,5$ et (c) $x = 1$].

La variation des pertes $\text{tg}\delta$ en fonction de la fréquence (Figure IV.9) dépend du mouvement des porteurs de charges. À mesure que la fréquence augmente, les électrons tournent plus fréquemment autour de leur direction de mouvement, ce qui réduit la possibilité d'atteindre les joints de grains. En conséquence, la polarisation diminue, ce qui entraîne une diminution du $\text{tg}\delta$, ce qui pourrait être expliqué sur la base du modèle Maxwell-Wagner [30-31].

Ce modèle suppose que la structure diélectrique est composée de grains conducteurs séparés par des joints de grains. Si la résistance des joints de grains est relativement élevée, les électrons qui les atteignent par saut vont s'accumuler et donc produire une polarisation.

Pour l'échantillon $x = 0$ et pour des températures supérieures à 280 K, les valeurs de ϵ' présentent une anomalie qui n'est pas visible pour les échantillons dopés au Sr (Figure IV.9). Cette anomalie correspond à une relaxation diélectrique qui peut se produire à des fréquences plus

basses pour les échantillons dopés au Sr. Cela indique l'existence d'une transition de phase à cette température, ou que la mobilité des porteurs de charge augmente et leur permet de s'écouler vers les joints de grains où ils peuvent former des dipôles électriques.

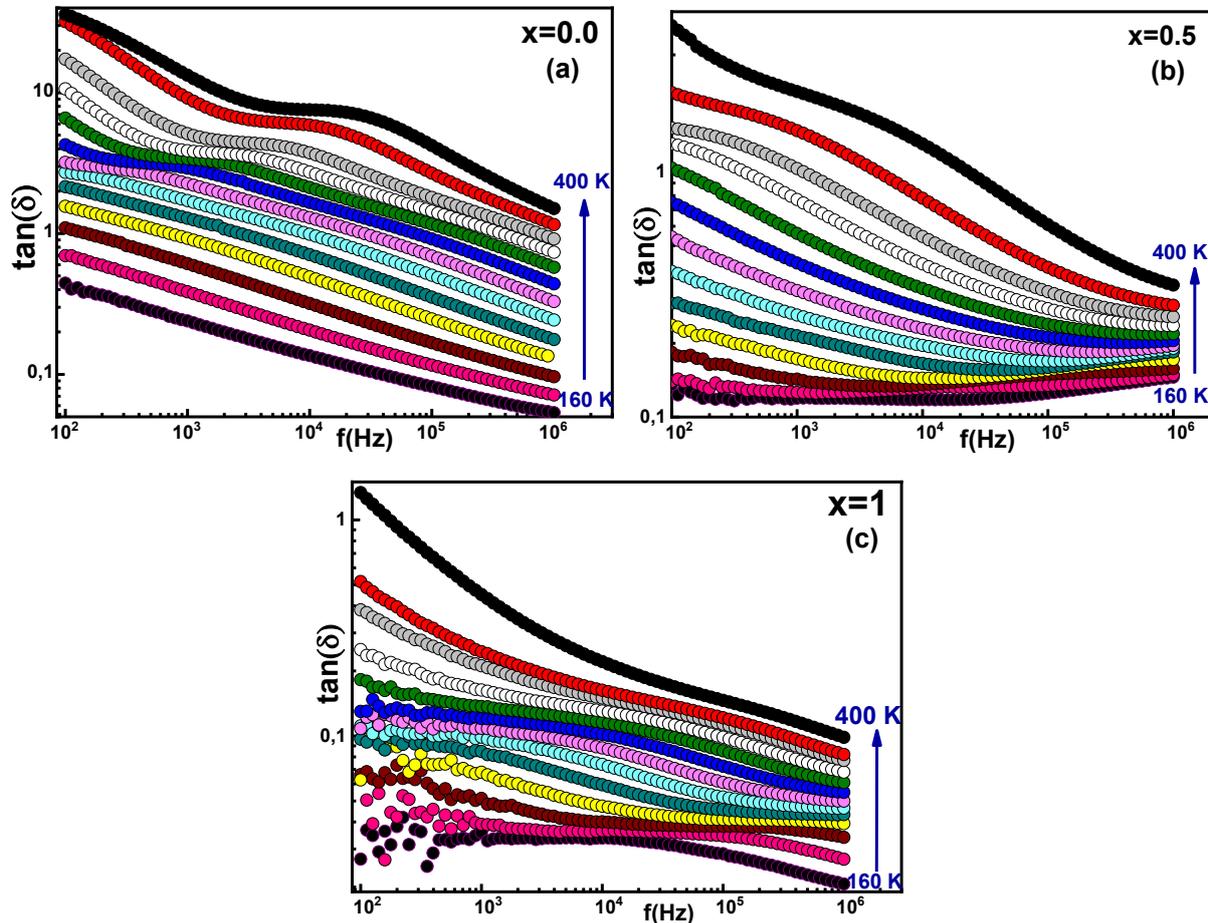


Figure IV.9 : Variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence de $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ [(a) $x = 0,0$, (b) $x=0,5$ et (c) $x= 1$].

Pour utiliser ces matériaux dans des dispositifs à micro-ondes comme des résonateurs diélectriques, il faut trouver un équilibre entre une constante diélectrique élevée et une faible perte [32]. Généralement, la structure de $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ conduit à une grande variation de la constante diélectrique. On s'attend à trouver une situation d'équilibre avec le maximum de la constante diélectrique et une perte plus faible. Cela suggère fortement que les composés $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ sont de bons candidats pour les applications où des matériaux à haute constante diélectrique ϵ' sont recherchés avec une faible perte dans la gamme des radiofréquences.

IV. Analyse du modulus

Le modulus électrique permet d'étudier les manifestations de relaxation des charges d'espace. Les parties réelle (M') et imaginaire (M'') du modulus ont été déterminées à partir de la permittivité en utilisant les expressions suivantes :

$$M' = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 - \varepsilon''^2} \quad (\text{IV.4}) \quad M'' = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 - \varepsilon''^2} \quad (\text{IV.5})$$

Nous avons représenté, sur les figures IV.10 et 11, la variation de la partie réelle (M') et de la partie imaginaire (M'') du module électrique en fonction de la fréquence, respectivement, à différentes températures. La valeur de M' diminue avec l'augmentation de la température et devient presque nulle à 400K dans la gamme des basses fréquences pour les trois échantillons. Cela pourrait être dû à la suppression de la polarisation de l'électrode. Avec l'augmentation de la fréquence, la partie réelle (M') augmente sur toute la plage de température, ce qui pourrait être dû à la mobilité des porteurs de charges à courte distance [33]. Elle peut également être liée à l'absence de la force correctrice qui régit la mobilité des porteurs de charge sous l'action du champ électrique induit [34].

Pour la variation de la partie imaginaire M'' en fonction de la fréquence à différentes températures, on remarque que M'' diminue avec l'augmentation de la température, pour les trois composés. Les courbes de M'' présentent un pic de relaxation (M''_{\max}) lié à l'effet de grain, qui se déplace vers les hautes fréquences lorsque la température augmente. Ceci montre une forte dépendance de M'' avec la température et la fréquence corrélant le mouvement des charges mobiles [35].

L'analyse des mécanismes de relaxation diélectrique peut se faire en adoptant des formalismes de modules complexes. Cette approche a l'avantage de minimiser la contribution de la capacité des électrodes et d'autres effets d'interface.

L'expression du module complexe est la suivante :

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = M' + jM'' \quad (\text{IV.6})$$

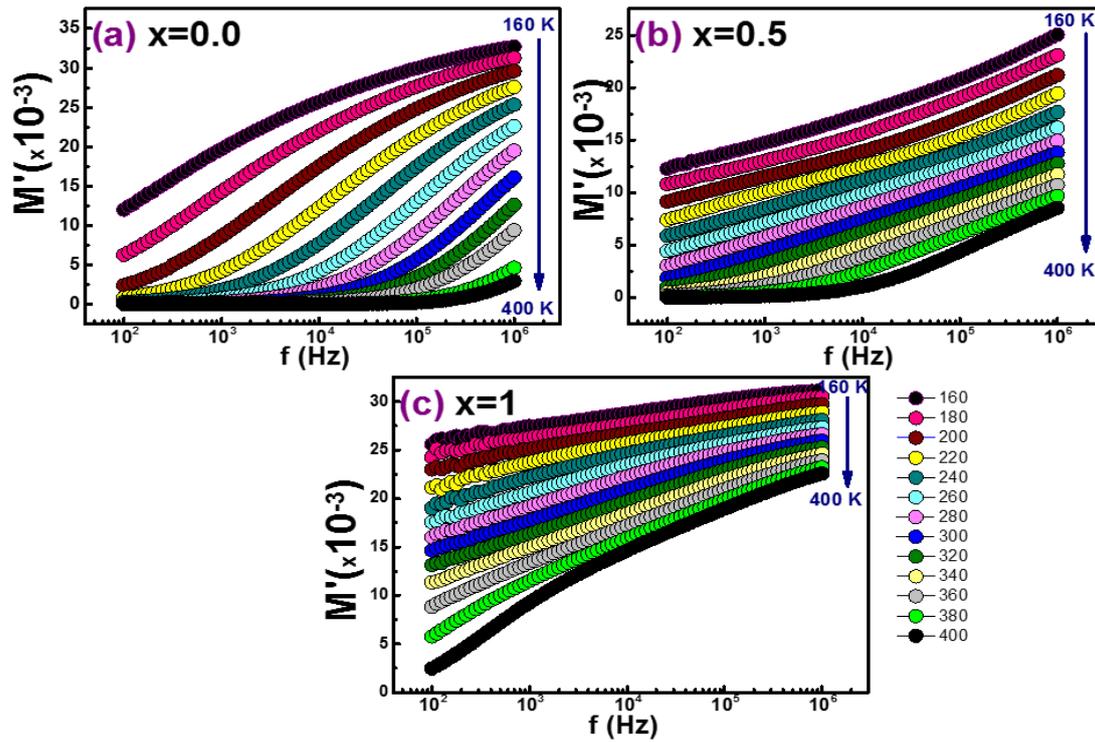


Figure IV.10 : La dépendance en fréquence de la partie réelle du module électrique complexe M' à différentes températures des composés $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$.

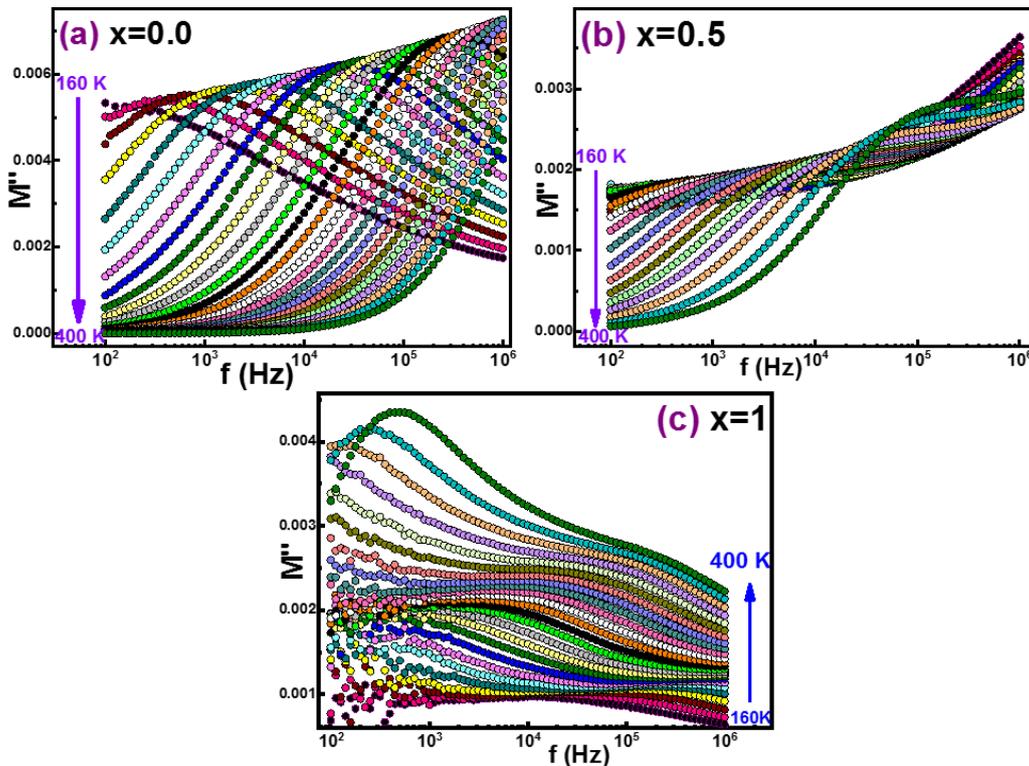


Figure IV.11 : Dépendance en fréquence de la partie imaginaire du module électrique complexe M'' à différentes températures de mesure des composés $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$.

Nous constatons, sur la [figure IV.12](#), que lorsque le taux de strontium augmente, des apports différents apparaissent. Pour $x = 0,5$ on remarque l'apparition de deux demi-cercles et qui deviennent trois pour $x = 1$. Cela pourrait être dû à une polarisation différente provenant des grains, des joints de grains et même de l'électrode.

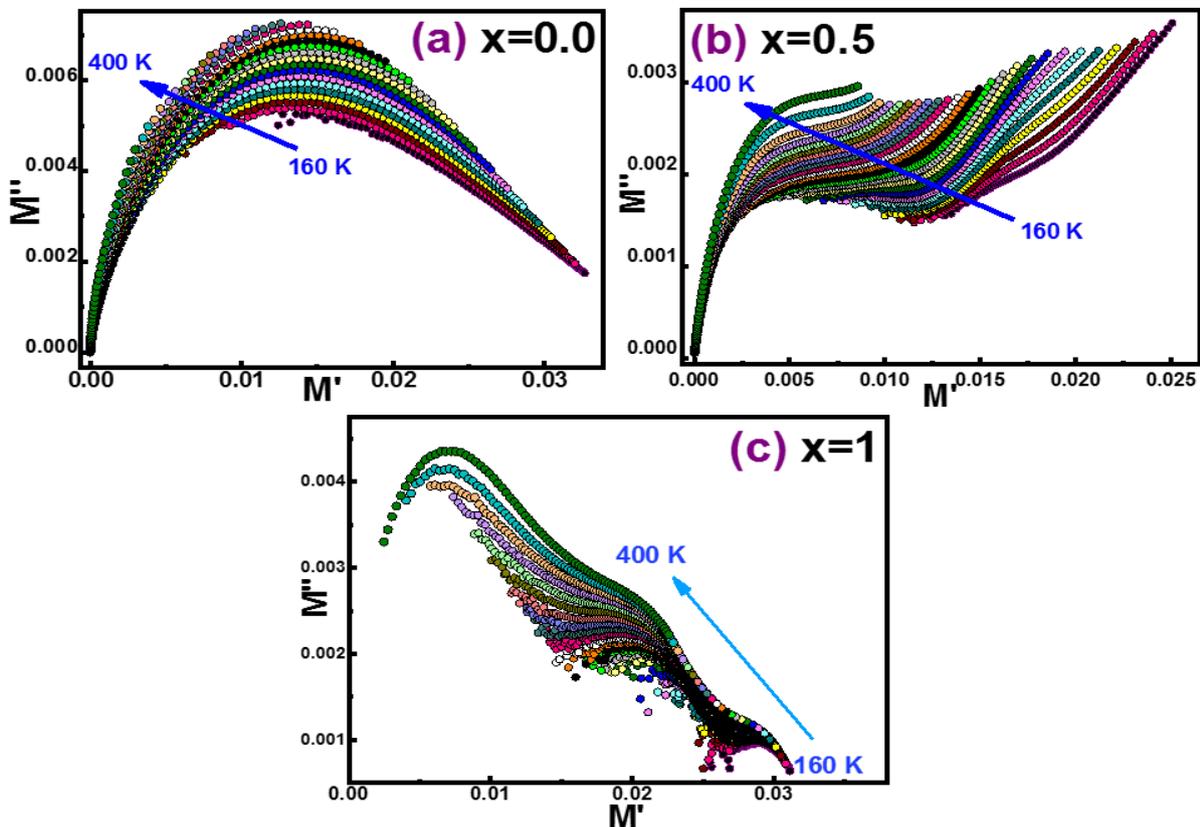


Figure 12 : Tracé de Nyquist (M^*) du modulus diélectrique des composés $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$.

V Etude des propriétés diélectriques à l'ambiante

Nous avons représenté sur la [figure IV.13 \(a\)](#) la variation de la permittivité diélectrique réelle en fonction de la fréquence des hexaferrites $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0, 0,5, 1$) à 300 K. Nous constatons que la permittivité présente une valeur géante aux basses fréquences due principalement aux électrons qui peuvent traverser le grain en se déplaçant entre les ions sur de longues distances par transfert et échange et ils s'accumulent aux joints de grains. Les valeurs de ϵ' diminuent à mesure que la fréquence augmente.

Cette diminution peut être expliquée par la théorie de la polarisation interfaciale de Maxwell [36-38]. En effet, l'augmentation de la fréquence pourrait diminuer le nombre d'électrons arrivant aux joints en changeant leurs directions de mouvement avant qu'ils n'atteignent les

joints de grains. Cette diminution du nombre d'électrons se traduit par une polarisation interfaciale plus faible expliquant la diminution de la constante diélectrique [38-39]. Des valeurs élevées de ϵ' , dans les régions à basse fréquence, peuvent être liées à l'effet des joints de grains. En conséquence, à mesure que le champ électrique alternatif appliqué change, la mobilité des porteurs dans les régions à basse fréquence et la probabilité d'orientation des dipôles changent également.

Ce résultat a également été observé dans la variation de la conductivité alternative en fonction de la fréquence [40] où le mécanisme de conduction dans les hexaferrites s'explique par le saut des porteurs de charge entre les ions Fe^{3+} [41]. Selon le modèle de Maxwell-Wagner, aux basses fréquences, la conductivité alternative décrit la contribution des joints de grains. Sur la figure IV.13(b), nous avons représenté les pertes d'énergie dans les matériaux diélectriques (courbes tangentes de pertes). Les pertes diélectriques sont très faibles pour tous les échantillons et tendent rapidement vers zéro avec l'augmentation de la fréquence. En effet, dans la région des basses fréquences, l'accumulation d'électrons (due au transfert entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+}) dans les joints de grains de haute résistance nécessite plus d'énergie, et par conséquent les pertes sont plus élevées. De plus, il est clair que les pertes diélectriques diminuent aux hautes fréquences puisque l'énergie nécessaire à l'échange d'électrons dans les grains à faible résistance est réduite [38-39, 41-43].

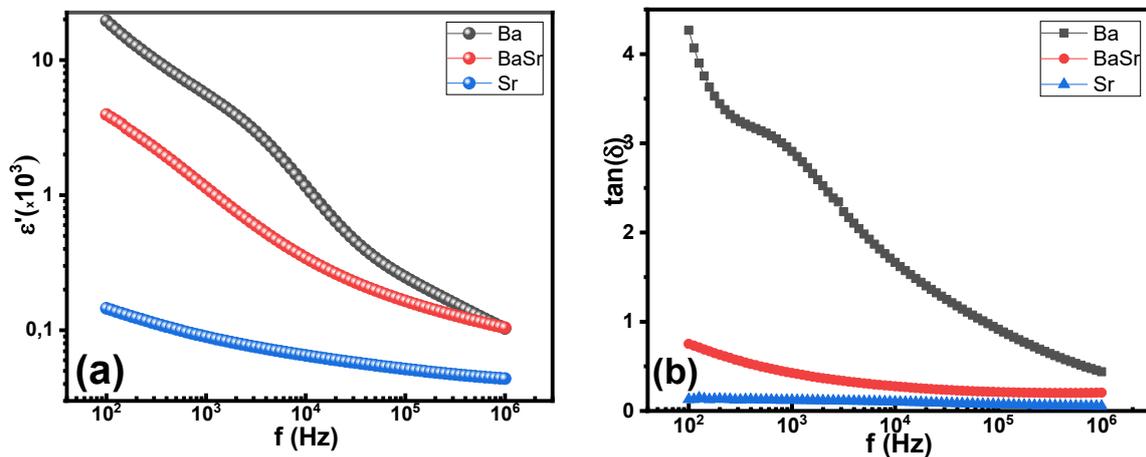


Figure IV.13: Variation en fonction de la fréquence (a) la constante diélectrique et (b) la tangente de perte de $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0 ; 0,5, 1$).

Comme on peut le voir, la conductivité de tous les échantillons est faible aux basses fréquences et augmente progressivement à mesure que la fréquence augmente. Aux hautes fréquences, l'importance des grains à faible résistance explique l'augmentation de la conductivité alternative. Alors qu'aux basses fréquences, le rôle prédominant des joints de grains avec une résistance plus élevée par rapport aux grains explique les faibles valeurs de la conductivité AC [38-44].

La conductivité électrique alternative s'écrit sous la forme suivante [38] : $\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + A\omega^s$
Où le premier terme, σ_{dc} , est la conductivité électrique continue en rapport avec le saut de translation dans un itinéraire électrique à longue distance qui dépend de la température et elle est indépendante de la fréquence. A ; est un paramètre dépendant de la température qui représente le degré d'interactions complexes entre les espèces mobiles [45]. s ; est un exposant dépendant de la température dont la valeur est comprise entre 0 et 1.

Sur la figure IV.14 (b) – 6 (d), nous avons ajusté les courbes de conductivité des hexaferrites $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0 ; 0,5$ et 1) et nous avons reporté les paramètres d'ajustement dans le tableau IV.3. Les valeurs obtenues de $s < 1$ (tableau IV.3) indiquent que pendant le mouvement de translation le saut d'électrons assigné est assisté par un petit mécanisme polaronique [38-46].

Tableau IV.3: Résultats d'ajustement de la loi de puissance de Jonscher de la conductivité alternative pour $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0 ; 0,5$ et 1)

	σ_{dc}	A	s	R ²
Ba	3,69 10⁻³	5,69 10⁻⁵	0,32	0,993
Ba/Sr	1,15 10⁻⁴	4,09 10⁻⁷	0,61	0,998
Sr	9,06 10⁻⁷	6,25 10⁻⁹	0,76	0,999

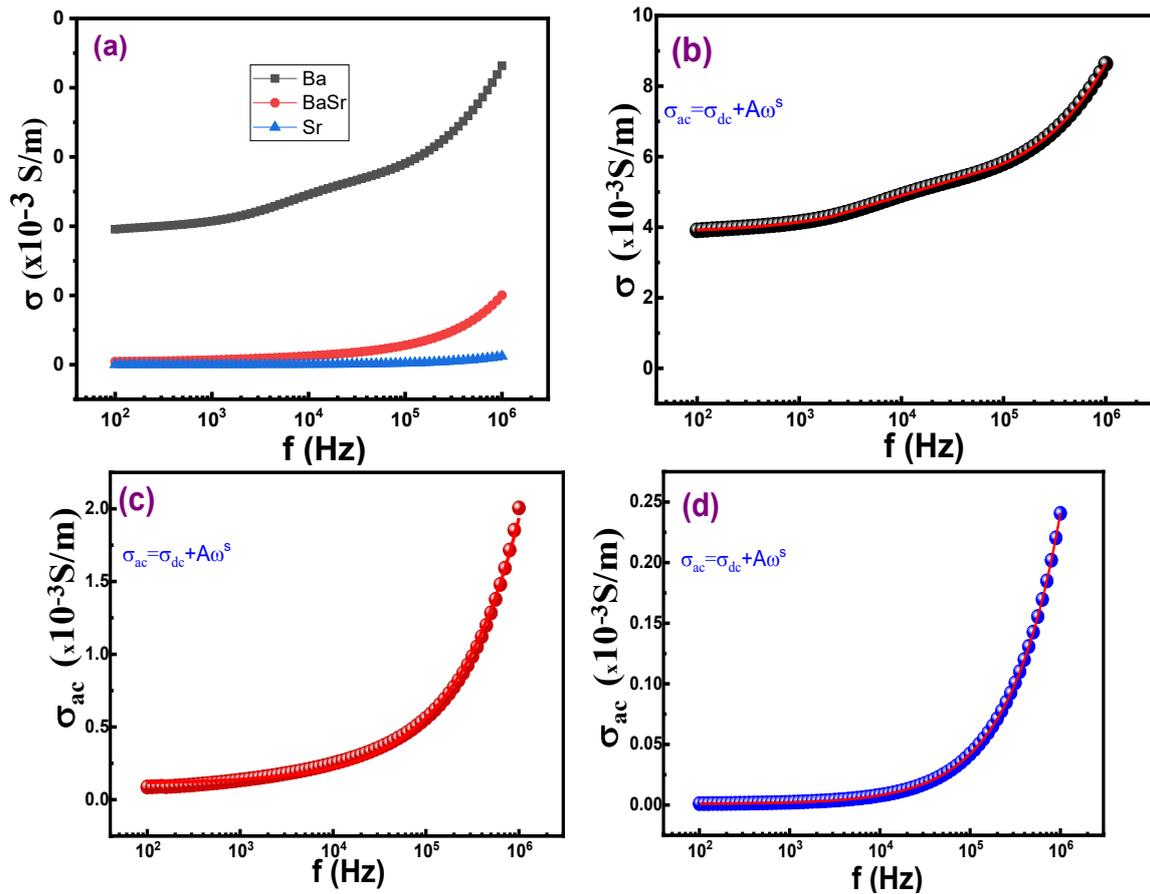


Figure IV.14. (a) : Variation en fonction de la fréquence de la conductivité alternative σ_{ac} de $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0 ; 0,5, 1$), (b, c et d) Ajustement de la conductivité de (b) Ba, (c) BaSr et (d) Sr.

Pour étudier les différentes contributions électriques (grains et joints de grains), nous avons utilisé la spectroscopie d'impédance. Les tracés de Nyquist des hexaferrites $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0 ; 0,5$ et 1) illustrés sur la [figure IV.15](#) de chaque composé peuvent être déconvolués en deux demi-cercles liés aux contributions des grains et joints de grains.

Ces courbes sont décrites par deux circuits en série formés chacun de deux éléments connectés en parallèle ($R_g//CPE_g$ et $R_{gb}//CPE_{gb}$). Les indices " g " (1) et " gb " (2) se réfèrent respectivement aux grains et aux joints de grains, avec, CPE_g et CPE_{gb} sont des éléments à phase constante affectés respectivement aux grains et aux joints de grains, remplaçant un condensateur idéal qui est défini par : [\[37, 47,48\]](#)

$$Z^* = 1 / (i\omega)^n C \quad (IV.7)$$

Où l'exposant empirique n varie de 0 pour la résistance idéale à 1 pour le condensateur idéal [\[49\]](#).

Nous trouvons que les deux arcs semi-circulaires dans les tracés d'impédance complexe de Z'' en fonction de Z' sont plus prononcés pour $x = 0$ et $x = 0,5$; indiquant deux contributions de grains et joints de grains ayant des temps de relaxation différents. Les demi-cercles liés aux joints de grains sont situés du côté des basses fréquences en raison de leurs résistivités et de leurs capacités plus élevées. Les circuits équivalents sont représentés à l'intérieur de la [figure IV. 15](#). Les paramètres du circuit électrique équivalent (R_g , C_g , R_{gb} et C_{gb}) correspondant aux meilleurs ajustements des données d'impédance, obtenues avec le programme ZView, sont répertoriés dans le [tableau IV.4](#).

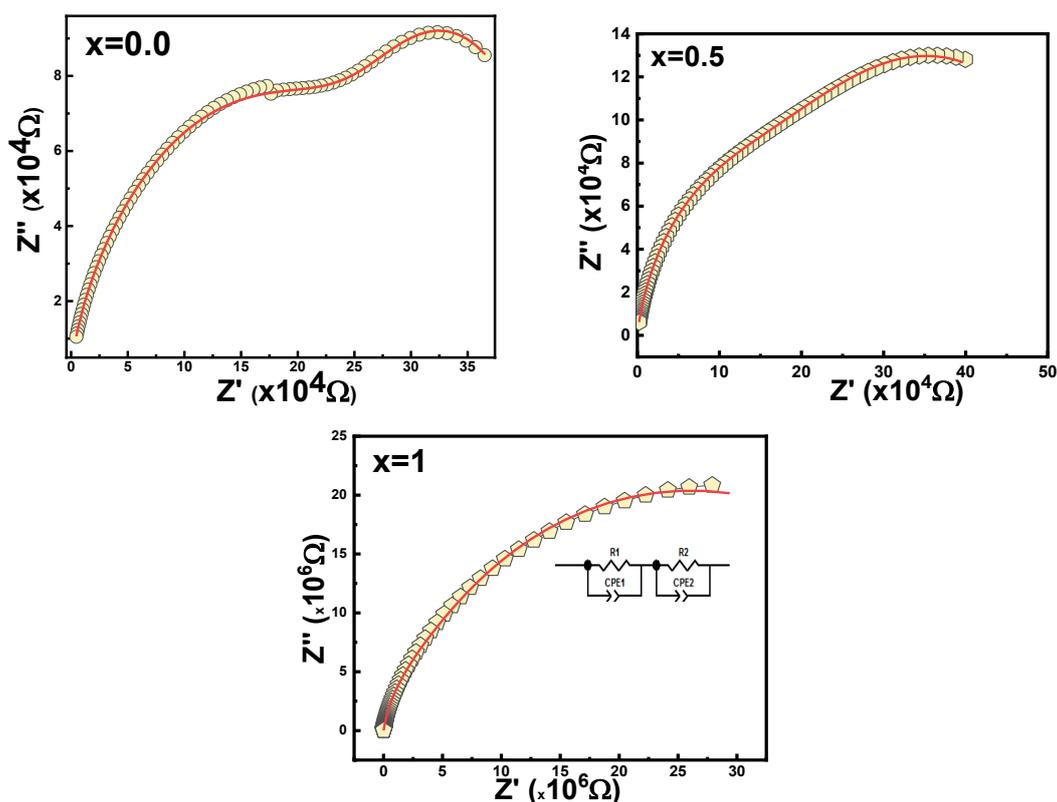


Figure. IV.15 : Nyquist de $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0 ; 0,5$ et 1).

Comme le montre la [figure IV.15](#) et le [tableau IV.4](#), la contribution des joints de grains domine dans Sr tandis que celle de Ba est la plus petite. La relaxation aux joints de grains est caractérisée par des valeurs élevées de R_{gb} et CPE_{gb} entraînant un long temps de relaxation. La relaxation à haute fréquence avec des R_g et C_g plus faibles est attribuée à la contribution du grain. Les valeurs inférieures des résistances de grains et joints de grains de Ba ([tableau IV.4](#)), indiquent les meilleures propriétés électriques pour la conduction et la polarisation de cet échantillon. En effet, dans les régions à haute fréquence, la mobilité des porteurs dans Ba peut augmenter par rapport à d'autres échantillons.

Tableau IV.4 : Paramètres d'ajustement pour les grains et les joints de grains de l'hexaferrite $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0 ; 0,5$ et 1) à 300 K .

	T(K)	R_g (R_1)	CPE_g	$\alpha 1$	R_{gb} (R_2)	CPE_{gb}	$\alpha 2$
Ba	300	284290	4,05E-8	0,64	69720	2,59E-8	0,73
Ba/Sr	300	40715000	2,591E-9	0,84	2215000	1,91E-11	0,81
Sr	300	59110000	5,35E-11	0,91	5534600	9,44E-11	0,89

Nous avons tracé sur la **figure IV.16** la variation du module de Z^* ($|Z|$) et de l'angle de phase en fonction de la fréquence (graphes de Bode) des hexaferrites $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0 ; 0,5$ et 1). Nous trouvons que la variation du $|Z|$ en fonction de la fréquence diminue progressivement avec l'augmentation de la fréquence pour Sr, tandis que pour **Ba**, elle diminue progressivement après 100 kHz . Cette diminution à plus haute fréquence suggère la possible libération de charges d'espace des hexaferrites [38-39]. L'approche de l'angle de phase vers 90° [38-39], montre l'état de polarisation idéal suite à la substitution de Ba par Sr induisant ainsi des changements d'état de polarisation et de commutation de domaine.

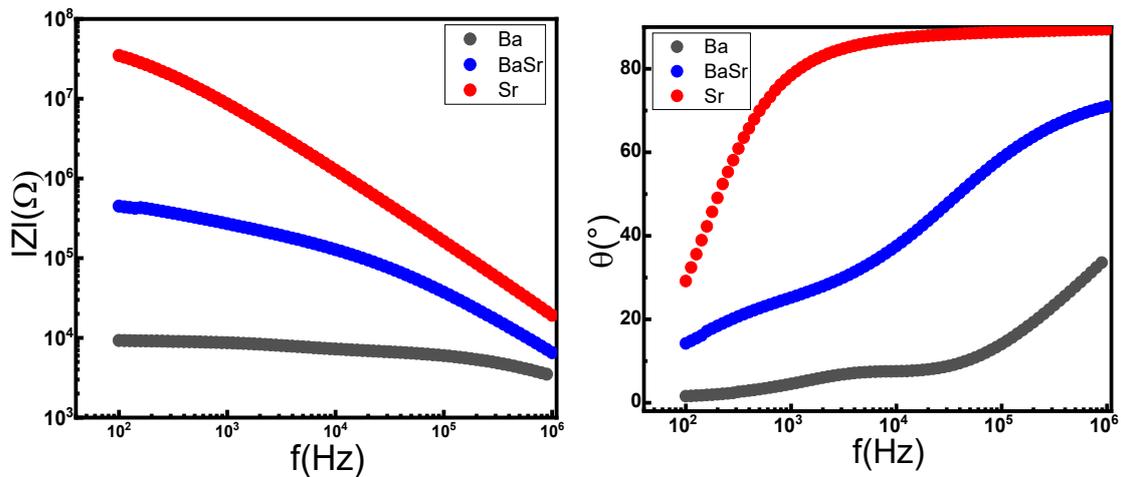


Figure IV.16: Variation du module de Z^* ($|Z|$) et de l'angle de phase en fonction de la fréquence des hexaferrites $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0 ; 0,5$ et 1).

Nous avons représenté sur la **figure IV.17 (a)** l'impédance imaginaire Z''/Z''_{max} en fonction de la fréquence pour les hexaferrites $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0 ; 0,5$ et 1). On remarque l'apparition de deux pics aux fréquences basses et intermédiaires pour **Ba** et **Ba/Sr** associés respectivement aux joints de grains et aux grains. En revanche, un seul pic apparaît aux basses fréquences, pour **Sr**, associé aux joints de grains. Généralement, les porteurs de charges à forte mobilité sont associés à des fréquences de relaxation élevées afin de pouvoir suivre les variations du champ électrique alternatif jusqu'à des fréquences même très élevées [37,48,50]. L'abaissement du pic

de fréquence de relaxation (f_{\max}) associé aux joints de grains et aux grains pour Sr indique une diminution de la mobilité des porteurs de charges pour cet échantillon par rapport aux deux autres. En effet, l'augmentation de la surface et de la porosité aux joints de grains génère un plus grand nombre de défauts gênant le mouvement des porteurs, entraînant ainsi une diminution de la mobilité des porteurs de charge pour Sr [51]. La diminution de la taille des grains de Sr [46] provoque une augmentation de la résistance des grains (tableau 4), entraînant également une diminution de la mobilité des porteurs de charge [38-50].

Sur les figures IV.17 (b), (c) et (d) sont représentées les parties imaginaires du modulus et de l'impédance en fonction de la fréquence des hexaferrites $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0 ; 0,5$ et 1). Généralement, dans le processus de conduction, les impacts des joints de grains à haute résistance sont illustrés par la variation de l'impédance électrique imaginaire (Z''), tandis que les impacts des grains à faible capacité peuvent être évalués par la variation du modulus imaginaire (M'') en fonction de la fréquence. Les courbes de variation de M'' (figure IV.17 (b) -17 (d)) montrent des pics de relaxation à hautes fréquences pour tous les échantillons qui correspondent aux pics de fréquence plus élevée de la variation de Z'' associés à la fréquence de relaxation de charges suffisamment mobiles. Un pic de relaxation à environ 560 Hz pour Sr (Figure IV.17 (d)) correspond au pic basse fréquence de Z'' lié à l'effet des joints de grains. On remarque également, sur cette figure, un déplacement du pic de la deuxième fréquence de relaxation des porteurs pour Sr vers une fréquence inférieure d'environ $1,6 \times 10^5$ Hz par rapport aux autres échantillons justifiant la diminution de la mobilité des porteurs de charge.

Généralement, le mouvement à longue distance des porteurs de charges dans le processus de relaxation est dominant lorsque les pics des courbes Z'' et M'' coïncident à la même fréquence. Ainsi, nous pouvons déterminer, à partir des graphiques de la figure IV.17, lequel des mouvements de charges à courte ou à longue portée serait dominant dans le processus de relaxation. Puisque les pics de Z'' et M'' montrent un décalage, alors le processus de relaxation est régi par le mouvement à courte distance des porteurs de charge, de sorte que les porteurs s'éloignent du comportement idéal de type Debye et sont donc localisés [37, 41, 48, 50]. La légère coïncidence à la fréquence 560 Hz des pics de Z'' et M'' pour Sr approuve la dominance du mouvement à longue distance des porteurs de charges à plus grande mobilité et confirme les résultats déjà obtenus par des études de conductivité en courant alternatif σ_{ac} .

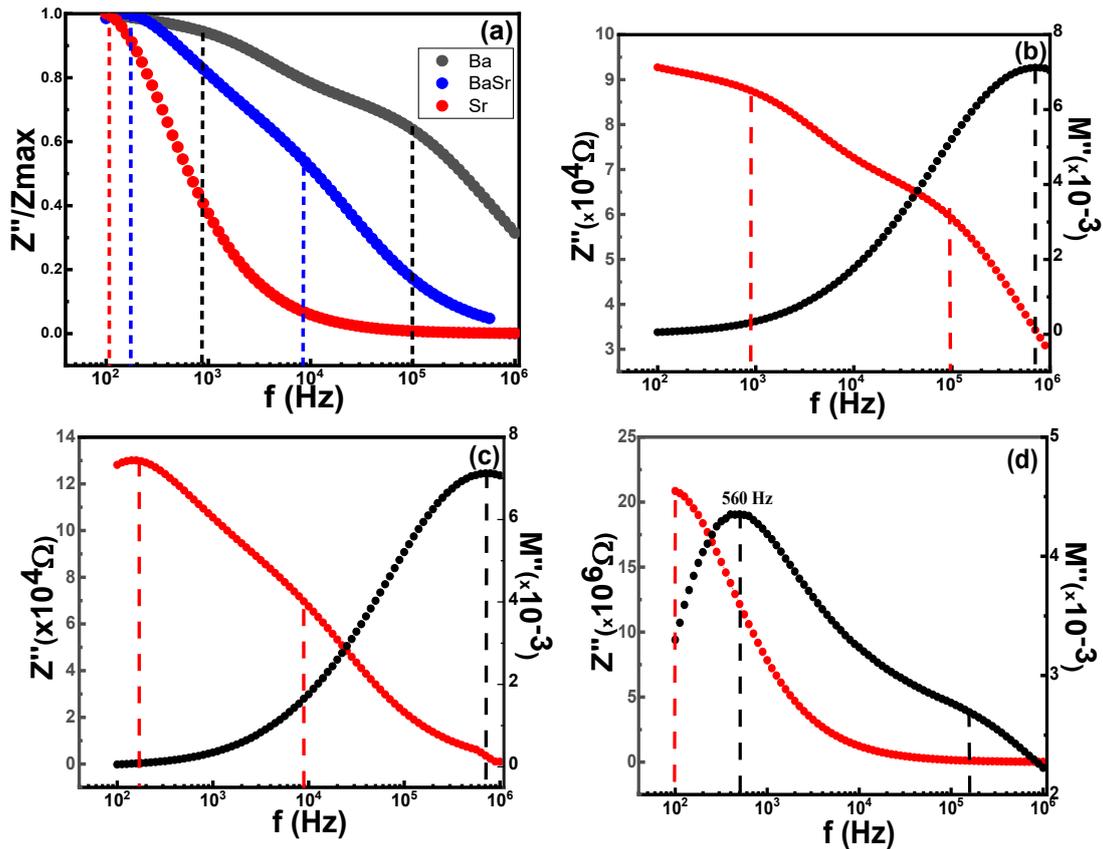


Figure IV.17: (a) Partie imaginaire normalisée de l'impédance par rapport à la fréquence et (b), (c) et (d) Variations des parties imaginaires du modulus et de l'impédance en fonction de la fréquence des hexaferrites $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0 ; 0,5$ et 1).

Conclusion

La variation de la constante diélectrique en fonction de la température et de la fréquence a confirmé les contributions des différents mécanismes de polarisation. En particulier, les valeurs élevées de ϵ' aux basses fréquences et aux hautes températures sont principalement liées à la présence de différentes barrières Schottky, alors que les faibles valeurs de la constante diélectrique ϵ' aux hautes fréquences sont principalement liées à des effets intrinsèques. Les valeurs élevées de la constante diélectrique ($\epsilon' > 10^4$) à basse fréquence et les faibles pertes des composés $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ suggèrent fortement que ces matériaux peuvent être de bons candidats pour des applications dans le domaine des radiofréquences et le stockage de l'énergie.

Références

- [1] R. C. Pullar, Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics, *Progress in Materials Science*, 57 (2012) 1191-1334.
- [2] RS Alam, MK Tehrani et al, The role of matching thickness on the wideband electromagnetic wave suppresser using single layer doped barium ferrite, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323 (2011) 1040-1043.
- [3] Z. Yang, CS Wang et al, (Zn, Ni, Ti) substituted barium ferrite particles with improved temperature coefficient of coercivity, *Journal of Materials Science and Engineering*, 90 (2002) 142-145.
- [4] E.V. Pashkova, ED Solovyova, et al, Effect of heat treatment on the phase composition, structure and magnetic properties of M-type barium hexaferrite, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 368 (2014) 1-7.
- [5] A. Lisfi, JC Lodder, et al, Relation between the microstructure and magnetic properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ thin films grown on various substrates, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 242 (2002) 391-394.
- [6] R. Joshi, C. Singh, D. kaur et al, *Journal of Alloys and Compounds*, (2012).
- [7] C. Wang, X. Han, P. Xu, et al, Elucidation of phase evolution, microstructural, Mössbauer and magnetic properties of Co^{2+} single bond Al^{3+} doped M-type Basingle bond Sr hexaferrites synthesized by a ceramic method, *Journal of Alloys and Compounds*, 695 (2009) 1112-1121.
- [8] J. Chand, M. Singh et al, Electric and dielectric properties of $\text{MgGd}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$ ferrite, *Journal of Alloys and Compounds*, 486 (2009) 376-379.
- [9] B. Kaur, L. Singh et al, A Review on Zinc Sulphide Nanoparticles: From Synthesis, Properties to Applications, *Journal of Electrochemical Science and Technology* (2016).
- [10] MM Costa, GFM Pires et al, *Journal of Applied Physics*, 1 (2011) 1-5.
- [11] R. Pattanayak, S. Panigrahi et al, Electric transport properties study of bulk $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ by complex impedance spectroscopy, *Journal of Physics: Condensed Matter* (2015).
- [12] E. Barsoukov and JR Macdonald, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, 474 (2005) 57-63.
- [13] Y. Marouani, J. Massoudi et al, Electrical conductivity and dielectric properties of Sr doped M-type barium hexaferrite $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, *Journal of The Royal Society of Chemistry* 11 (2021) 1531-1542.

- [14] K.Pattamarat & M.Hunsom, Testing of PEM fuel cell performance by electrochemical impedance spectroscopy: Optimum condition for low relative humidification cathode, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25 (2008) 245–252.
- [15] M. A. Manthrammel, M. Shkir et al, A systematic investigation on physical properties of spray pyrolysis–fabricated CdS thin films for opto-nonlinear applications: An effect of Na doping, *Journal of Materials Research*, 35 (2020) 410 - 421.
- [16] S. Brahma, RNP Choudhary, AK Thakur, et al, AC impedance analysis of LaLiMo₂O₈ electroceramics, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 355 (2005) 188-201.
- [17] S. Lanfredi, ACM Rodrigues et al, Impedance spectroscopy study of the electrical conductivity and dielectric constant of polycrystalline LiNbO₃, *Journal of Applied Physics* 86 (1999) 2215.
- [18] SS Yadava, L Singh, S Sharma et al, A tryptophan-containing fluorescent intramolecular complex as a designer peptidic proton sensor, *Journal of Physical Chemistry Chemical Physics*, 18 (2016) 15046-15053.
- [19] S. Sharma, S.S. Yadava et al, Impedance spectroscopic and dielectric properties of nanosized Y_{2/3}Cu₃Ti₄O₁₂ ceramic, *Journal of Advanced Dielectrics*, 04 (2014) 2010-1368.
- [20] K. Funke, Jump relaxation in solid electrolytes, *Progress in Solid State Chemistry*, 22 (1993) 111-195.
- [21] Y. Bai, J. Zhou, Z. Gui, Z. Yue et al, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 280 (2004) 147-430.
- [22] MG Chourashiya, JY Patil et al, Studies on structural, morphological and electrical properties of Ce_{1-x}Gd_xO_{2-(x/2)}, *Journal of Materials Chemistry and Physics*, 109 (2008) 39-44.
- [23] CY Tsay, KS Lui, TF Lin, et al, Microwave sintering of NiCuZn ferrites and multilayer chip inductors, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 209 (2000) 189-192.
- [24] DS. Yadav, D.Sharma, BR. Raad, Dual workfunction hetero gate dielectric tunnel field-effect transistor performance analysis, *Institute of Electrical and Electronics Engineers*, (2016) 26-29.
- [25] S. Ayachi, Y. Moualhi et al, Chromium concentration effects on transport and dielectric behavior of lanthanum-gallium ferrite; *Journal of Physica B: Condensed Matter*, 591 (2020) 412244.
- [26] IM Afandiyeva, İ.Dökme, Ş.Altındal et al, Frequency and voltage effects on the dielectric properties and electrical conductivity of Al–TiW–Pd₂Si/n-Si structures, *Journal of Microelectronic Engineering*, 85 (2008) 247-252.

- [27] Y Badali, Ş Altındal, İ Uslu, Dielectric properties, electrical modulus and current transport mechanisms of Au/ZnO/n-Si structures, *Progress in Natural Science: Materials International*, 28 (2018) 325-331
- [28] Z. Haijun , L. Zhichao , M. Chenliang et al, Preparation and microwave properties of Co- and Ti-doped barium ferrite by citrate sol–gel process, *Materials Chemistry and Physics*, 80 (2003) 129-134.
- [29] Charalampos A. Stergiou, Ioannis et al, Dielectric and magnetic properties of new rare-earth substituted Ba-hexaferrites in the 2–18 GHz frequency range, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322 (2010) 1532-1535.
- [30] G.Sathishkumar, C.Venkataraman, K.Sivakumar, Synthesis, Structural and Dielectric Studies of Nickel Substituted Cobalt-Zinc Ferrite, *Materials Sciences and Applications*, 1 (2010) 19-24
- [31] DA Vinnik, AS Semisalova, LS Mashkovtseva, Growth, structural and magnetic characterization of Zn-substituted barium hexaferrite single crystals, *Materials Chemistry and Physics*, 163 (2015) 416-420.
- [32] FMM Pereira, MRP Santos et al , Magnetic and dielectric properties of the M-type barium strontium hexaferrite ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$) in the RF and microwave (MW) frequency range, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 20 (2009) 408–417.
- [33] S. Sahoo, U. Dash, SKS Parashar, Frequency and temperature dependent electrical characteristics of CaTiO_3 nano-ceramic prepared by high-energy ball milling, *Journal of Advanced Ceramics*, 2 (2013) 291–300.
- [34] K. Samikannu, S. Jesurani, Study of structural, morphological and magnetic properties of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 23 (2012) 1127–1130.
- [35] C. Behera, RNP Choudhary, et al, Structural, dielectric and electrical properties of a new tungsten bronze ferroelectric ceramics, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 25 (2014) 2618–2626.
- [36] M. Amini, A.Gholizadeh, Shape control and associated magnetic and dielectric properties of $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$ (M = Ba, Pb, Sr) hexaferrites, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 147 (2020) 109660.
- [37] A. Hooda, S. Sanghi, A. Agarwal, R. Dahiya, Crystal structure refinement, dielectric and magnetic properties of Ca/Pb substituted $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 387 (2015) 46-52.

- [38] A. Gholizadeh, V. Banihashemi, Structural, magnetic, and dielectric properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Sm}_y\text{O}_{19}$ ($x = 0.00-0.20$, $y = 0.00-0.05$) hexaferrite, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* volume, (2023) 561.
- [39] M.Zahid, H.M. Khan, I.Sadiq et al, Enhanced structural and dielectric properties of calcium and chromium based M-type hexagonal ferrites, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32, (2021) 9183–9193.
- [40] Y.Marouani, A.Mabrouki, Experimental and theoretical studies of structural, magnetic and electronic properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0.5, 1$) hexaferrites, *Inorganic Chemistry Communications*, 136 (2022) 109163.
- [41] S. R. Elliot, Frequency-dependent ionic conductivity in AgI-AgPO_3 glasses, *Solid State Ionics*, 73 (1994) 199-208.
- [42] M.G. Vakhitov, D.S. Klygach, et al, Microwave properties of aluminum-substituted barium hexaferrite $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ceramics in the frequency range of 32–50 GHz, *Journal of Alloys and Compounds*, 816 (2020) 152682.
- [43] S. Prathap, W. Madhuri et al, Effect of non-stoichiometry in lead hexaferrites on magnetic and dielectric properties, *Materials Chemistry and Physics*, 220 (2018) 137-148.
- [44] Y. Bakıs, I.A. Auwal et al, Conductivity and dielectric properties of $\text{SrLa}_x\text{Bi}_x\text{Y}_x\text{Fe}_{12-3x}\text{O}_{19}$ ($0.0 \leq x \leq 0.33$) hexaferrites, *Journal of Ceramics International*, 42 (2016) 11780-11795.
- [45] I.A. Auwal, S. Güner et al, $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$) hexaferrites: Synthesis, characterizations, hyperfine interactions and magneto-optical properties, *Ceramics International*, 42 (2016) 12995-13003.
- [46] M.A. Almessiere, B. Una et al, Electrical and dielectric properties of Nb^{3+} ions substituted Ba-hexaferrites, *Results in Physics*, 14 (2019) 102468.
- [47] S Dagar, A Hooda et al, Investigations of structural, enhanced dielectric and magnetic properties of NBT doped ferrite system, *Materials Chemistry and Physics*, 249 (2020) 123214.
- [48] P. Behera, S. Ravi, Effect of Ni doping on structural, magnetic and dielectric properties of M-type barium hexaferrite, *Solid State Sciences*, 89 (2019) 139-149.
- [49] T.mondal, S. das, T. P. Sinha, P.M. sarun, Dielectric relaxation and study of electrical conduction mechanism in $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ ceramics by correlated barrier hopping model, *Materials Science-Poland*, 36 (2018) 112 - 122.

- [50] M Arya, Mayuri N. Gandhi et al, Effect of calcination temperature on structural and terahertz characterization of M-type barium ferrite, 10 (2020) 105220.
- [51] M.H. Ehsani, P. Kameli, M.E. Ghazi, Influence of grain size on the electrical properties of the double-layered $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ manganite, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 73 (2012) 744-750.

Chapitre V:
Études expérimentales et théoriques des
propriétés magnétiques des hexaferrites
 $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x=0; 0,5$ et 1)

I. Introduction

Récemment, les hexaferrites $MFe_{12}O_{19}$ ont fortement suscité l'intérêt des chercheurs en raison de leurs stabilités chimiques et de leurs excellentes propriétés magnétiques [1]. Leurs propriétés spécifiques en font des candidats prometteurs pour être utilisés dans de vastes applications comme les matériaux à aimants permanents [2], les supports magnétiques et les dispositifs de télécommunication, les capteurs de champ magnétique et les dispositifs à micro-ondes [3-5]. L'hexaferrite $MFe_{12}O_{19}$, (où M est Sr, Ba) a une structure hexagonale, décrite par un large compactage des ions O^{2-} et Sr^{2+} avec des ions Fe^{3+} à des positions interstitielles [6].

L'objectif de ces travaux est d'étudier les effets de la substitution des ions Ba par les ions Sr dans les propriétés électroniques et magnétiques des composés $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$. Par conséquent, trois échantillons avec $x = 0; 0,5$ et 1 ont été préparés par la méthode d'autocombustion décrite précédemment [7]. Les cycles d'aimantation par rapport au champ magnétique ($M(H)$) à 5 K ont été exploitées pour déterminer l'aimantation de saturation, l'aimantation résiduelle et les effets d'anisotropie pour tous les échantillons. De plus, un calcul DFT est exploité pour étudier les intégrales et d'échange magnétiques ainsi que les propriétés d'anisotropie des échantillons étudiés.

Nous avons aussi fait une étude par spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe afin de déterminer le comportement magnétique des hexaferrites en relation avec leur structure et l'occupation préférentielle des différents sites cristallographiques.

II. Rappel cristallographique

La figure V.1 illustre les diffractogrammes des rayons X pour tous les échantillons enregistrés à température ambiante. Tous les composés cristallisent dans le système hexagonal avec le groupe d'espace $P63/mmc$ (fiche JCPD n° 00- 051-1879).

Les hexaferrites de baryum de type M ont une structure cristalline formée par des molécules $BaFe_{12}O_{19}$ formant une séquence de spinelles et de blocs hexagonaux (SRS^*R^*), où $S = (Fe_6^{3+}O_8^{2-})$ est un bloc de spinelle et $R = (Ba^{2+}Fe_6^{3+}O_{11}^{2-})$ est le bloc hexagonal alors que S^* et R^* sont des blocs spinelles et hexagonaux obtenus à partir de blocs S et R, respectivement, par une rotation de 180° autour de l'axe c [8].

Trois sites octaédriques ($12k, 4f_2, 2a$), un site bipyramide trigonal ($2b$) et un tétraédrique ($4f_1$), sont occupés par les 24 ions Fe de cette structure (figure V.2a). Dans les sites $12k, 2a$ et $2b$, les spins Fe sont couplés ferromagnétiquement, tandis que dans les sites $4f_2$ et $4f_1$, ils sont couplés antiferromagnétiquement (figure V.2b).

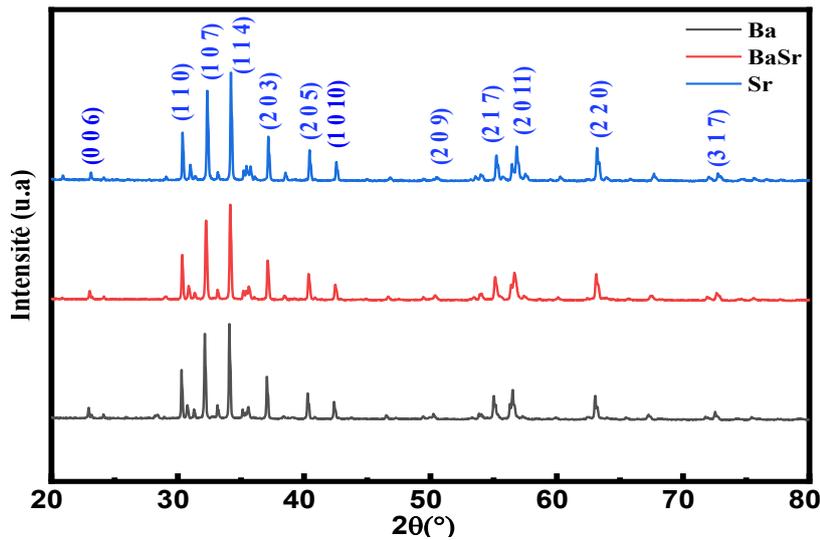


Figure V.1: Diffractogrammes des rayons X des composés $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x=0,0 ; 0,5$ et 1).

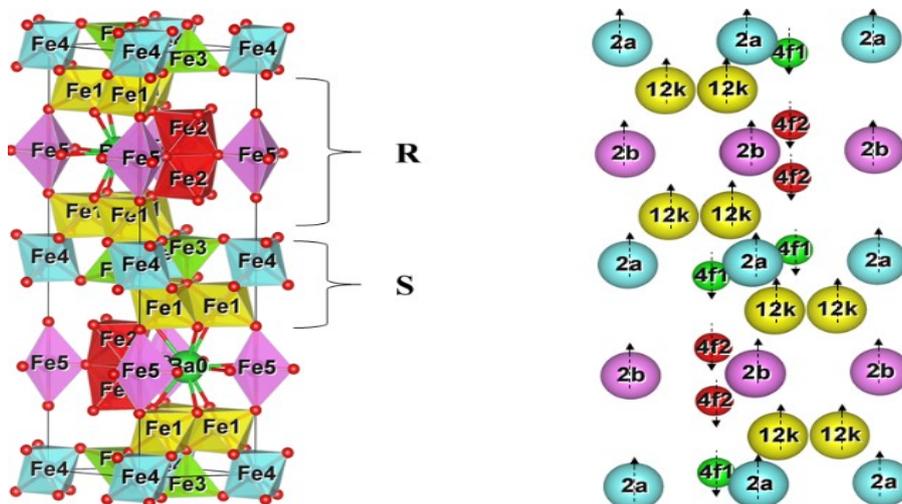


Figure V.2 : a) Structure cristalline de $BaFe_{12}O_{19}$, b) magnétique stable structure des matériaux hexaferrite de type M.

III. Calcul par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT

III.1. Détails du calcul

Afin de mieux comprendre l'origine des propriétés de l'hexaferrite $Ba_{1-x}Sr_xFeO_{19}$ ($x = 0,0, 0,5$ et 1), les calculs par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT ont été effectués en utilisant l'approximation du gradient généralisé polarisé par spin (SGGA + U -PBE) avec $U = 7$ eV [9-10]. Tous les calculs ont été affectés via la méthode hybride à plein potentiel L/APW+lo implémentée dans le package Wien2k [9]. Comme données de départ, nous avons utilisé les paramètres structuraux obtenus à l'aide de la méthode de l'affinement Rietveld de l'échantillon $BaFe_{12}O_{19}$ [11]. Nous avons choisi 500 points K dans la zone irréductible de Brillouin qui

correspondent à un maillage de grille de $11 \times 11 \times 2$. La convergence des cycles auto-cohérents (SCF) a été prise en compte lorsque la différence d'énergie et de charge entre eux était de 10^{-4} eV.

III.2. Résultat du calcul

A partir des données cristallographiques, nous avons fait les calculs par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT sur les composés $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ et $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Le total des états de densité électronique calculés (TDOS) prouve que les matériaux étudiés (figure V.3) présentent un comportement semi-conducteur avec une bande interdite $E_g = 2,2$ et $2,39$ eV pour $x = 0$ et 1 respectivement.

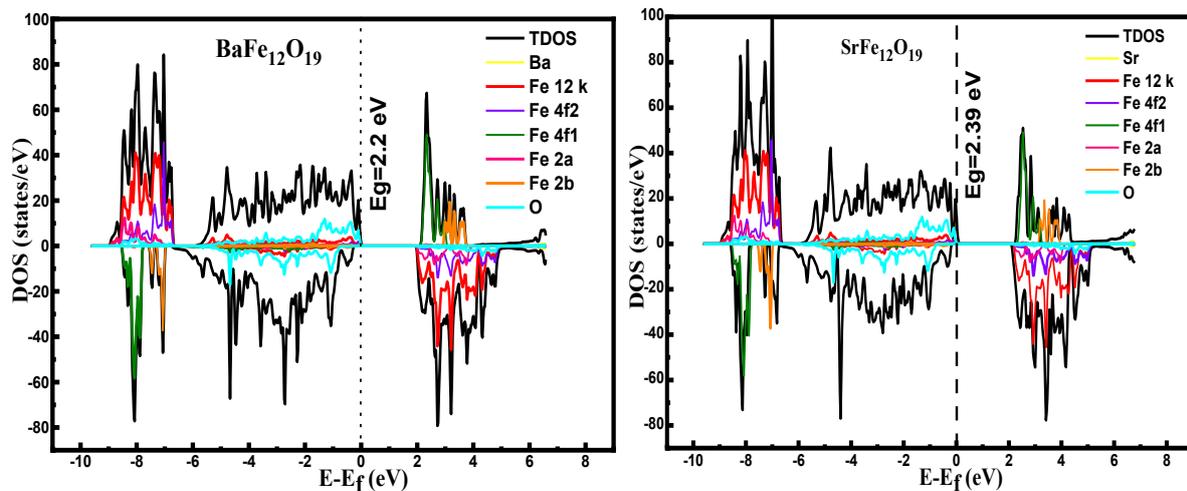


Figure V.3 : Densité d'état (DOS) total et partiel pour $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x=0$ et 1)

La Figure V.3 montre que, près de l'énergie des bandes de conduction et de valence, les états d'énergie des électrons sont composés d'orbitales Fe3p, 3d et O2p. L'hybridation élevée près de la bande interdite entre ces orbitales indique l'interaction covalente plus forte entre les atomes de fer et d'oxygène que celle entre les atomes de baryum/strontium et d'oxygène dans les composés hexaferrite [11]. L'absence de symétrie entre les états de densité de spin haut (up) et bas (down) dans les DOS Total et Fe indique le comportement magnétique de l'hexaferrite Ba/Sr $\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$.

À l'aide des calculs DFT, nous avons estimé le moment magnétique total ainsi que les moments des ions Fe et O des échantillons Ba/Sr $\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ (tableaux V.1 et 2), ainsi que l'aimantation de saturation. Nous avons constaté que l'aimantation de saturation est de $20,005$ et $20,020 \mu_B$ pour une molécule Ba/Sr $\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ce qui correspond à $100,5239$ et $105,3090 \text{ uem/g}$ pour $x=0$ et 1 , respectivement. Les valeurs obtenues sont proches de la valeur expérimentale [12].

Tableau V.1 : Moment magnétique calculé exprimé en (μ_B) pour l'hexaferrite $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x=0$ et 1).

	Fe _{12k}	Fe _{4f2}	Fe _{4f1}	Fe _{2a}	Fe _{2b}	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	O ₅
Ba	4,132	-4,122	-4,05	4,133	4,05	0,136	0,080	0,0085	0,026	0,051
Sr	4,128	-4,123	-4,049	4,141	4,047	0,136	0,069	0,018	0,027	0,069

En accord avec Amini et al. [14], pour $x = 1$, il est prouvé que les propriétés magnétiques sont améliorées grâce à des effets microstructuraux sur la composition. Pour mieux comprendre la cause de l'amélioration observée, nous avons utilisé le modèle de Heisenberg [8,13-14] pour évaluer l'interaction d'échange. Le moment et l'énergie des spins sont liés par l'interaction d'échange J de la paire de spins S_1 et S_2 comme suit :

$$E_{12} = J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

Seules les interactions des plus proches voisins des ions magnétiques Fe^{3+} ont été prises en compte pour les calculs des intégrales d'échange. Par conséquent, pour chaque échantillon, 9 calculs sont effectués pour évaluer 8 interactions d'échange entre sous-réseaux. La figure V.4 montre les valeurs des interactions d'échange entre les plus proches voisins des interactions des ions magnétiques Fe^{3+} pour les matériaux $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0$ et 1) qui indiquent une interaction antiferromagnétique [8]. Nos résultats montrent un bon accord avec d'autres travaux antérieurs [15-16].

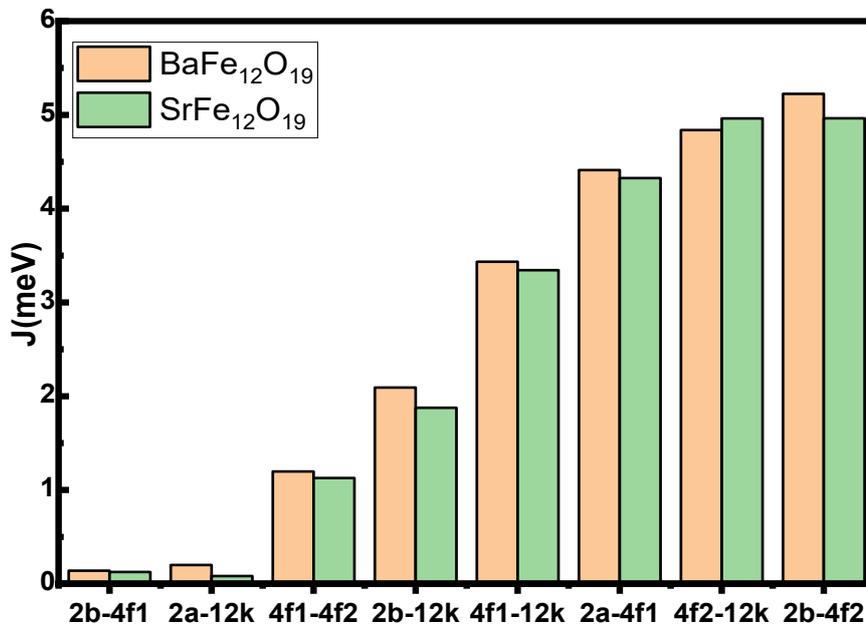


Figure V.4 : Intégrales d'échange entre sous-réseaux pour $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x=0$ et 1)

Pour comprendre l'effet du dopage par Sr sur l'anisotropie magnétique dans les échantillons $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0$ et 1), nous devons inclure l'effet de couplage spin-orbite (SOC) dans le calcul DFT + U. L'énergie d'anisotropie magnétocristalline E_{MCA} est définie par la relation suivante:

$$E_{MCA} = E_{(100)} - E_{(001)} \quad (V.1)$$

Où $E_{(001)}$ est l'énergie totale de la structure la plus stable dans le cas où l'axe de quantification de spin est l'axe magnétiquement facile et $E_{(100)}$ est l'énergie totale avec l'axe de quantification de spin est le plan magnétiquement dur [16-17]. Les énergies d'anisotropie magnétocristalline E_{MCA} calculées sont respectivement de 0,635 eV et 0,842 eV.

La constante d'anisotropie magnétique K dépend du volume de la maille unitaire, de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline et de l'angle entre deux orientations de l'axe de quantification de spin suivant la relation [17].

$$K = \frac{E_{MCA}}{V \sin^2 \theta} \quad (V.2)$$

Cependant, nous savons généralement que la coercivité du champ est proportionnelle à la constante d'anisotropie effective (K) [18]. Par conséquent, l'augmentation du champ de coercivité lorsque le taux de Sr augmente dans l'hexaferrite B: (V.3) est probablement liée à l'augmentation de la constante d'anisotropie magnétique qui est 200,407 et 214,348 kJ.m^{-3} respectivement pour $x = 0$ et 1 . De plus, le champ d'anisotropie H_a est lié à l'aimantation de saturation et à la constante d'anisotropie par l'expression suivante [19] :

$$H_a = \frac{2K}{M_s}$$

Nous avons constaté que l'augmentation de la constante d'anisotropie magnétique K conduit à une augmentation du champ d'anisotropie de 76556 Oe à 78760 Oe, pour $x = 0$ et 1 respectivement.

Tableau V.2 : Moment magnétique calculé pour une molécule, énergie d'anisotropie magnétocristalline (E_{MCA}), constante anisotrope (K), champ d'anisotropie (H_a) pour l'hexaferrite $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x=0$ et 1).

	$\mu_{fu}(\mu_B)$ DFT	$M_s(\text{uem/g})$ DFT	E_{MCA} (eV)	K (kJ.m^{-3})	$H_a(\text{kOe})$
Ba	20,005	100,5239	0,635	200,407	76,556
Sr	20,02	105,3090	0,842	214,348	78,760

IV. Etude magnétique

IV.1. Propriétés magnétiques à 300K

Les propriétés magnétiques ont été étudiées, tout d'abord, en mesurant l'aimantation (M) en fonction de la température (T) (Figure V.5).

La température de Curie ainsi que l'aimantation spontanée sont déterminées à l'aide de l'équation proposée par Aharon [11, 20-21].

$$M(T) = M_0 * \frac{\left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^\beta}{1 - \beta * \frac{T}{T_C} + A * \left(\frac{T}{T_C}\right)^{3/2} - C * \left(\frac{T}{T_C}\right)^{7/2}} \quad (\text{V.4})$$

Où M_0 est l'aimantation spontanée et β , A et C sont des paramètres du modèle. La figure 5 présente la variation de $M(T)$ ajustée par l'équation ci-dessus. Nous avons trouvé que T_C vaut 733 K, 736 K et 732 K pour $x = 0 ; 0,5$ et 1 respectivement. Par rapport au composé $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ non dopé, nous remarquons que l'insertion de l'ion Sr dans le site A entraîne une augmentation de l'aimantation de saturation M_0 . Ainsi, on peut voir que l'aimantation maximale de l'échantillon de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ est trois fois supérieure par rapport à celle de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ non dopé à 300 K (figure V.5). Cette amélioration pourrait être probablement liée à deux raisons en relation avec les résultats des propriétés structurales et morphologiques. Premièrement, l'insertion d'un cation de rayon plus petit dans le site A du composé $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, conduit à une distorsion structurale. En conséquence, une modification de la longueur de la liaison Fe - O ainsi que de l'angle de la liaison Fe - O - Fe se produit, affectant ainsi le mécanisme d'interaction d'échange qui peut améliorer l'aimantation. La deuxième raison de cette amélioration est principalement due aux diminutions de la couche magnétiquement morte formée par les grains causés par la réduction de la taille des particules lorsque le taux de Sr augmente [9].

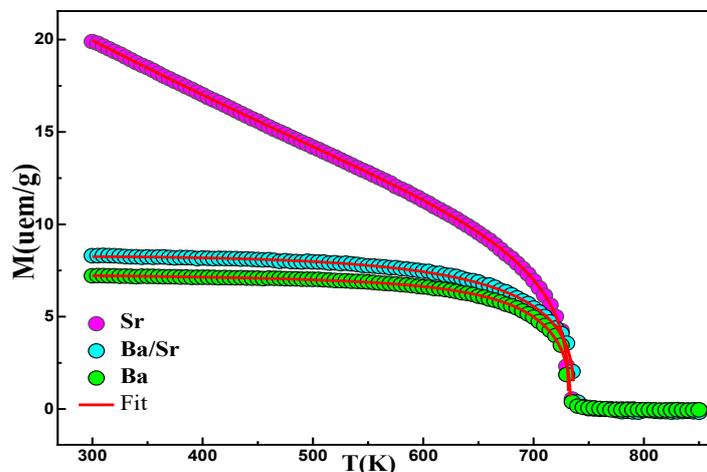


Figure V.5 : Variation de l'aimantation en fonction de la température de $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x=0, 0,5$ et 1).

La **figure V.6** affiche les cycles d'hystérésis pour l'hexaferrite $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0, 0,5$ et 1) mesurée à une température de **300 K** dans une plage de champ magnétique allant jusqu'à 4 T. Comme indiqué, l'aimantation atteint la saturation pour un champ magnétique relativement intense ($H=3$ T), ce qui indique le comportement ferrimagnétique (**FiM**) de l'hexaferrite de type M. En fait, un champ intense est nécessaire pour que les domaines de Weiss s'arrangent dans la direction du champ magnétique appliqué.

On remarque que l'aimantation augmente très fortement avec l'augmentation du champ magnétique puis la variation devient plus importante sans atteindre la saturation avec l'augmentation du champ. Ces comportements, précédemment observés par Amini et al. [9] et Omari et al. [1], suggèrent une forte domination de la partie ferrimagnétique (**FiM**) sur le paramagnétique (**PM**) aux basses températures, en raison de la substitution.

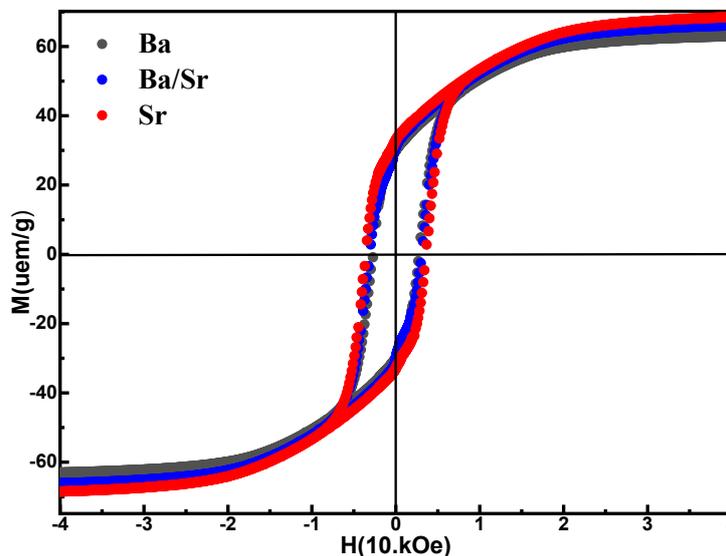


Figure V.6 : Cycles d'hystérésis pour les composés $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ mesurés à 300 K.

Afin de quantifier les paramètres magnétiques (aimantation à saturation M_s , coercivité intrinsèque H_c et aimantation rémanente M_r), nous avons ajusté les cycles d'hystérésis **M-H** en utilisant l'équation suivante [22-23] :

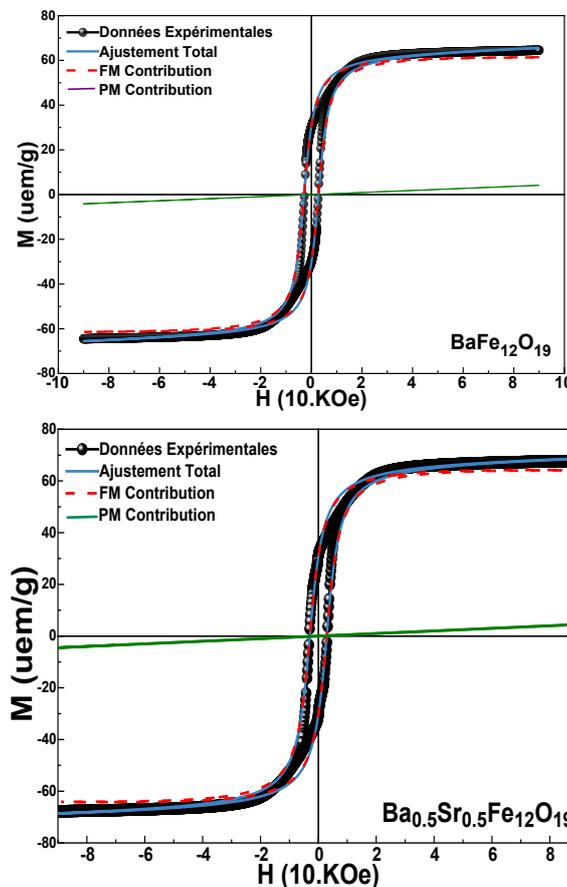
$$M(H) = 2 \frac{M_s}{\pi} \times \arctan \left\{ \left(\frac{H \pm H_c}{H_c} \right) \times \tan \left(\frac{\pi}{2} \times \frac{M_r}{M_s} \right) \right\} + \chi H \quad (\text{V.5})$$

Le premier terme quantifie les contributions ferromagnétiques (**FM**) tandis que le second représente les contributions paramagnétiques (contributions linéaires). La **figure V.7** montre les cycles d'hystérésis mesurés à **300 K** simulées avec l'équation précédente. Les paramètres magnétiques extraits du fit des cycles d'hystérésis sont résumés dans le **tableau V.3**.

Tableau V.3 : Paramètres magnétiques pour $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x=0, 0,5$ et 1) du fit des cycles d'hystérésis ; les chiffres entre parenthèses font référence à l'erreur estimée.

	Moment total	Contribution PM	Contribution FM			%		
			H_c (Oe)	M_{FM}^S (uem/g)	M_{FM}^R (uem/g)	M_R/M_S	FM	PM
	$\mu_{fn}(\mu_B)$	χ						
	300K	(0,05)	(20)	(0,5)	(0,2)	(0,05)		
BaFe ₁₂ O ₁₉	12,84	4,608	2784,2	63,64	30,547	0,48	93,67	6,33
Ba _{0,5} Sr _{0,5} Fe ₁₂ O ₁₉	13,36	4,991	3091,4	67,83	30,713	0,45	93,47	6,53
SrFe ₁₂ O ₁₉	13,63	5,0396	3582,1	69,18	33,829	0,49	93,68	6,32

En comparant avec d'autres études, il est clair que dans notre cas, les valeurs obtenues de M_r et H_c sont supérieures aux résultats rapportés précédemment [9]. On remarque que H_c passe de 2784,2 Oe (221,559 kA/m) à 3582,1 Oe (285,05 kA/m) pour $x=0$ et 1 respectivement. Par conséquent, tous les échantillons sont des matériaux magnétiques durs ($50 \text{ kA/m} < H_c < 1500 \text{ kA/m}$). Par conséquent, les matériaux étudiés sont des candidats prometteurs dans la fabrication des aimants permanents.



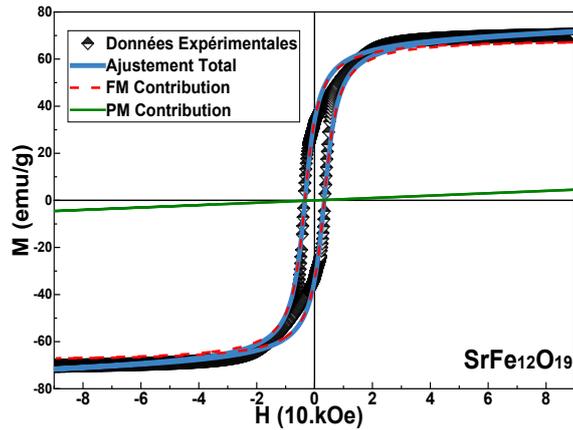


Figure V.7 : Cycles d'hystérésis de $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x=0; 0,5$ et 1) mesurés sous un champ magnétique appliqué jusqu'à 9 T ajusté par l'Eq.2.

Cependant, on sait généralement que les propriétés magnétiques sont fortement affectées par les paramètres d'anisotropie (constante (K_a) et champ d'anisotropie (H_a)) [17]. Par conséquent, l'ajustement des courbes d'aimantation M - H en utilisant la loi d'approche de la saturation (dans la région des champs élevés ($H \gg H_c$)), a permis d'estimer l'aimantation de saturation M_s et la constante d'anisotropie (K_a) [9, 24-25] :

$$M = M_s \times \left(1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} \right) + \chi H \quad (\text{V.6})$$

Où a est une constante liée à l'inhomogénéité, b est un facteur proportionnel à H^2 , et χ est la susceptibilité. Les paramètres obtenus à partir du fit de la figure 8 sont répertoriés dans le tableau V.4.

Tableau V.4 : Paramètres d'anisotropie des échantillons de $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x=0, 0,5$ et 1).

Les chiffres entre parenthèses font référence à l'erreur estimée.

Échantillons	M_s (2T) 300K (uem/g)	a (Oe)	$b \cdot 10^4$ (Oe ²)	$K_a \cdot 10^3$ (erg/cm ³) (0,05.10 ³)	χ	H_a (Oe) (10)
Ba	56,237	1870,456	77,1922	33,945	4,608	1207,227
Ba/Sr	58,08	1895,972	40,0709	71,196	4,991	2451,662
Sr	59,95	1940,019	97,1598	102,001	5,0396	3402,915

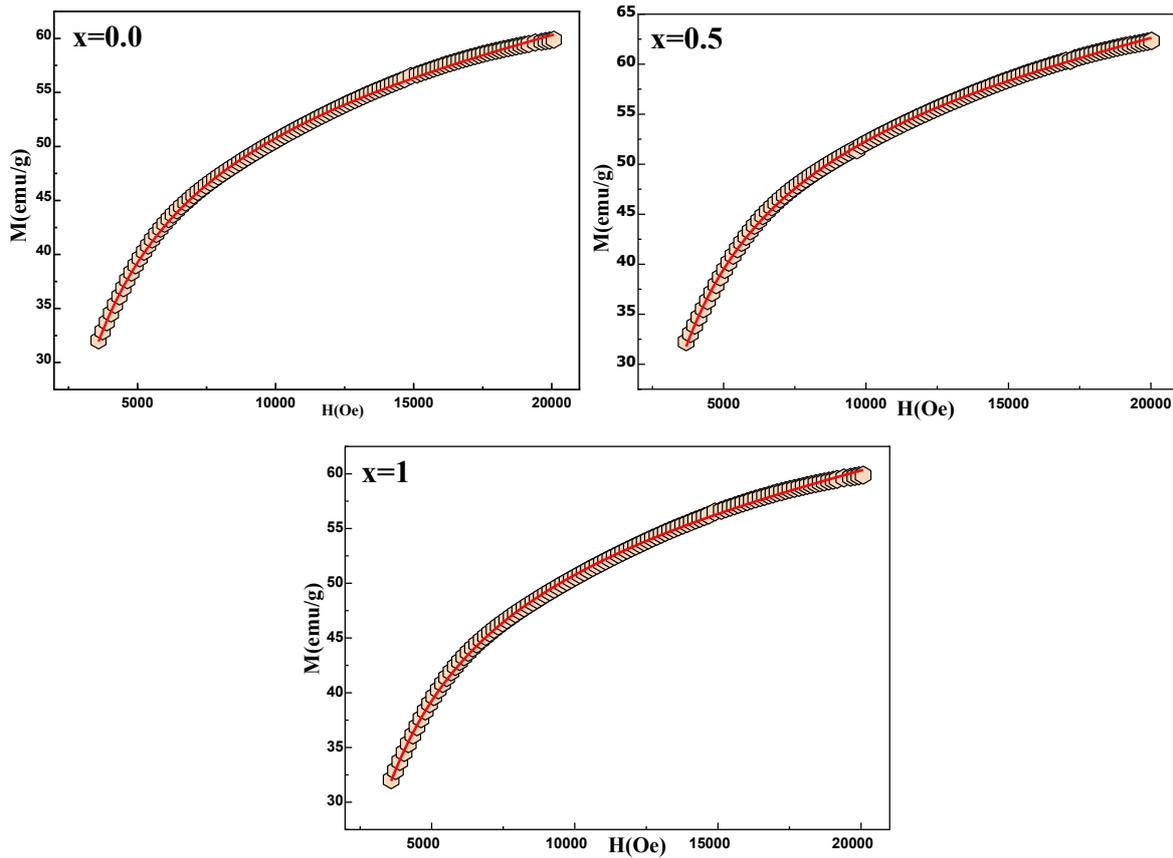


Figure V.8 : Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué en 300K

L'aimantation à saturation M_s (uem/g) et le poids moléculaire (M_w ; g/mol) sont utilisés pour calculer les moments magnétiques selon la relation suivante [9, 24-25].

$$\mu_{fu}(\mu_B) = \frac{M_s(\text{uem/g}) \times MW(\text{g/mol})}{\mu_B(\text{erg/G}) \times N_A(\text{mol}^{-1})} = \frac{M_s \times MW}{5585}$$

Où $\mu_B = 0,9274 \times 10^{-20}$ erg/g (magnéton de Bohr) et $N_A = 6,022 \times 10^{23}$ mol⁻¹ (nombre d'Avogadro).

Généralement, la taille des grains et le volume de maille élémentaire (V_{maille}) [9] influencent la variation de l'aimantation à saturation. En fait, M_s est directement lié au volume de la maille élémentaire par la relation suivante [26] :

$$M_s = \frac{Z \cdot \mu_{fu}}{V_{\text{maille}}} \quad (\text{V.6})$$

Où, Z est le nombre d'atomes dans la maille élémentaire, μ_{fu} le moment magnétique de l'unité de formule et V_{maille} est le volume de la maille.

Sur la base des rapports de paramètres structuraux dans nos travaux précédents [10], nous nous attendons à ce que la valeur de M_s augmente avec l'augmentation du taux de Sr, ce qui est en accord avec les courbes d'aimantation.

De plus, nous remarquons que la valeur M_r/M_s pour tous les échantillons (tableau V.3) est proche de 0.5 ce qui présente la valeur théorique pour les particules monodomaines orientées aléatoirement [9].

On remarque, à partir du tableau V.3, que la valeur la plus élevée du champ de coercivité H_c correspond à l'échantillon $SrFe_{12}O_{19}$ qui a la plus petite granulométrie. L'augmentation du H_c avec la diminution de la taille des particules est principalement liée à l'énergie d'anisotropie. En effet, lorsque le rapport surface/volume augmente dans les nanoparticules, l'énergie d'anisotropie de surface doit augmenter [9]. Par conséquent, les particules plus petites présentent une anisotropie de surface plus élevée.

L'augmentation du champ coercitif H_c dans la solution solide $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ peut être liée à l'augmentation de l'énergie nécessaire pour inverser l'aimantation des nanoparticules (énergie d'anisotropie $\Delta E = K_a \cdot V$ où V est le volume et K_a est la constante d'anisotropie des nanoparticules). L'anisotropie magnétique est affectée par différentes contributions dépendantes de la taille agissant comme sources de coercivité, d'où l'énergie d'anisotropie peut être écrite comme suit [25-26] :

$$K_{eff}V = E_{forme} + E_{surface} + E_{ME} + E_{MC} \quad (V.7)$$

où E_{forme} , $E_{surface}$, E_{ME} et E_{MC} sont respectivement les énergies d'anisotropie de forme, de surface, magnétoélastique et magnétocristalline.

L'énergie d'anisotropie magnéto-statique de forme est liée à la forme des particules, tandis que l'énergie d'anisotropie de surface provient de la rupture de symétrie à la surface. Lorsque la nanoparticule subit une contrainte externe, le volume à l'intérieur de la particule entreprend une relaxation provenant de l'énergie de l'anisotropie magnéto-élastique E_{ME} , tandis que le couplage du réseau cristallin à l'aimantation conduit à l'anisotropie magnétocristalline E_{MC} [10].

Par la suite la forme des nanoparticules ne change pas lors de la substitution du baryum par le strontium, l'énergie d'anisotropie de forme (E_{forme}) pourrait être négligée. Cette substitution de **Ba** par **Sr** conduit à la réduction des distances entre les atomes magnétiques et par conséquent le volume de la cellule élémentaire diminue et donc un couplage entre le réseau et les moments de spin devient plus fort à travers les électrons orbitaux. L'effet magnéto-élastique $E_{\mu_{fu}}$ peut augmenter car il résulte de l'interaction spin-orbite. L'énergie d'anisotropie magnétocristalline E_{MC} a été déterminée à partir de la constante d'anisotropie (K_a) (résumée dans le tableau V.4),

qui a été calculée à partir de l'aimantation à saturation (M_s) et du champ d'anisotropie (H_a) selon l'équation suivante [9, 27] :

(V.8)

$$K_a = M_s \sqrt{\frac{15b}{4}}$$

Où H_a donné par la relation suivante :

$$H_a = \frac{2K_a}{M_s} \quad (V.9)$$

Les valeurs de K_a répertoriées dans le **tableau V.4** confirment que $SrFe_{12}O_{19}$ a la plus forte anisotropie magnétocristalline.

Comme on peut le voir dans les **tableaux V.3** et **4**, les valeurs de champ coercitif les plus élevées correspondent à des échantillons avec des valeurs plus élevées de b ou K_a .

Une contribution plus importante dans nos échantillons provient de l'anisotropie de surface due à la brisure de symétrie à la surface. Le rapport surface/volume devient le terme dominant lorsqu'il atteint des valeurs élevées (cas des films minces ou des petites nanoparticules) [26]. Dans un système nanoparticulaire, K_a peut augmenter considérablement en raison de la réduction de la taille, souvent modélisée par un terme de surface ($E_{surface}$) proportionnel à $1/D$ (D est le diamètre moyen calculé à partir de l'image MEB, par exemple) [10, 27].

IV.2. Propriétés magnétiques à 5K

Les propriétés magnétiques de $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x=0, 0,5$ et 1) sont d'abord étudiées en analysant les cycles d'hystérésis pour un champ magnétique allant jusqu'à 4 T à une température de 5 K (**figure V.9**). Comme le montre la **figure V.9**, l'aimantation rémanente M_r , l'aimantation de saturation M_s et le champ correctif H_c augmentent avec l'augmentation du taux de Sr.

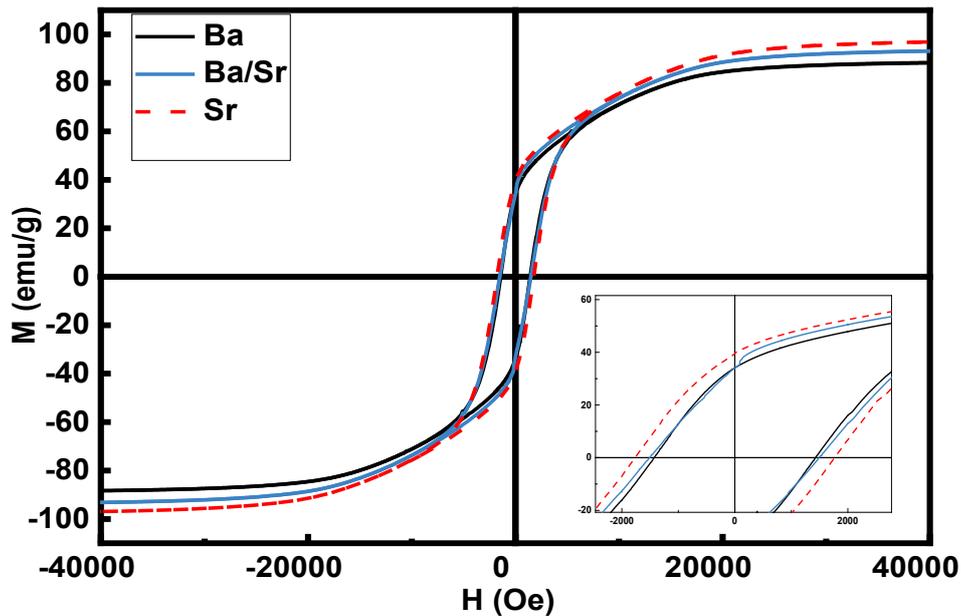


Figure V.9 : Cycles d'hystérésis pour $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x=0, 0,5$ et 1).

Comme indiqué, l'aimantation atteint la saturation pour un champ magnétique relativement intense ($H = 3$ T), ce qui indique le comportement FiM de l'hexaferrite de type M. En fait, un champ intense est nécessaire pour organiser les domaines de Weiss dans la direction du champ magnétique appliqué. Afin d'extraire les valeurs M_s , M_r et H_c et de mieux comprendre la contribution des domaines ferromagnétique et paramagnétique, un modèle théorique a été reproduit avec décrit par la relation suivante :

$$M(H) = \left[2 \frac{M_{FM}^S}{\pi} \operatorname{artan} \left(\left(\frac{H \mp H_c}{H_c} \right) \tan \left(\frac{\pi * r}{2} \right) \right) \right] + \chi H \quad (\text{V.10})$$

Où M_{FM}^S , H_c , r et χ sont l'aimantation de saturation pour la contribution ferromagnétique, le champ magnétique coercitif, le rapport M_r/M_s et la susceptibilité magnétique, respectivement. Le premier terme correspond à la contribution ferromagnétique, tandis que le second terme représente la contribution paramagnétique.

La figure V.10 montre les cycles d'hystérésis pour $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ajustés avec l'équation précédente. Tous les paramètres d'ajustement sont regroupés dans le tableau 5. Nous remarquons que H_c augmente de 1498,14 Oe (119,2182 kA/m) à 1891,55 Oe (150,3782 kA/m) pour $x=0$ et 1 respectivement. Par conséquent, tous les échantillons sont des matériaux magnétiques durs ($50 \text{ kA/m} < H_c < 1500 \text{ kA/m}$). Par conséquent, les composés étudiés sont des candidats prometteurs pour être utilisés dans la fabrication d'aimants permanents.

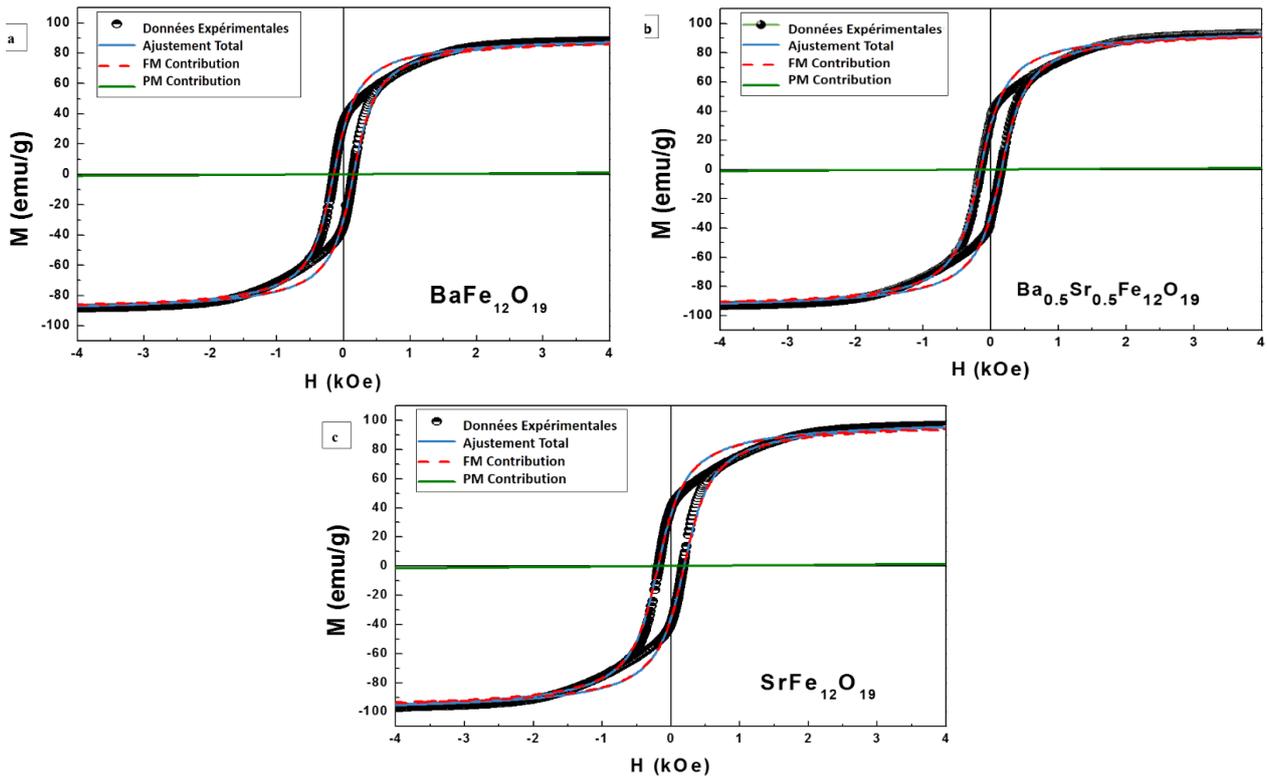


Figure V.10 : Cycles d'hystérésis à 5K de $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x=0, 0,5$ et 1) ajustés par l'équation 10.

Les moments magnétiques nets par unité formulaire à 5 K ont été calculés à partir des valeurs $\mu_{fu}(\mu_B)$ de M_s en utilisant la relation suivante :

$$\mu_{fu}(\mu_B) = \frac{M_s \times MW}{\mu_B \times N_A} = \frac{M_s \times MW}{5585} \quad (V.11)$$

Nous avons constaté qu'ils sont d'environ 18,59 ; 17,71 et 18,66 ; pour $x = 0,0$; $0,5$ et $0,1$ respectivement. Ces valeurs sont proches de $20 \mu_{fu}(\mu_B)_{B/u.f}$ attendues de la structure ferromagnétique de $MFe_{12}O_{19}$ (8 spins up, 4 spins down) dans le cas du niveau des spins de hauteur pour $Fe\uparrow\downarrow^{3+}$ ($S=5/2, L=0$) [1].

Tableau V.5 : Paramètres d'ajustement des cycles d'hystérésis

	Contribution de l'PM	FM Contribution			%		$\mu_{fn}(\mu_B)$
		$\chi (10^{-5})$	$H_c (Oe)$	$M_{FM}^S (uem/g)$	$M_{FM}^R (uem/g)$	FM	
BaFe₁₂O₁₉	3,638	1498,14	89,74	29,703	97,46	2,54	18,59
Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe₁₂O₁₉	2,78	1567,73	94,81	31,06	97,37	2,63	17,71
SrFe₁₂O₁₉	3,77	1891,55	98,32	35,784	96,62	3,38	18,66

V. Etude par spectrométrie Mössbauer

Comme mentionné précédemment, la structure cristalline de l'hexaferrite de type M a une cellule unitaire qui est la somme de deux unités moléculaires composées de 64 ions (32 par unité moléculaire). Chaque unité moléculaire a deux types de blocs qui sont hexagonaux, R, et cubiques, S, dans l'ordre de $SRS * R *$ (où les blocs S * et R * font une rotation de 180° autour de l'axe c). Au total de 64 ions, 38 sont des ions O^{2-} et 24 sont des ions Fe^{3+} occupant des positions interstitielles dans 5 sites cristallographiques différents et sont répartis comme suit. Trois sites octaédriques (12k, 4f1 et 2a), le site 4f1 avec un tétraèdre géométrique formé d'atomes d'oxygène et le site 2b avec une base bipyramidale formée de cinq atomes d'oxygène autour de l'ion Fe^{3+} [28]. Les 2 ions restants sur 64 peuvent être Ba^{2+} ou Sr^{2+} selon la composition [29]. Fe^{3+} est le principal ion ferromagnétique des hexaferrites de baryum et de strontium ; par conséquent, sa répartition sur les 5 sites cristallographiques influence le comportement magnétique global du matériau. 12 ions Fe^{3+} dans une unité moléculaire donnée sont distribués selon le modèle de Gortel, comme suit : 6- 12k, 1- 2a et 1- 2b (avec spin up), 2- 4f1 et 2- 4f2 (avec spin down), qui sont connectés à des interactions de super échange via les ions O^{2-} [30]. Par conséquent, 8 ions Fe^{3+} sont spin up et 4 sont spin down.

La spectroscopie ^{57}Fe Mössbauer est une technique importante pour obtenir des informations sur le comportement magnétique des hexaferrites en relation avec leur structure et l'occupation préférentielle des différents sites cristallographiques. Les ions Fe^{3+} sont des ions fondamentaux pour l'analyse Mössbauer.

Statistiquement, si les positions sont uniformément distribuées par les ions Fe^{3+} , l'occupation de ces sites est de 50 :17 :17 :8 :8, qui appartiennent respectivement aux sous-réseaux 12k, 4f1, 4f2, 2a et 2b [29]. Tout écart par rapport à ce rapport de surface peut être attribué à la substitution d'autres éléments sur ce site, ce qui peut se produire différemment avec différentes méthodes de synthèse, par exemple.

La magnétisation des hexaferrites est due aux ions Fe^{3+} aux sites 12k, 2a et 2b qui sont alignés avec le spin up, tandis que les ions Fe^{3+} aux sites 4f1 et 4f2 sont avec le spin down. L'aimantation nette est le résultat d'un excès de spin up des ions Fe^{3+} dans le cristal hexagonal [31].

Les spectres Mössbauer de $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0 ; 0,5$ et 1) sont illustrés à la [Figure V.11](#). Dans tous les spectres, la contribution Mössbauer de la phase de type M était ajustée avec 5 composants magnétiques qui correspondent aux 5 sites différents de la structure cristalline de type M. Les spectres ont également été ajustés avec une petite contribution d'hématite,

également présente dans les diffractogrammes des rayons-X. Les paramètres hyperfins ajustés sont présentés dans le [tableau V.6](#).

Les ions Fe^{3+} sur chaque site contribuent différemment aux propriétés magnétiques. Les paramètres hyperfins de Mössbauer tels que la séparation quadrupolaire (Δ), le déplacement isomérique (δ) et le champ magnétique hyperfin (B) fournissent des informations extrêmement utiles sur la nature des divers polyèdres d'oxygène dans la structure.

La procédure d'ajustement a été effectuée selon la procédure habituelle suivant la littérature, par ex. [32]. Le spectre correspondant à 12k a l'intensité la plus élevée (RA) et le site 2b, qui a une symétrie bipyramidale trigonale, est fortement déformé et devrait montrer de grandes valeurs de séparation quadrupolaire et une intensité relative plus faible. La grande séparation quadrupolaire du sous-réseau 2b permet de distinguer clairement le sextet correspondant des sous-réseaux restants. Le site tétragonal 4f2, situé dans le bloc spinelle de la cellule unitaire, devrait avoir le plus grand champ. Le champ magnétique hyperfin obtenu à partir de notre procédure d'ajustement est similaire à celui attribué au site 2a, mais le site 4f2 se distingue en raison de son intensité relative plus élevée.

Les déplacements isomériques (δ) sont de l'ordre de 0,25 à 0,44 mm/s pour les 5 sextets. Il est bien connu que dans la phase magnétiquement ordonnée, la valence de Fe doit être principalement distinguée par le déplacement isomérique (0,6 - 1,7 mm/s pour Fe^{2+} , 0,05 - 0,5 mm/s pour Fe^{3+} et -0,15 à 0,05 mm/s pour Fe^{4+}) [33]. Par conséquent, toutes les valeurs du déplacement isomérique correspondent à l'état de charge Fe^{3+} .

La variation du champ magnétique hyperfin, du déplacement isomérique et de la séparation quadrupolaire avec la composition x pour le $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0 ; 0,5$ et 1) est illustrée à la [figure V.12](#). Les valeurs de B varient légèrement avec la substitution de Sr, sauf pour $x = 1$ pour le site 2a. Dans ce cas, on voit que B a une forte diminution. L'aimantation de la phase de type M peut être estimée en calculant le champ hyperfin moyen $\langle B \rangle$ qui présente le moment magnétique. Ce champ moyen $\langle B \rangle$ est calculé en considérant que les moments magnétiques aux sites 12k, 2a et 2b sont parallèles, et ceux aux sites 4f1 et 4f2 sont antiparallèles comme suit :

$$\langle B \rangle = p_{12k} B(12k) + p_{2a} B(2a) + p_{2b} B(2b) - p_{4f1} B(4f1) - p_{4f2} B(4f2)$$

où p_i est le pourcentage d'aire relative de Mossbauer de la contribution du site "i" dont le champ hyperfin est $B(i)$ [33].

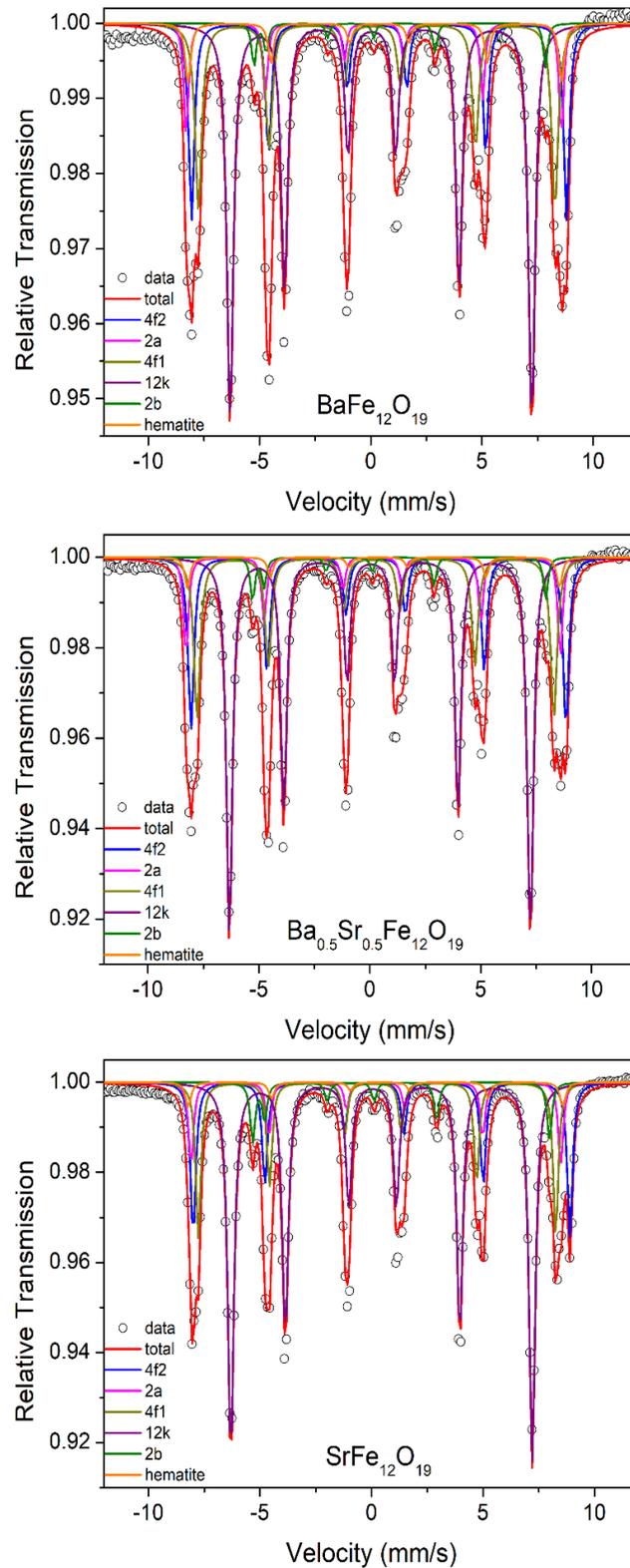


Figure V.11 : Spectres Mössbauer à température ambiante des échantillons $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0,5$ et 1)

Tableau V.6 : Paramètres Mössbauer obtenus le l'ajustement des spectres de la *Figure V.11*. Déplacement isomérique (δ), Séparation quadrupolaire (Δ), Champ magnétique hyperfin (B), largeur à demi-hauteur (W), aire relative (RA) et aire relative seulement de l'hexaferrite (RA^*).

Echantillon	Sites de Fe et spins	Blocks structural	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	B (T)	W (mm/s)	RA (%)	RA^* (%)
<i>BaFe₁₂O₁₉</i>	12k ↑	R-S	0,36(1)	0,42(1)	42,0(1)	0,35(1)	43,3(2)	46
	4f ₁ ↓	S	0,28(1)	0,20(1)	49,7(1)	0,36(1)	21,0(4)	22
	4f ₂ ↓	R	0,44(1)	0,09(1)	52,3(1)	0,30(1)	18,3(5)	20
	2a ↑	S	0,25(1)	-0,04(1)	52,3(1)	0,26(1)	8,7(6)	9
	2b ↑	R	0,31(1)	2,21(1)	40,7(1)	0,25(1)	3,1(1)	3
	Hematite			0,39(2)	-0,20(1)	52,1(1)	0,30(1)	5,6(1)
<i>Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe₁₂O₁₉</i>	12k ↑	R-S	0,36(1)	0,41(1)	42,1(1)	0,33(1)	44,6(1)	46
	4f ₁ ↓	S	0,28(1)	0,17(1)	49,9(1)	0,35(1)	20,2(3)	21
	4f ₂ ↓	R	0,44(1)	0,13(1)	52,4(1)	0,32(1)	19,4(5)	20
	2a ↑	S	0,25(1)	-0,06(1)	52,3(1)	0,25(1)	8,9(6)	9
	2b ↑	R	0,31(1)	2,26(1)	40,9(1)	0,26(1)	3,8(1)	4
	Hematite			0,38(1)	-0,21(1)	52,0(1)	0,28(1)	3,1(1)
<i>SrFe₁₂O₁₉</i>	12k ↑	R-S	0,36(1)	0,40(1)	41,9(1)	0,32(1)	48,0(1)	49
	4f ₁ ↓	S	0,27(1)	0,18(1)	49,7(1)	0,28(1)	17,1(1)	18
	4f ₂ ↓	R	0,40(1)	0,34(1)	52,4(1)	0,29(1)	17,6(2)	18
	2a ↑	S	0,31(1)	-0,01(1)	51,4(1)	0,28(1)	8,6(2)	9
	2b ↑	R	0,31(1)	2,26(1)	41,3(1)	0,28(1)	5,9(1)	6
	Hematite			0,39(1)	-0,20(1)	52,1(1)	0,29(1)	2,8(1)

Le champ hyperfin moyen $\langle B \rangle$ augmente avec la substitution de Ba^{2+} par Sr^{2+} . Les valeurs obtenues pour $\langle B \rangle$ sont 3,85; 4,75 et 8,77 T pour $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$, avec $x = 0; 0,5$ et 1, respectivement. Ces résultats sont en accord avec les résultats d'aimantation présentés au paragraphe IV.

Les valeurs du déplacement isomérique (δ) sont quasiment constantes pour les sites 12k, 2b et 4f₁. En général δ augmente avec la diminution de la constante de réseau, ce qui est le cas pour le site 2a. Les valeurs de déplacement des isomères diminuent en raison de l'augmentation de la densité électronique autour d'un site de fer. Ce comportement montre que la densité d'électrons s des noyaux de fer autour du site 4f₁, et spécialement autour du site 4f₂ diminue avec le remplacement par Sr. De plus, la diminution du déplacement isomérique démontre que la distance entre Fe et O diminue. Avec l'augmentation de la teneur en Sr, les valeurs de la séparation quadrupolaire (Δ) sont stables, sauf pour le site 4f₂ où Δ augmente pour $x = 1$, montrant une distorsion de ce site avec la substitution. En général, les moments magnétiques des ions Fe^{3+} restent alignés axialement.

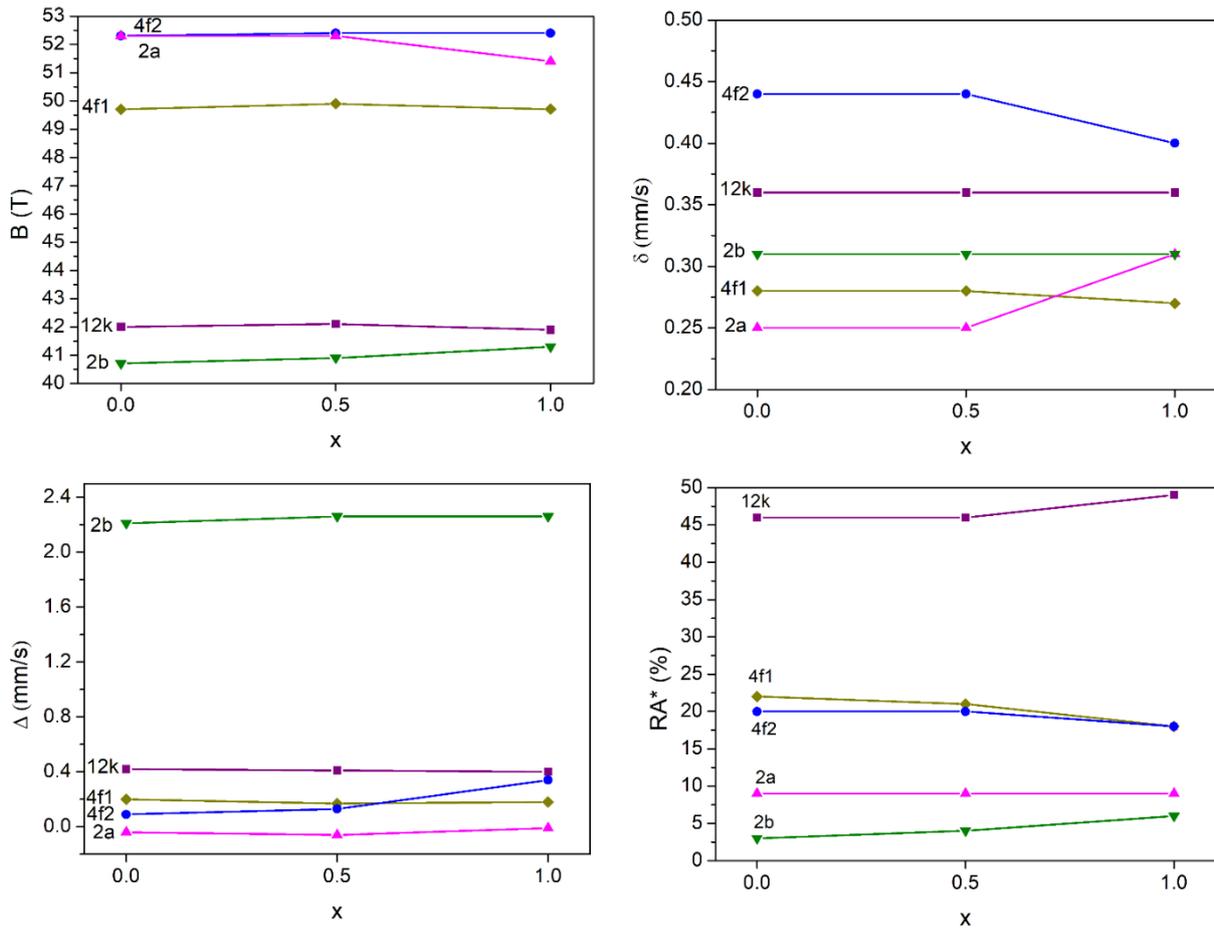


Figure V.12 : Variation du champ hyperfin (B), du déplacement isomérique (δ), de la séparation quadrupolaire (Δ) et de l'aire relative (RA^*) des ions Fe^{3+} dans les positions 12K, 4f1, 4f2, 2a et 2b, en fonction de x , pour les échantillons $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0; 0,5$ et 1).

Selon les aires relatives (RA^*), il y a quelques différences entre les populations relatives théoriques et celles obtenues. La différence est attribuée aux inégalités entre les facteurs de Lamb-Mössbauer pour différents sites [28] et aussi à des défauts d'empilement [34]. La figure V.12 montre que les aires des composantes 12k et 2b augmentent mais que 4f1 diminue avec le remplacement de Ba par Sr. Cela indique que le Sr occupe les sites 4f1. Par conséquent, le pourcentage d'ions Fe^{3+} est déplacé du site tétraédrique-4f1 principalement vers le site octaédrique -12k mais aussi vers le site bipyramidal -2b, avec la substitution par des ions Sr^{2+} .

Conclusion

En résumé, l'effet du dopage de $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ avec l'atome de Sr ($x=0, 0,5$ et 1) sur les propriétés magnétiques et diélectriques a été étudié dans cet article. Les diagrammes de diffraction des rayons X prouvent que tous les composés cristallisent dans la structure hexagonale avec le groupe d'espace $P63/mmc$. La mesure magnétique $M(T)$ montre que nos matériaux présentent une transition magnétique d'une phase ordonnée à une phase désordonnée à $T_c = 733$ K, 736 K et 732 K pour $x = 0, 0,5$ et 1 , respectivement. Les cycles d'hystérésis confirment le comportement FiM de tous les échantillons. La distorsion structurelle induite par l'insertion d'un cation de plus petit rayon dans le site A du composé $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ainsi que les diminutions de la couche magnétiquement morte formée dans les grains causés par la réduction de la taille des particules lorsque le taux de Sr augmente conduit à une amélioration de l'aimantation de la saturation. L'ajustement des cycles d'hystérésis montre que l'aimantation à saturation, l'aimantation rémanente et le champ de coercitif augmentent avec l'augmentation du taux Sr. De plus, les valeurs de champ coercitif indiquent que tous les échantillons sont durs, ce qui les rend prometteurs pour être utilisés dans la fabrication d'aimants permanents. L'origine de l'augmentation du champ coercitif est vérifiée à l'aide du calcul DFT qui est lié à l'augmentation de la constante d'anisotropie. En outre, l'intégrale d'interaction d'échange de $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0$ et 1) est examinée. Le TDOS calculé par DFT prouve le comportement semi-conducteur des matériaux étudiés.

Les études de Mössbauer sur les poudres $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0 ; 0,5$ et 1) permettent d'étudier l'effet de la substitution des ions Ba^{2+} par les ions Sr^{2+} sur les cinq sous-réseaux importants. Il a été observé que les ions Fe^{3+} passent du site tétraédrique 4f1 principalement au site octaédrique 12k, mais aussi au site 2b, avec la substitution Sr^{2+} , de sorte que les ions Sr^{2+} occupent le site 4f1.

Comme également observé avec les mesures magnétiques, on a vu que le champ hyperfin magnétique moyen $\langle B \rangle$ augmente avec la substitution de Ba^{2+} par Sr^{2+} .

Références

- [1] L.H. Omari, A. Lekdadri, H. Lassri et al, Effect of low amount Mn doping on structural and magnetic properties of SrFe₁₂O₁₉: Effective magnetic anisotropy study by Stoner - Wohlfarth model, *Materials Today Communications*, 27 (2021) 102257.
- [2] H. Tahanian, M. Aliahmadi, J. Faiz, *Materials Science, IEEE Transactions on Magnetism*, (2020)
- [3] A. R. Makhdoom, F. Ahmed et al, Tuning magnetic properties in the Ce–Al Co-substituted M-type BaSr (6:4) hexaferrites, 33(2022)7266–7274.
- [4] C. R. Foschini, R. Tararam, A. Z. Simões , Rietveld analysis of CaCu₃Ti₄O₁₂ thin films obtained by RF-sputtering, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27 (2016) 2175–2182.
- [5] J. Qiu, Q. Zhang, M. Gu et H. Shen, Effect of aluminum substitution on microwave absorption properties of barium hexaferrite, *Journal of Applied Physics*, 98 (2005) 103905.
- [6] V.G. Harris, A. Geiler, Y. Chen et al, Recent advances in processing and applications of microwave ferrites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321 (2009) 2035-2047.
- [7] Y. Marouani, J. Massoudi et al, Electrical conductivity and dielectric properties of Sr doped M-type barium hexaferrite BaFe₁₂O₁₉, *Journal of Royal Society of Chemistry*, 11 (2021) 1531-1542.
- [8] X. Dong, X. Zuo, Y. Wang et al, Ab initio study on exchange integrals and magnetic anisotropy change of BaFe_{12-x}Sc_xO₁₉ (x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2), *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 513 (2020) 167073.
- [9] P. Blaha, K. Schwarz et al, WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids, *The Journal of Chemical Physics*, 152 (2020) 074101.
- [10] A. Mabrouki, T. Mnasri, A. Bougoffa et al, Experimental study and DFT calculation of the oxygen deficiency effects on structural, magnetic and optical properties of La_{0.8□0.2}MnO_{3-δ} (δ = 0, 0.1 and 0.2) compounds, *Journal of Alloys and Compounds*, 860 (2021) 157922.
- [11] V.V. Atuchin, D.A. Vinnik, T.A. Gavrilova, Flux Crystal Growth and the Electronic Structure of BaFe₁₂O₁₉ Hexaferrite, *The Journal of Physical Chemistry C*, 120 (2016) 5114–5123.

- [12] M. Amini, A. Gholizadeh, Shape control and associated magnetic and dielectric properties of $MFe_{12}O_{19}$ ($M = Ba, Pb, Sr$) hexaferrites, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 147 (2020) 109660.
- [13] M.F. Din, Ishtiaq, Influence of Cd substitution on structural, electrical and magnetic properties of M-type barium hexaferrites co-precipitated nanomaterials, *Journal of Alloys and Compounds*, 584 (2014) 646-651.
- [14] W. Chuanjian, Y. Zhong, S.Ke et al, Calculation of exchange integrals and Curie temperature for La-substituted barium hexaferrites, *Journal of Scientific Reports*, 6 (2006) 36200.
- [15] B.H. Bhat & B. Want , Magnetic, dielectric and complex impedance properties of lanthanum and magnesium substituted strontium hexaferrite, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27 (2016) 12582–12590.
- [16] V. Dixit, S.G. Kim, J. Park, et Y. KiHong, Effect of ionic substitutions on the magnetic properties of strontium hexaferrite: A first principles study, *AIP ADVANCES*, 7 (2017) 115209.
- [17] C. Tejera-Centeno, S. Gallego, An ab initio study of the magnetic properties of strontium hexaferrite, J.I. Cerdá, *Scientific Reports*, 11 (2021) 1964.
- [18] M.A. Almessiere, Y. Slimani, N.A. Tashkandi et al, *Journal of Ceramics International*, 45 (2019) 21051-22444.
- [19] P. Behera, S. Ravi, Effect of Ni doping on structural, magnetic and dielectric properties of M-type barium hexaferrite, *Solid State Sci.* 89 (2019) 139-149.
- [20] P. Behera & S. Ravi ,Influence of Ti-Substitution on Structural, Magnetic and Dielectric Properties of M-Type Barium Hexaferrite, *Journal of Electronic Materials*, 48 (2019) 5062–5074
- [21] C. Henchiri, T. Mnasri, Structural study and large magnetocaloric entropy change at room temperature of $La_{1-xx}MnO_3$ compounds, *RSC Adv.*, 10 (2020) 8352.
- [22] S. V. Trukhanova, A. V. Trukhanov , Coexistence of spontaneous polarization and magnetization in substituted M-type hexaferrites $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ ($x \leq 1.2$) at room temperature, 103 (2016) 106–112.
- [23] MG Vakhitov, DS Klygach, DA Vinnik, VE Zhivulin, NS Knyazev et al, Microwave properties of aluminum-substituted barium hexaferrite $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ ceramics in the frequency range of 32–50 GHz, *Journal of Alloys and Compounds*, 816 (2020) 152682.

- [24] Hojat Khedri & Ahmad Gholizadeh, Experimental comparison of structural, magnetic and elastic properties of $M_{0.3}Cu_{0.2}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ (M = Cu, Mn, Fe, Co, Ni, Mg) nanoparticles, *Applied Physics A*, 125 (2019) 709.
- [25] S. Mahmoudi, A. Gholizadeh, Effect of non-magnetic ions substitution on the structure and magnetic properties of $Y_{3-x}Sr_xFe_{5-x}Zr_xO_{12}$ nanoparticles, 456 (2018) 46-55.
- [26] S. Oyarzún, A. Tamion, F. Tournus, et al, Size effects in the magnetic anisotropy of embedded cobalt nanoparticles: from shape to surface, *Journal of Scientific Reports*, 5 (2015) 14749.
- [27] P. Behera, S. Ravi et al, Effect of Ni doping on structural, magnetic and dielectric properties of M-type barium hexaferrite, *Journal of Solid State Sciences*, 89 (2019) 139-149.
- [28] W.M.S. Silva, N.S. Ferreira, J.M. Soares, Investigation of structural and magnetic properties of nanocrystalline Mn-doped $SrFe_{12}O_{19}$ prepared by proteic sol-gel process, *Journal of Magnetism Magn Materials*, 395 (2015) 263-270.
- [29] Y Slimani, A Baykal, M Amir et al, Substitution effect of Cr^{3+} on hyperfine interactions, magnetic and optical properties of Sr-hexaferrites, 44 (2018) 15995-16004.
- [30] H.K. Choudhary, R. Kumar, A.V. Anupama, B. Sahoo, Effect of annealing temperature on the structural and magnetic properties of Ba-Pb-hexaferrite powders synthesized by sol-gel auto-combustion method, *Ceramics Int*, 44 (2018) 8877-8889.
- [31] S. Castro a, M. Gayoso, Synthesis and characterization of small $BaFe_{12}O_{19}$ particles, 140 (1995) 2097-2098
- [32] A. Baykal, S. Yokus, S. Guner et al, Magneto-optical properties and Mössbauer Investigation of $BaxSryPbzFe_{12}O_{19}$ Hexaferrites, *Journal of Ceramics International*, 43 (2017) 3475-3482.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, une série des ferrites hexagonales $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0,0 ; 0,5$ et $1,0$) a été préparée par la méthode d'auto-combustion. La Diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman et la microscopie électronique à balayage MEB et à transmission MET ont été utilisées pour les études structurale et morphologiques. L'analyse des diffractogrammes, obtenus par diffraction des rayons X, montre que les matériaux élaborés s'indexent bien dans la structure hexagonale de la magnetoplumbite (type M) de groupe d'espace $P6_3/mmc$, à l'exception d'une très petite quantité de Fe_2O_3 . Les résultats Raman ont montré que l'intensité de la bande de résonance reste inchangée dans $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ par rapport au composé non dopé ($x = 0$) indiquant que la polarisabilité n'a pas changé pendant les vibrations. Les tailles de particules, observées par MET, sont réduites de 228 nm à 176 nm avec le dopage au strontium. Les mesures de la conductance électrique montrent que tous les échantillons présentent des comportements de type semi-conducteur. Le modèle de Maxwell-Wagner explique pourquoi la conductivité électrique alternative des échantillons dopés au Sr est plus faible par rapport à l'échantillon non dopé. Les effets de la température, de la fréquence et de la substitution du strontium affectent de manière significative les propriétés de transport. Le mécanisme de conduction dans les composés $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ a été déterminé en analysant la dépendance à la température du paramètre « s ». Le processus de conduction pour l'échantillon $BaFe_{12}O_{19}$ est dominé par le modèle de saut de barrière corrélé (CBH); tandis que le modèle sans chevauchement par effet tunnel de petits polarons (NSPT) domine le processus de conduction pour l'échantillon de $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{12}O_{19}$. Pour $SrFe_{12}O_{19}$ la conduction est dominée par le modèle NSPT à des températures inférieures à 240 K et par le modèle CBH au-dessus de 240 K.

La variation de la constante diélectrique en fonction de la température et de la fréquence a confirmé les contributions des différents mécanismes de polarisation. En particulier, les valeurs élevées de ϵ' aux basses fréquences et aux hautes températures sont principalement liées à la présence de différentes barrières Schottky, alors que les faibles valeurs de la constante diélectrique ϵ' aux hautes fréquences sont principalement liées à des effets intrinsèques. Les valeurs élevées de la constante diélectrique ($\epsilon' > 10^4$) à basse fréquence et les faibles pertes des composés $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ suggèrent fortement que ces matériaux peuvent être de bons candidats pour des applications dans le domaine des radiofréquences et le stockage de l'énergie.

Les cycles d'hystérésis confirment le comportement FiM de tous les échantillons. La distorsion structurale induite par l'insertion d'un cation de plus petit rayon dans le site A du composé $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ainsi que les diminutions de la couche magnétiquement morte formée dans les grains causés par la réduction de la taille des particules lorsque le taux de Sr augmente conduit à une amélioration de l'aimantation de la saturation. L'ajustement des cycles d'hystérésis montre que l'aimantation à saturation, l'aimantation rémanente et le champ de coercitif augmentent avec l'augmentation du taux Sr. De plus, les valeurs de champ coercitif indiquent que tous les échantillons sont durs, ce qui les rend prometteurs pour être utilisés dans la fabrication d'aimants permanents. L'origine de l'augmentation du champ coercitif est vérifiée à l'aide du calcul DFT qui est lié à l'augmentation de la constante d'anisotropie. En outre, l'intégrale d'interaction d'échange de $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0$ et 1) est examinée. Le TDOS calculé par DFT prouve le comportement semi-conducteur des matériaux étudiés. Les spectres Mössbauer des composés $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x=0, 0,5$ et 1) à la température ambiante indiquent que l'ordre magnétique n'est pas uniforme, ce qui peut être dû à la formation de nano-domaines. Les valeurs des déplacements isomériques (IS environ $0,35$ mm/s) correspondent aux ions Fe^{3+} dans l'état haut spin en coordination octaédrique de l'oxygène. Le champ magnétique hyperfin à température ambiante reste presque constant avec l'augmentation du taux d'insertion de strontium Sr.

RECOMMANDATIONS FUTURES

Dans cette étude, certains aspects ont été nécessaires pour une investigation plus approfondie.

- Les cycles M-H peuvent être réalisées à partir de la température de l'hélium liquide jusqu'à 800°C afin de déterminer la température de Curie du matériau et d'étudier l'effet magnétocalorique.
- Des études d'absorption micro-ondes des échantillons peuvent être effectuées à haute fréquence (de 0,5 à 20 GHz).
- La mesure du pouvoir thermoélectrique peut être étudiée pour connaître la mobilité des porteurs de charge.
- Les mesures de capteurs de gaz peuvent également être effectuées.