

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI, TIZI-OUZOU
Faculté des sciences
Département de Physique



Thèse de Doctorat

Spécialité : Physique
Option : Physique des matériaux

Présentée par

OURAMDANE OULD FELLA

Thème

**PROPRIETES STRUCTURALES ET MAGNETIQUES DE NANOPARTICULES ET
NANOSTRUCTURES DE FERRITES DE ZINC: $ZnFe_2O_4$.**

Devant le jury d'examen composé de :

Mr Omar Lamrous	Professeur	UMMTO	Président
Mr Mokrane Tamine	Professeur	UMMTO	Rapporteur
Mr Nirina Randrianantoandro	Professeur	Université du Maine-France	Co- Rapporteur
Mr Abderrahim Guittoum	Maître de Recherche/HDR	CRNA/Alger	Examineur
Mr Amara Otmani	Professeur	U-SKIKDA	Examineur
Mr Mourad Zemirli	Professeur	UMMTO	Examineur
Mr Djamel Bradai	Professeur	USTHB	Invité

Soutenue le 07 septembre 2013.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué à l'Institut des Molécules et Matériaux de l'Université du Maine (France) sous la direction conjointe des Professeurs M. TAMINE et N. RANDRIANANTOANDRO. Je tiens à remercier très vivement Monsieur M. TAMINE, Professeur à l'Université de Tizi-Ouzou de m'avoir accueilli au sein du Laboratoire de Physique et Chimie quantique (Université de Tizi-Ouzou) pour toute l'aide et l'assistance (scientifique et morale) que j'ai pu trouver en sa personne à l'effet de mener à bon port un aussi colossal travail de recherche et aussi pour toute sa disponibilité et la confiance qu'il a su magistralement placer en moi durant toute la durée de cette thèse.

J'adresse ma profonde reconnaissance à Monsieur O. LAMROUS, Professeur à l'Université de Tizi-Ouzou qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Que Messieurs M. ZEMIRLI, Professeur à l'Université de Tizi-Ouzou, A. OTMANI, Professeur à l'Université de Skikda, D. BRADAI, Professeur à l'Université de Bab Ezzouar et A. GUITTOUM, Maître de recherches au CNR Alger soient remerciés d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie également les membres du Laboratoire (LPCQ) pour leur gentillesse et leur bonne humeur, je leur témoigne ma sympathie.

Mes remerciements vont également à tous ceux qui ont partagé le bureau avec moi (M. Grafoute, N. Jean) au Mans, (Lila, Zahia, Faouzi, Samy, Mustapha, Lamia, Fazia, Djidji, Chafika, Lila, Karima, Naima, Fatiha, Yamina, Rachid) au LPCQ pour leur amitié et leur bonne humeur.

Je remercie également mes collègues de Vibrations et Ondes (Salem, Mourad, Smail, Farida, Khendriche, Nacer, Lilia,...) pour leur soutien amical.

Je tiens à remercier mes amis du Mans « A. Airoudj, M. Baouali, K. Hammadache, Amdjahed, M. Majour...) pour leur amitié et leur soutien dans les moments difficiles.

Je tiens à remercier ma grand-mère et tous les membres de ma famille qui m'ont toujours soutenu dans les moments difficiles et ont en confiance en moi depuis toujours.

Enfin, mes remerciements vont à ceux qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de cette œuvre.

Sommaire

Introduction générale	8
------------------------------------	---

Chapitre I : Quelques aspects physico-chimiques sur les ferrites et nanoferrites spinelles : Structure et propriétés magnétiques.

Introduction.....	14
I-1 : Composition et structure cristalline des spinelles.....	14
I-1-1 : Description de la structure.....	14
I-1-2 : Position des différents atomes.....	16
I-2 : les différents types spinelles.....	17
I-2-1 : Spinnelle directe.....	17
I-2-2 : Spinnelle inverse.....	17
I-2-3 : Les spinelles mixtes.....	18
I-3 : Propriétés électromagnétiques des ferrites spinelles.....	19
I-3-1: Moment à saturation des ferrites spinelles.....	19
I-3-2: Température de Curie.....	20
I-3-3: Les différents couplages magnétiques dans une structure spinelle.....	21
I-3-4: Effet de la dilution magnétique.....	21
I-3-5: Le ferrimagnétisme dans la structure spinelle.....	23
I-4: Rôle des paramètres physico-chimiques sur les propriétés magnétiques des ferrites spinelles.....	24
I-4-1 : Inversion cationique.....	24
I-4-2: Type de cation.....	26
I-4-3: Les ferrites mixtes de zinc ($M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ - ($0 < x < 1$)).....	27
I-5: Généralités sur le magnétisme des nanoparticules de ferrites.....	27
I-6: Propriétés magnétiques des particules monodomaines.....	28
I-7: Apport de la spectroscopie Mössbauer sous champ magnétique à l'étude des ferrites spinelles.....	30

Chapitre II : Elaboration de nanoparticules et poudres nanostructurées.

Mécanosynthèse, paramètres et conditions du broyage mécanique.

II-1 :	
Introduction.....	41
II-2 : Mode de préparation des poudres nanostructurées.....	41
II-3 : Mécanisme de broyage d'alliages et de composés.....	43
II-4 : Description du broyeur planétaire P7.....	44
II-5 : Nature des équipements de broyage, atmosphère, vitesse.....	46

Chapitre III : Analyse structurale et microstructurale.

III-1 : Introduction.....	50
III-2: Paramètres d'influence du profil de diffraction.....	51
III-2-1 : Effet de taille.....	51
III-2-2 :Effet de microcontraintes (distorsion).....	52
III-3 : Méthodes d'analyse du profil de raie.....	52
III-4 : Choix de la méthode et du programme.....	55
III-4-1: Acquisition des données.....	55
III-5 : Microstructure des poudres broyées et des nanoparticules.....	56
III-6 : Procédure d'affinement des différents diffractogrammes.....	58
III-6-1 : Affinement par la franklinite.....	58
III-6-2 : Ajustement par deux phases (spinelle directe et spinelle inverse).....	64
III-6-3: Affinement par inversion cationique.....	68
III-7 : Comparaison entres les différents modèles.....	74
III- 8 : Existence des joints de grains.....	75
III- 9 : Diffractogrammes du $ZnFe_2O_4$ broyé à basse énergie.....	76
III-10 : Analyse par microscopie électronique en transmission.....	79
III-10-1: Nanoparticules (sol-gel).....	79
III-10-2 : Nanoparticules de $ZnFe_2O_4$ élaborées par lyophilisation et recuites à 400°C pendant 2heures.....	80
III-10-3 : Nanoparticules de $ZnFe_2O_4$ enrobées dans la silice (SiO_2).....	81
III-10-4 : Poudres nanostructurées.....	82
III-11 : Conclusion.....	84
Annexe.....	87

Chapitre IV : Approche Mössbauer.

IV-1: Introduction.....	93
IV-2: Généralités sur la spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe	94
IV-3: Approche Mössbauer des nanoparticules et poudres broyées.....	98
IV-4: Partie expérimentale.....	99
IV-5: Etudes des spectres Mössbauer à T=300K.....	99
IV-6: Spectre Mössbauer à T=77K.....	104
IV-7: Spectre à basse température T=4.2K.....	108
IV-8: Evolutions du champ hyperfin moyen en fonction du temps de broyage et de la taille des grains pour différentes températures.....	112
IV-9: Spectres Mössbauer en fonction de la température.....	115
IV-10: Spectres Mössbauer du $ZnFe_2O_4$ broyé à basse énergie.....	117
IV-11: Conclusion.....	120

Chapitre V : Spectrométrie Mössbauer en présence d'un champ magnétique.

V-1: Introduction.....	124
------------------------	-----

V-2: Procédure expérimentale et nature des spectres Mössbauer obtenus sous champ magnétique.....	126
V-3: Conditions et procédure d'ajustement approprié des spectres Mössbauer obtenus avec l'application d'un champ magnétique.....	128
V-4: Illustration de la procédure d'ajustement du spectre de $ZnFe_2O_4$ broyé 48h.....	129
V-4-1: Ajustement du spectre sous champ magnétique ($B=8T$, $T=10K$) par une distribution de champ unique.....	129
V-4-2: Ajustement par deux distributions de champs effectifs.....	130
V-4-2-1: Angle commun pour chaque site.....	130
V-4-2-2: Une distribution de champs effectifs corrélée à une distribution d'angle	131
V-5: Généralisation.....	135
V-6: Ajustement des spectres Mössbauer pour les nanoparticules.....	137
V-6-1: Cas des nanoparticules sol-gel.....	138
V-6-2: Cas des nanoparticules lyophilisées.....	138
V-6-3: Cas des nanoparticules enrobées dans la silice.....	138
V-7: Discussion et interprétation des résultats.....	142
V-8: Comparaison avec les résultats obtenus sur $ZnFe_2O_4$ broyé ($t=48h$, $I=4$).....	148
V-9: Conclusion.....	149

Chapitre VI : Mesures magnétiques.

VI-1: Introduction.....	153
VI-2: Mesures expérimentales.....	154
VI-3-1: Mesures de $M_{FC}(T)$ et $M_{ZFC}(T)$	155
VI-3-2: Mesures magnétiques à hautes températures.....	159
VI-3-3: Discussion des résultats (FC, ZFC, mesures magnétiques hautes températures)	161
VI-4-1: Mesures de cycles d'hystérésis (Champ coercitif, aimantation rémanente et à saturation).....	165
VI-4-2: Analyse du champ coercitif, de l'aimantation rémanente et à saturation.....	168
VI-5: Conclusion.....	176
Conclusion générale et perspectives.....	181

Introduction générale

Introduction générale.

Depuis les années cinquante, les matériaux magnétiques sous forme de « massifs » (3 dimensions) puis de couches minces voire multicouches (deux dimensions) et plus récemment de fils (une dimension), et de nanoparticules (zéro dimension) ont fait l'objet d'un intérêt croissant de la part des chercheurs en raison de l'observation de nouveaux phénomènes physiques liés à la réduction de dimensionnalité, des progrès considérables dans la fabrication, le contrôle, la reproductibilité et la caractérisation des matériaux et de leurs potentialités technologiques. Par exemple, dans le cas de nanoparticules et de systèmes nanostructurés, la réduction de la taille des matériaux entraîne l'existence de propriétés magnétiques originales liées à l'apparition de nouveaux états de surface et d'interface (grains et joints de grains), devenant importants voire prépondérants compte tenu de leur exaltation liée à l'effet de confinement. Il est important de souligner que ces nouvelles propriétés structurales et magnétiques dépendent fortement des méthodes expérimentales de synthèse et de leurs conditions d'élaboration.

Parmi les nanomatériaux les plus étudiés ces dernières années, nous pouvons citer les ferrites spinelles nanométriques de type MFe_2O_4 ($M = Cd, Zn, Ni, Co, \dots$ etc.). Les investigations de leurs propriétés physico-chimiques intègrent plusieurs domaines de la physique, allant du magnétisme à l'optique en passant par la chimie, la mécanique, ... etc. Ils présentent l'avantage d'exister sous forme de nanoparticules voire agrégats ou de nanoparticules enrobées dans une matrice donnée et aussi sous forme de poudres nanostructurées (ensembles de grains séparés par des joints de grains). Ces différentes configurations sont largement utilisées dans divers domaines: électricité, biologie, enregistrement magnétique, transport de médicaments, ... etc. L'étude approfondie du magnétisme des ferrites spinelles a montré que les différentes structures magnétiques résultent de la nature antiferromagnétique des interactions de superéchange entre les porteurs de

moments occupant les sites tétraédriques et octaédriques, de la topologie et de la nature cationique voire les phénomènes d'inversion cationique. Ces mécanismes permettent ainsi de bien comprendre l'origine des propriétés magnétiques dans les ferrites microcristallines.

Dans le cas de systèmes confinés, il nous faut distinguer les nanoparticules, les multicouches et les poudres nanostructurées où les caractéristiques essentielles viennent respectivement de l'exaltation des surfaces, interfaces et joints de grains. Les surfaces et interfaces sont le siège d'une brisure de symétrie avec une diminution du nombre de voisins et/ou une modification de la symétrie de leur environnement, entraînant une perturbation des propriétés magnétiques locales via la nature des interactions magnétiques et l'apparition de nouvelles formes d'anisotropie (surface, interface). Par ailleurs, la nature chimique et topologique des joints de grains sont à l'origine des propriétés magnétiques intrinsèques devant être couplées à celles des grains environnants, via les interactions grains-joints de grains, sans oublier le rôle des interactions dipolaires. Par ailleurs, l'influence de l'épaisseur des joints de grains sur les interactions grains-grains sera dépendante de la température, pouvant favoriser ou ralentir l'apparition de phénomènes de relaxation superparamagnétique. Il est par conséquent nécessaire de prendre en compte l'ensemble de ces paramètres pour comprendre les relations entre les propriétés structurales et magnétiques au sein des nanostructures.

La fabrication de ces matériaux constitués de nanograins repose sur des techniques d'élaboration variées: (i) les méthodes de synthèse par chimie douce (sol-gel, lyophilisation, co-précipitation) conduisant à des nanoparticules suivies d'un enrobage dans une matrice. (ii) la mécanosynthèse ou broyage mécanique haute énergie. En raison de la diversité de ces méthodes d'élaboration, de l'existence d'une liaison étroite entre structure et mode d'élaboration et enfin des caractéristiques communes (présence de grains cristallins, joints de grains,...etc), nous avons choisi de procéder à l'étude des propriétés physico-chimiques et magnétiques de ferrites de zinc synthétisées par deux procédures expérimentales précédemment citées. Les méthodes de chimie douce permettent d'obtenir des nanoparticules individuelles ou agrégées, tandis que le broyage mécanique peut favoriser la fabrication de d'alliages nanostructurés par l'intermédiaire d'un mélange d'éléments chimiques et contribuer aussi à l'élaboration de poudres nanostructurées de systèmes cristallins. La réduction de la taille des grains de l'échelle microscopique à l'échelle nanométrique engendre différents changements dans les comportements structuraux et magnétiques sur les plans statiques

(frustration magnétique d'origine topologique, inversion cationique) et dynamiques (phénomènes de relaxation superparamagnétique de systèmes monodomaines). Les ferrites spinelles directes (ZnFe_2O_4 , CdFe_2O_4) constituent des cas d'école pour élucider ces observations (chaque site est occupé par un seul type de cation, les migrations des cations d'un site à un autre sont aisément détectables).

Notre travail se situe dans le cadre d'une étude générale des propriétés structurales et magnétiques de nanoparticules et poudres nanostructurées de ferrites de zinc (ZnFe_2O_4). Ce spinelle est direct (le zinc occupe les sites tétraédriques et le fer occupe les sites octaédriques). Cette phase est antiferromagnétique au dessous de $T_N = 10\text{K}$. Par ailleurs, outre la présence d'un état ferrimagnétique de ces nanoparticules et poudres, l'existence ou non de l'inversion cationique couplée à l'existence ou non des joints de grains suscite jusqu'à présent de nombreux questionnements. Afin d'apporter des réponses à ces questions et clarifier tous ces phénomènes, nous avons utilisé plusieurs techniques expérimentales complémentaires les unes des autres. (i) Diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique en transmission (MET) pour l'identification structurale et microstructurale. (ii) La spectrométrie Mössbauer hors et sous champ magnétique ainsi que les mesures magnétiques pour l'investigation des propriétés structurales locales et des comportements magnétiques statique et dynamique. Le choix de ces techniques est basé sur la nature des informations complémentaires associée à une grande faisabilité instrumentale (conditionnement des échantillons). Ainsi, l'étude des propriétés structurales et microstructurales par la diffraction de rayons X (DRX) a permis de quantifier la taille des grains et des nanoparticules, d'estimer dans une première approche le degré d'inversion des nanoparticules et des poudres afin de modéliser la phase cristalline correspondante. La microscopie électronique en transmission nous a renseignés sur la morphologie des grains et celle des nanoparticules. La spectrométrie Mössbauer qui est une méthode de sonde locale a permis de préciser les états magnétiques présents au sein des poudres à l'échelle nanométrique contrairement au massif et aussi de mettre en évidence et de quantifier l'existence d'une inversion cationique (cas des nanoparticules et poudres). De plus, la spectrométrie Mössbauer sous champ magnétique a mis en évidence l'existence d'une zone désordonnée appelée joints de grains et a permis de clarifier les proportions des différentes contributions existantes (sites tétraédriques, sites octaédriques et joints de grains). De même, la présence d'effets de surface dans les nanoparticules a été aussi mise en évidence. Enfin les mesures magnétiques (aimantations, cycles d'hystérésis, champ coercitif,...etc.) ont apporté

des éclairages substantiels sur la compréhension des propriétés magnétiques à l'échelle macroscopique.

Afin de décrire les étapes importantes ayant conduit à l'aboutissement de ce travail, nous avons structuré ce manuscrit dans l'ordre chronologique des différentes techniques expérimentales utilisées (DRX, MET, Mössbauer hors et sous champ magnétique et mesures magnétiques). Ainsi, il se construit sur 06 chapitres principaux:

- Le premier est consacré à la présentation d'un "état des lieux" des connaissances acquises dans les aspects généraux des propriétés structurales et magnétiques des ferrites spinelles. Une description qualitative du magnétisme des nanoparticules est également donnée.
- Le second chapitre rappelle brièvement les différentes méthodes chimiques utilisées pour l'élaboration des nanoparticules. De plus, la synthèse des poudres nanostructurées ainsi que les conditions de leur élaboration (broyage, intensité, conditionnement des échantillons, ... etc.) réalisé par nos soins est présentée de manière détaillée.
- Dans le chapitre III, nous exposerons les investigations réalisées par la diffraction des rayons X et la microscopie électronique. Les phases cristallines utilisées pour indexer les différents diffractogrammes sont décrites. L'évolution des paramètres microstructuraux (paramètre de maille, taille des grains, degré d'inversion) en fonction du temps de broyage est illustrée.
- Des généralités sur la spectroscopie Mössbauer hors champ sont répertoriées dans le chapitre IV suivi d'un exposé sur les différents résultats obtenus (spectres et affinements) pour différentes températures $T=300\text{K}$, 77K et 4.2K .
- La méthodologie utilisée pour l'ajustement des spectres Mössbauer en présence d'un champ magnétique enregistrés sur les nanoparticules et nanostructures est explicitée dans le chapitre V. Les résultats obtenus à basse température (estimation des pourcentages des différentes contributions et mise en évidence de l'existence d'une zone désordonnée) sont également présentés.

- Les analyses des mesures magnétiques (aimantation, Field Coold et Zero Field coold, cycles d'hystérésis, champ coercitif, aimantation à saturation, températures de blocage,...etc.) sont illustrées dans le chapitre VI et sont corrélées à celles obtenues par spectrométrie Mössbauer.

- Nous concluons ce manuscrit par la description des principaux résultats obtenus dans ces différentes études en termes de modélisation des propriétés structurales et magnétiques de ces nanoferrites, et nous donnerons quelques perspectives futures qui s'ouvrent suite aux investigations menées à l'issue de ce travail.

Chapitre I :

Quelques aspects physico-chimiques sur les ferrites et nanoferrites spinelles : Structure et propriétés magnétiques.

Chapitre I

Quelques aspects physico-chimiques sur les ferrites et nanoferrites spinelles : Structure et propriétés magnétiques.

Dans ce chapitre, nous nous limiterons à décrire quelques aspects structuraux et magnétiques des ferrites spinelles de formule MFe_2O_4 ($M = Mn, Fe, Co, Li, Mg, Cu, Zn, Ni, Mg, Cd$). De même, certains aspects du magnétisme de nanostructures seront également décrits. Cette présentation est rendue indispensable pour nous permettre de cerner la problématique et l'objectif assigné à ce travail.

I-1 : Composition et structure cristalline des spinelles.

I-1-1 : Description de la structure.

Les ferrites de structure spinelle forment des cristaux de symétrie cubique similaires à ceux du spinelle minéral naturelle $MgAl_2O_4$. Elles se décrivent sous la formule générale MFe_2O_4 , où Fe est un cation de fer trivalent et M correspond à un cation divalent (Co, Zn, Ni, Mn, Mg, Cd, Cu, Fe). La structure spinelle fut observée pour la première fois par Bragg [1] et Nishikawa [2].

Dans les oxydes de structure spinelle, les anions O^{2-} sont des ions de plus grande dimension ($r=0.14$ nm ou 1.4 \AA). Ils forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques (A) et octaédriques (B). Dans les sites A, le cation est entouré de quatre ions oxygène alors que dans le site B le cation est entouré par six ions oxygène (figure I-1). Le tableau I-1 illustre quelques exemples de rayons ioniques des éléments les plus fréquents rencontrés dans cette structure.

La maille élémentaire du réseau contient huit molécules MFe_2O_4 et possède 32 sites octaédriques (16 sont occupés) et 64 sites tétraédriques (8 seulement sont occupés). La maille primitive illustrée sur la figure I-1 appartient au groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (O_h^7) et contient huit motifs de MFe_2O_4 . Elle peut être divisée en huit cubes d'arête $a/2$. Pour illustrer

complètement la structure, il est suffisant de représenter les positions ioniques dans deux cubes adjacents (figure I-2). Le paramètre de maille des principales ferrites de structure spinelle varie de 0.83 à 0.85 nm. La masse volumique théorique (assimilée par les céramistes à la densité) est obtenue à partir de la relation $\rho(\text{kg /m}^3) = \frac{8M}{Na^3}$, où M(kg) masse molaire, N nombre d'Avogadro, a (m) paramètre de maille. Elle varie respectivement de 5100 kg/m³ à 5300 kg/m³ pour les ferrites les plus utilisées (respectivement Mn-Zn et Ni-Zn).

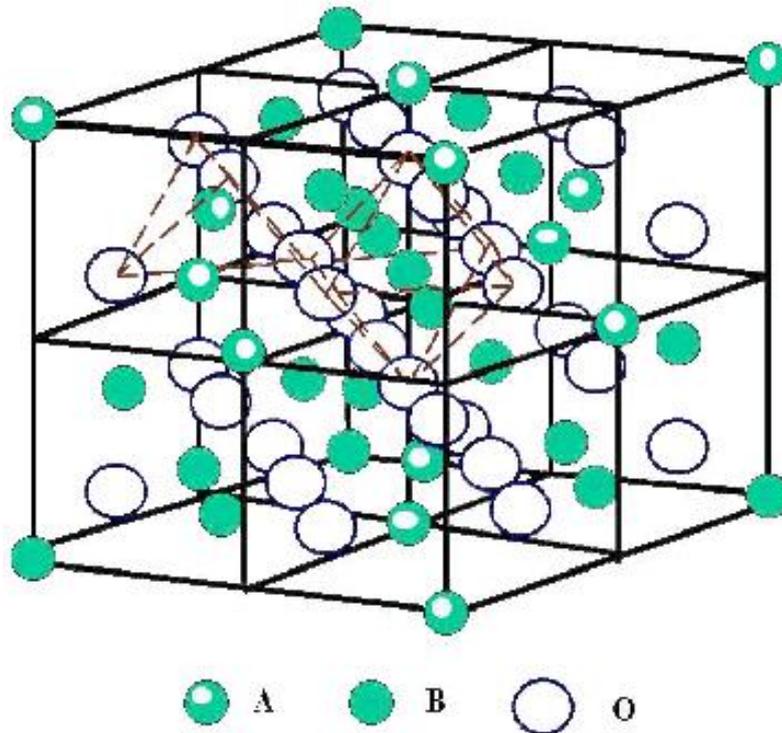


Figure I-1 : Maille primitive de la structure spinelle (A: site tétraédrique, B: site octaédrique, O: atomes oxygène).

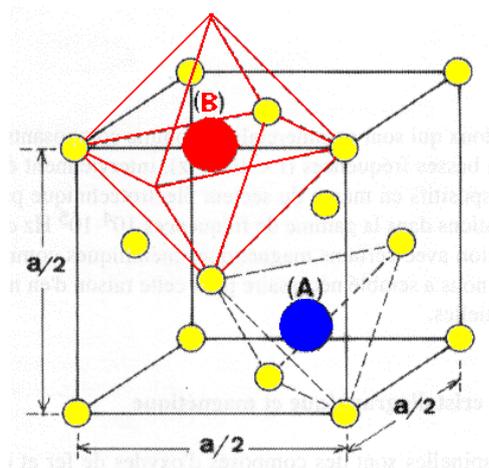


Figure I-2 : Représentation d'un huitième de la structure spinelle (B: sites octaédriques, A: sites tétraédriques, ions O^{2-}).

Elément (v=1)	r (Å)	Elément (v=2)	r (Å)	Elément (v=3)	r (Å)	Elément (v=4)	r (Å)	Elément (v=6)	r (Å)
Li ⁺	0.78	Mg ²⁺	0.78	Al ³⁺	0.57	Ti ⁴⁺	0.69	Mo ⁶⁺	0.62
Na ⁺	0.98	Mn ²⁺	0.91	Cr ³⁺	0.64	Mn ⁴⁺	0.52		
Ag ⁺	1.13	Fe ²⁺	0.83	Mn ³⁺	0.70	Ge ⁴⁺	0.44		
		Co ²⁺	0.82	Fe ³⁺	0.67				
		Ni ²⁺	0.78						
		Cu ²⁺	0.91						
		Zn ²⁺	0.82						
		Cd ²⁺	1.03						

Tableau I-1 : Différents rayons atomiques des cations qui composent les oxydes de ferrites spinelles.

I-1-2 : Position des différents atomes.

En choisissant l'origine de la maille sur un site tétraédrique, les positions atomiques sont alors décrites suivant:

A: (0, 0, 0); (1/4, 1/4, 1/4).

B: (5/8, 5/8, 5/8); (7/8, 7/8, 7/8).

O: (0.375, 0.375, 0.375); (0.375,-0.375,-0.375); (-0.375,-0.375, 0.375); (-0.375,0.375,-0.375).

(1/4 -X, 1/4 -X, 1/4 -X).

(1/4 -X, 1/4 +X, 1/4 -X).

(1/4 +X, 1/4 -X, 1/4 +X).

(1/4 +X, 1/4 +X, 1/4 -X).

Plus les translations du réseau CFC

(0, 0, 0 ; 1/2, 1/2, 0 ; 1/2, 0, 1/2 ; 0, 1/2, 1/2).

Chaque cation en site tétraédrique est entouré de quatre atomes oxygène à une distance de 0.216a et chaque cation en site octaédrique est entouré de 6 ions oxygène à une distance de 0.250a (a désigne le paramètre de maille).

I-2 : Les différents types spinelles.

Le mode de répartition des cations sur les sites tétraédriques et octaédriques permet de distinguer trois types de ferrites spinelles:

I -2-1 : Spinelle directe.

Quand les sites tétraédriques sont occupés par des cations M^{2+} et les sites octaédriques par des atomes de fer, la structure spinelle est dite directe. La phase cristalline associée est la franklinite. Les spinelles directs les plus connus sont les ferrites de zinc ($ZnFe_2O_4$) et les ferrites de cuivre ($CuFe_2O_4$). Les cations divalents (Zn^{2+} , Cu^{2+}) tendent à former avec l'oxygène des liaisons covalentes, par mise en commun avec les atomes d'oxygène des électrons 4s, 4p ou 5s, 5p d'où l'existence d'une préférence pour les sites tétraédriques. Le paramètre de maille varie de 8.30 à 8.50 Å. Le tableau I-2 résume quelques paramètres physico-chimiques (paramètre de maille, résistivité électrique, aimantation par unité de masse, masse molaire, densité) des deux spinelles directs les plus connus.

Spinelle directe	a (Å)	ρ (ohm.cm)	σ_0 (emu/g)	Masse molaire (g/mol)	Densité (g/cm ³)
$ZnFe_2O_4$	8.44	100	56	241.1	5.33
$CuFe_2O_4$	8.37	105	63	239.2	5.42

Tableau I-2 : Caractéristiques physico-chimiques des spinelles directs $ZnFe_2O_4$ et $CuFe_2O_4$.

I-2-2 : Spinelle inverse.

Dans ce type de spinelle, les cations de fer se répartissent entre les deux sites octaédriques et tétraédriques à proportions égales, tandis que les cations M^{2+} occupent seulement les sites octaédriques. La phase cristalline associée est la trévorite. Son paramètre de maille varie de 8.3 à 8.5Å. Les ferrites de nickel ($NiFe_2O_4$), les ferrites de cobalt ($CoFe_2O_4$) et la magnétite (Fe_3O_4) caractérisent ces spinelles. Le tableau I-3 résume quelques-unes de leurs propriétés physico-chimiques les plus importantes.

Spinelle inverse	a (Å)	ρ (ohm.cm)	σ_0 (emu/g)	Masse molaire (g/mol)	Densité (g/cm ³)
$NiFe_2O_4$	8.33	$10^3 - 10^4$	56	234.4	5.38
$CoFe_2O_4$	8.392	10^7	93.9	234.6	5.29
Fe_3O_4	8.40	$4 \cdot 10^{-7}$	98	231.6	5.24

Tableau I-3: Caractéristiques physico-chimiques de spinelles inverses $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ et Fe_3O_4 .

I-2-3 : Les spinelles mixtes.

Dans la plupart des spinelles mixtes, les ions de M^{2+} et Fe^{3+} se trouvent à la fois sur les sites A et B ($MnFe_2O_4$ en constitue l'exemple). Dans ce cas, la distribution cationique est caractérisée par un degré d'inversion δ . La formule chimique correspondante s'écrit sous la forme suivante:



Dans cette représentation, les cations de sites tétraédriques sont entre parenthèses et ceux de sites octaédriques sont entre crochets. Trois cas peuvent-êtres distingués: *(i)* $\delta = 1$, le spinelle est direct. *(ii)* $\delta = 0$, le spinelle est inverse. *(iii)* $\delta = 2/3$, la distribution des cations est aléatoire [3]. Le paramètre d'inversion δ dépend essentiellement du mode d'élaboration de ces ferrites. Il varie selon que l'on considère un recuit à basse température ou une trempe obtenue à partir d'une température élevée. Une illustration de cette variation est décrite par Bertaut et Pauthenet [4] sur la ferrite $NiMn_2O_4$. Il a été montré que le paramètre d'inversion δ est une fonction de la température de préparation T et peut-être décrit par une loi dite «action de masse»:

$$2 \left[\frac{\delta(1+\delta)}{(1-\delta)} \right] = e^{-\frac{E}{K_B T}}$$

D'autres études effectuées sur la manganite de nickel $NiMn_2O_4$ ont montré que le degré d'inversion δ dépend de la température de trempe de l'échantillon ($\delta=0.93$ par refroidissement lent. $\delta \approx 0.73$ pour une trempe à partir de 950°). La figure I-3 illustre dans le cas de $NiMn_2O_4$, la variation du paramètre d'inversion δ avec la température de trempe (référence [4]).

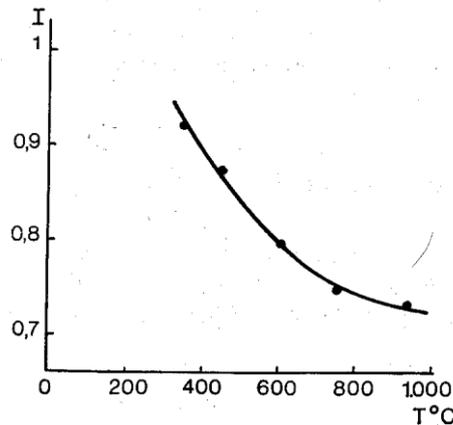


Figure I-3 : Variation du paramètre d'inversion avec la température de trempe dans le cas de NiMn_2O_4 (source [4]).

I-3: Propriétés électromagnétiques des ferrites spinelles.

Les ferrites sont des matériaux magnétiques utilisées dans de nombreuses applications industrielles (aimants permanents, noyaux inducteurs,...etc). En raison de leur faible coût de fabrication et leur résistance élevée, les ferrites magnétiques sont très compétitifs sur le marché des matériaux magnétiques doux. En effet, leur domaine d'application fréquentiel s'étend de quelques centaines de Hz au GHz. De plus, elles possèdent une faible perte diélectrique et magnétique, une faible conductivité, une perméabilité constante sur une large gamme de fréquence, une bonne stabilité avec la température et le temps ainsi qu'une bonne aimantation à saturation.

I-3-1: Moment à saturation des ferrites spinelles.

Le moment magnétique à saturation des ferrites est la différence entre les deux moments magnétiques de deux sous-réseaux à $T \approx 0\text{K}$. Le tableau I-4 recense les différents moments à saturation obtenus sur les différentes ferrites lorsque le modèle colinéaire de Néel est considéré. On remarque un accord entre la valeur expérimentale et théorique dans la plupart des ferrites, excepté le cas du cobalt où la contribution orbitale est loin d'être négligeable.

Ferrites	Site A	Site B	μ_A (μ_B)	μ_B (μ_B)	μ_{Th} (μ_B)	μ_{exp} (μ_B)
Fe_3O_4	Fe^{3+}	$\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+})$	5	5+ (4)	4	4.1
CoFe_2O_4	Fe^{3+}	$\text{Fe}^{3+}(\text{Co}^{2+})$	5	5+ (3)	3	3.7

NiFe ₂ O ₄	Fe ³⁺	Fe ³⁺ (Ni ²⁺)	5	5+ (2)	2	2.3
CuFe ₂ O ₄	Fe ³⁺	Fe ³⁺ (Cu ²⁺)	5	5+ (1)	1	1.3
Li _{0.5} Fe _{2.5} O ₄	Fe ³⁺	Fe ³⁺ (Li _{0.5})	5	7.5+ (0)	2.5	2.6
MgFe ₂ O ₄	Fe ³⁺	Fe ³⁺ (Mg)	5	5	0	1.1

Tableau I-4: Valeurs des moments à saturation expérimentales et théoriques de quelques ferrites spinelles.

1-3-2: Température de Curie.

La température de Curie est la température pour laquelle les ferrites passent d'un état ferrimagnétique à un état paramagnétique. Avant d'atteindre cette température, on observe une décroissance de l'aimantation à saturation. Du point de vue de l'utilisateur, il est préférable d'avoir un matériau ayant une température de Curie élevée pour conserver des aimantations et des perméabilités élevées. Par exemple, les ferrites utilisés actuellement pour les transformateurs des alimentations à découpage doivent pouvoir fonctionner jusqu'à 100°C sans dégradation des performances: leur température de Curie est proche de 250°C. Les températures de Curie des principales ferrites spinelles sont répertoriées dans le tableau I-5. Notons que dans les ferrites mixtes de zinc, elle décroît lorsque le taux de zinc augmente. Ainsi pour les ferrites de nickel-zinc utilisées en radiofréquence ($f > 1\text{MHz}$), la température de Curie varie de 585°C (ferrite de Nickel) aux environs de 100°C (ferrite Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe₂O₄) [8].

Ferrites à structure spinelle	Aimantation à saturation à 0K (T)	Aimantation à saturation à 293K (T)	Température de Curie (°C)
MnFe ₂ O ₄	0.70	0.50	300
FeFe ₂ O ₄	0.64	0.60	585
CoFe ₂ O ₄	0.60	0.53	520
LiFe ₅ O ₄	0.42	0.39	670
NiFe ₂ O ₄	0.38	0.34	585
CuFe ₂ O ₄	0.20	0.17	455

Tableau I-5 : Aimantation à saturation et température de Curie à $T=0K$ et $T=293K$ pour les principales ferrites à structure spinelle.

I-3-3: Les différents couplages magnétiques dans une structure spinelle.

Les couplages magnétiques dans les oxydes spinelles sont de type super-échange. Le relais du couplage super-échange est l'anion O^{2-} [5]. Le signe et la force du couplage entre deux ions dépendent des états de cations hybridés avec les états de l'anion ainsi que du nombre d'électrons présents dans la couche 3d selon les règles empiriques de Goodenough-Kanamori [6,7]. En conséquence, l'intensité du couplage dépend de la nature des deux cations, mais aussi de la longueur et de l'angle de liaison M-O-M. Plus celui-ci est proche de 180° , plus le couplage est fort. Plus les liaisons sont longues, moins le couplage est fort. L'ordre magnétique résulte de la nature ferro- ou antiferromagnétique des couplages ainsi que de l'intensité des couplages de super-échange entre cations des sites A et B (couplage A-B), entre cations de sites A (couplage A-A) et entre cations de sites B (couplage B-B). Dans le cas où les interactions magnétiques sont limitées aux premiers voisins, les deux couplages A-B (toujours antiferromagnétique) et B-B (le plus souvent antiferromagnétique) sont prépondérants. Une illustration de la configuration d'interactions est décrite sur la figure I-4.



Figure I-4: couplage de super-échange les plus intenses dans une structure spinelle.

(a) Couplage A-B. (b) Couplage B-B

I- 3-4: Effet de la dilution magnétique.

Il est maintenant bien établi que dans les ferrites spinelles, l'ordre magnétique est très dépendant de la nature de l'ion diamagnétique occupant l'un des deux sous-réseaux. De plus, l'ordre magnétique est plus complexe lorsqu'un sous-réseau est entièrement occupé par un ion diamagnétique. Un exemple d'illustration concerne la ferrite de zinc $(\text{Zn}^{2+})_A[\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$ où l'interaction dominante et antiferromagnétique A-B est absente car l'ion Zn^{2+} est diamagnétique ($3d^{10}$). Dans ce cas, le couplage B-B est antiferromagnétique. Mais l'ordre observé est un ordre antiferromagnétique non colinéaire complexe, avec une température de Néel de 10K [9, 10]. Aussi, il est probable que des interactions à longue portée impliquant l'ion diamagnétique (A-O-B-O-A ou B-O-A-O-B selon que l'ion diamagnétique occupe le sous-réseau B ou A) existent [11]. Pour corroborer cette hypothèse, des études d'oxydes mixtes de fer et de titane ont montré que les ions de $[\text{Ti}^{4+}]_B$ participent aux couplages magnétiques [12]. Ce résultat constitue une originalité car le rôle des ions diamagnétiques dans l'ordre magnétique est souvent négligé. Enfin dans le cas d'un sous-réseau diamagnétique A où l'existence d'une petite inversion de l'ion diamagnétique est avérée, le couplage antiferromagnétique A-B perturbe alors l'arrangement antiferromagnétique du réseau du site B. Ainsi, il apparaît un ordre local au voisinage de quelques cations paramagnétiques présent dans le sous-réseau A. Localement, les cations du réseau présentent un ordre ferromagnétique entre eux. Ce phénomène a été observé pour $(\text{Zn}^{2+})_A[\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$, spinelle pour lequel l'inversion dépend du mode de synthèse du matériau [9].

Lorsqu'un sous-réseau A est partiellement occupé par des ions diamagnétiques, la situation est également compliquée et l'ordre magnétique finit par s'éloigner du ferrimagnétisme colinéaire. C'est le cas des ferrites de zinc et de nickel de formule $(\text{Fe}_{1-\delta}^{3+}\text{Zn}_\delta^{2+})_A[\text{Fe}_{1+\delta}^{3+}\text{Ni}_{1-\delta}^{2+}]_B\text{O}_4$. Lorsque le taux de substitution en ions Zn^{2+} augmente, l'aimantation augmente en accord avec un modèle de ferrimagnétisme colinéaire. Les moments des ions du sous-réseau B sont de moins en moins compensés par le couplage antiferromagnétique avec les moments des ions du sous-réseau A. Cependant, à partir d'une certaine valeur de δ ($\delta \approx 0.5$), l'aimantation commence à diminuer lorsque δ augmente. En effet, en considérant la diminution du nombre d'ions $(\text{Fe}^{3+})_A$ il y a alors naissance d'une compétition entre les échanges antiferromagnétiques A-B et B-B, l'un tendant à imposer un ordre ferromagnétique entre les moments du sous-réseau B, l'autre tendant à imposer un ordre antiferromagnétique dans le sous-réseau B. Il apparaît alors un canting des spins sur les sous-réseaux A et B qui engendre le modèle dit « modèle de Yafet-Kittel » [8,12]. Pour une grande dilution magnétique ($\delta > 0.8$), l'ordre magnétique à longue distance ne concerne plus

que le sous-réseau B, qui se découple alors en deux sous-réseaux magnétiques couplés antiferromagnétiquement [9]. Cet aspect sera développé dans le chapitre 4, où nous considérerons le cas des nanoparticules de ZnFe_2O_4 dans lesquelles une inversion partielle des ions Fe^{3+} des sites B aux sites A est présente. Le matériau résultant présente alors un comportement ferrimagnétique, mais un canting des ions $(\text{Fe}^{3+})_A$ et $[\text{Fe}^{3+}]_B$ subsiste. La «dilution magnétique» entraîne différentes configurations d'ordre magnétique à courte ou longue distance, incluant l'état «verre de spin». La référence [13] présente une revue complète de l'effet de la dilution magnétique et le lecteur pourra s'y référer.

I-3-5: Le ferrimagnétisme dans la structure spinelle.

Les composés spinelles constituaient les premiers exemples de la théorie de Néel sur le ferrimagnétisme [15]. Dans cette théorie, les propriétés magnétiques peuvent être décrites à partir de deux sous-réseaux non équivalents entre lesquels il existe des interactions d'échange pouvant être approximées par un champ moléculaire de Weiss. A des températures plus basses, les moments magnétiques s'orientent parallèlement dans chaque sous-réseau et antiparallèlement entre sous-réseaux.

Yafet et Kittel ont amélioré le modèle de Néel en supposant qu'un réseau peut être décomposé en deux sous-réseaux où le moment magnétique de chacun des sous-réseaux n'est pas colinéaire avec le moment global du réseau (figure I-5) [16]. En 1964, les résultats expérimentaux de Geller *et al.* sur YIG (Yttrium Iron Garnet de formule $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) substitués ont conduit les auteurs à affirmer que: (i) les interactions intra-réseaux doivent être prises en considération. (ii) L'hypothèse de l'existence d'un canting local aléatoire non substitué est plausible [17]. Plus tard, Rosenwaig a proposé pour des systèmes YIG avec la présence d'interactions entre plus proches voisins inter et intra-réseaux, une formulation mathématique des conclusions de Geller *et al* [18]. En 1980, Dickof *et al.* ont raffiné le modèle de Rosenwaig et ont suggéré dans le cas de la magnétite avec Zn substitué en site A, l'existence de spins renversés (angles de canting supérieurs à 90°) en site B. Ces spins renversés concernent les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} ayant six voisins en site A [19].

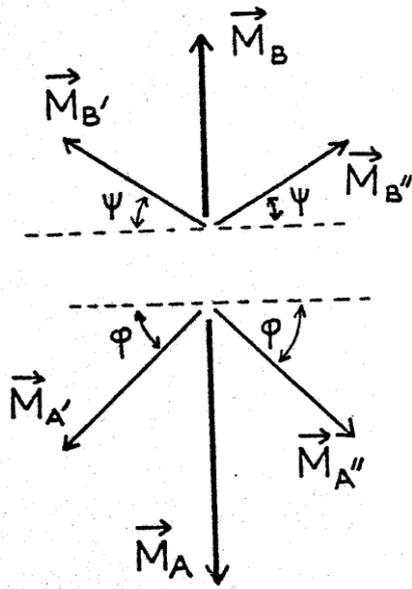
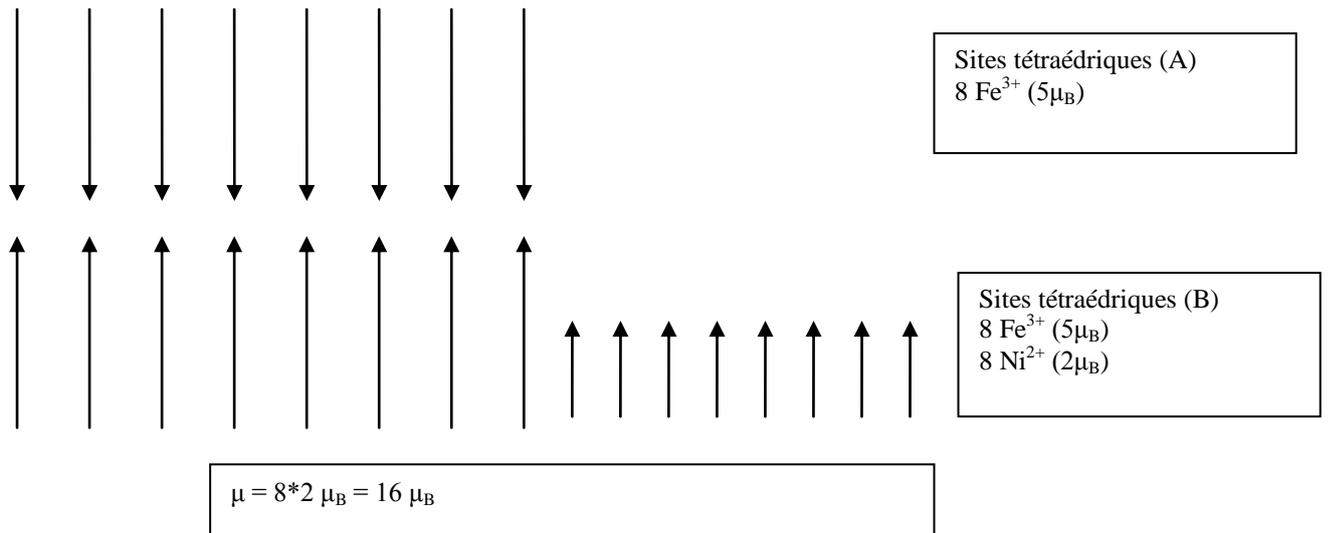


Figure I – 5 : Orientations des aimantations dans le modèle de Yafet-Kittel.

I- 4: Rôle des paramètres physico-chimiques sur les propriétés magnétiques des ferrites spinelles.

I-4-1 : Inversion cationique.

Les ferrites de type spinelle de forme MFe_2O_4 ($M=Co, Zn, Ni, Cd, \dots$) ont fait l'objet de nombreuses investigations tant d'un point de vue expérimental que théorique. A l'état massif, leurs propriétés magnétiques dépendent du type de cation et de l'inversion cationique. La figure I-6 montre la modification des propriétés magnétiques du spinelle inverse $NiFe_2O_4$ après la redistribution des cations dans les sites A et B. En effet, $NiFe_2O_4$ est un spinelle inverse où les sites tétraédriques sont occupés par 8 ions de Fe^{3+} et les sites octaédriques par 8 ions Fe^{3+} et 8 ions de Ni^{2+} , le moment magnétique résultant équivaut à celui du nickel ($\mu = 16\mu_B$). Après une inversion cationique le moment magnétique résultant devient $\mu = 22\mu_B$.



Avec inversion

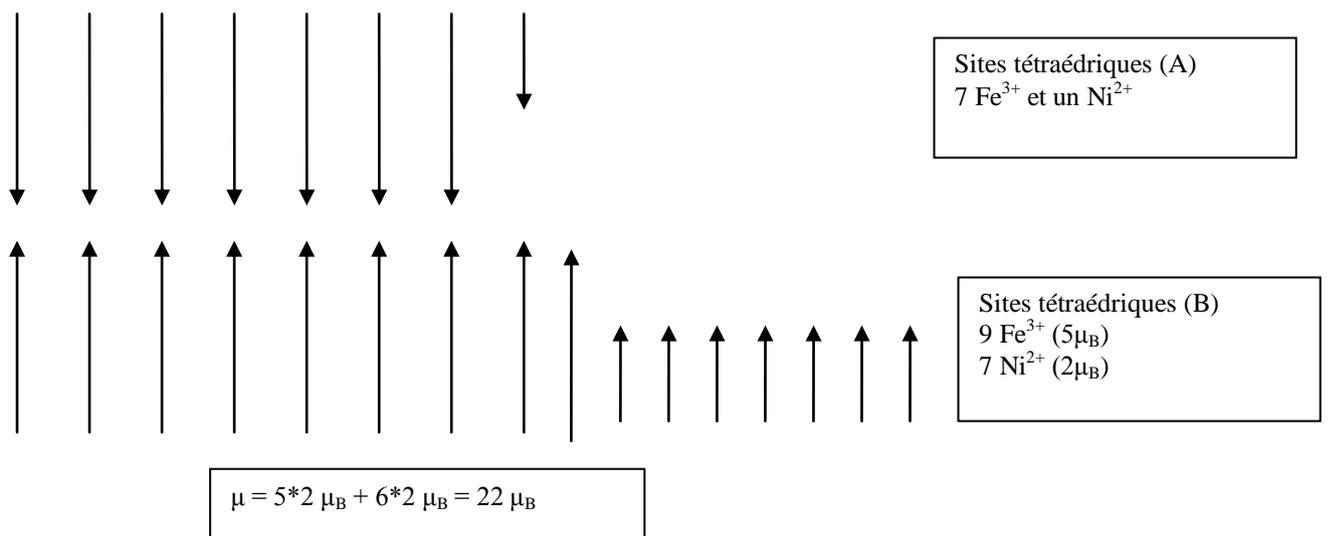


Figure I-6 : Moment magnétique de NiFe₂O₄ avant et après une distribution cationique.

La détermination de la structure magnétique est fortement liée à la nature de la distribution des ions sur les sites A et B. En effet, on peut considérer que les moments magnétiques d'un spinelle forment deux sous-réseaux A et B couplés par des interactions d'échange antiferromagnétiques. La configuration des moments magnétiques résulte des contributions des trois intégrales d'échanges J_{AA} , J_{AB} , J_{BB} . L'intégrale d'échange est d'autant plus grande que l'angle de super-échange est proche de 180° ($J_{AB} > J_{BB}$ et J_{AA}). Dans la plupart des cas (à $T \approx 0K$) les ferrites spinelles possèdent un ordre ferrimagnétique, cependant pour ZnFe₂O₄ une structure antiferromagnétique est observée en dessous de $T=10K$.

J. L. Dormann et M. Noguès [14] ont proposé un diagramme de phase permettant de déterminer l'état magnétique correspondant en fonction de la distribution des ions magnétiques dans les sites A et B (figure I-7).

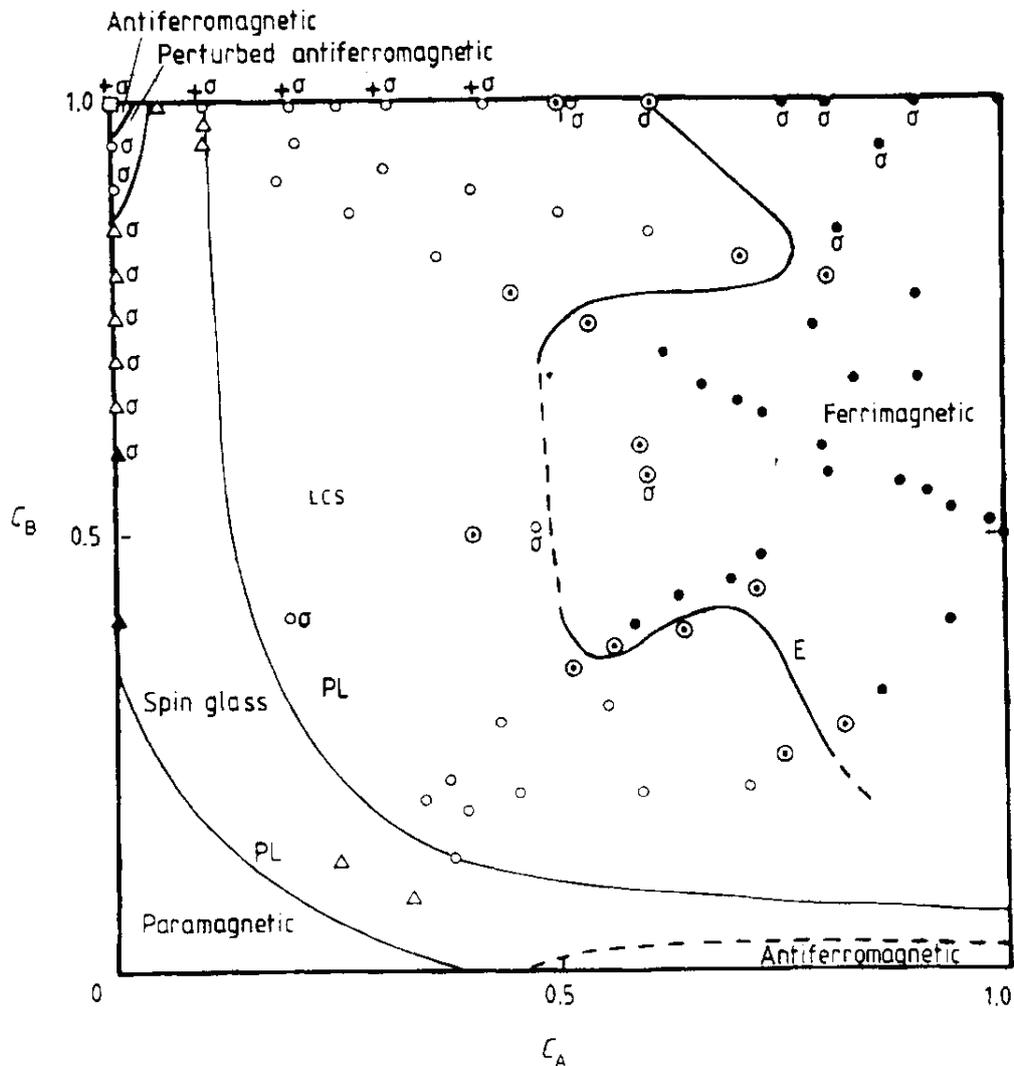


Figure I-7 : Diagramme de phase (source [14]).

I-4-1: Type de cation:

En plus de la distribution cationique, le type de cation qui forme la ferrite joue un rôle très important dans la modification des propriétés magnétiques des ferrites. Les cations qui constituent les ferrites spinelles sont diamagnétiques (Zn, Cd, Cu) ou magnétiques (Co, Ni, Mn). La substitution des cations par d'autres modifie le magnétisme de ces ferrites comme l'aimantation à saturation, la température de Néel,...etc. L'exemple ci-dessous montre la modification des propriétés magnétiques en substituant le nickel (Ni), le cobalt (Co), le magnésium (Mn) par le zinc.

I-4-2: Les ferrites mixtes de zinc ($M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ - ($0 < x < 1$)).

Des études antérieures réalisées sur les ferrites mixtes de zinc de formule $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($0 < x < 1$) ($M=Co, Ni, Mn, Mg$), où x est le degré de substitution ont montré que dans le cas de la substitution du nickel, du cobalt, du magnésium par le zinc, il en résulte alors une modification dans les propriétés magnétiques fortement dépendante du taux de substitution [20]. Des investigations effectuées sur $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ont abouti à la décroissance de la température de Néel quand x augmente (à l'état massif la température de Néel des ferrites de nickel-zinc est 550K) [21]. Pour les ferrites inverses, l'aimantation à saturation s'améliore par la substitution de quelques ions diamagnétiques (exemple Zn^{2+}) mais cela s'accompagne d'une diminution de la température de Néel [22,23].

I-5: Généralités sur le magnétisme des nanoparticules de ferrites.

Le passage du matériau massif à des nanoparticules de ferrites de taille variant de 0.5 nm à 10 nm modifie un certain nombre de propriétés magnétiques [24]. En dessous d'un diamètre critique, l'aimantation des particules relaxe au dessus des barrières d'énergie d'anisotropie. Ce phénomène est appelé «relaxation superparamagnétique» [25]. Par rapport à l'échantillon massif, le renforcement de l'anisotropie de surface entraîne une coercitivité accrue des particules. Cependant, Il peut exister une diminution de l'aimantation «non relaxante» par rapport au matériau massif qui peut-être engendrée par un défaut d'alignement des spins par rapport à la direction de l'aimantation globale de la particule. Ce défaut d'alignement est alors appelé «canting de spin».

Le désordre des moments magnétiques est mis en évidence par la spectrométrie Mössbauer avec la présence d'un champ magnétique intense [11]. Il a été observé sur des particules de $\gamma-Fe_2O_3$, $NiFe_2O_4$ et $CoFe_2O_4$ de tailles comprises entre 5 et 10nm [26, 27, 28, 29, 30]. Le rôle de l'anisotropie de surface dans le désordre des spins de surface est très important car elle est engendrée par la diminution de la coordination des atomes de surface. Dans les particules de $NiFe_2O_4$, elle mène à des états de type «verre de spin»: les moments magnétiques de surface sont gelés au dessous de $T=50K$ [31,32]. La présence de surfactants adsorbés à la surface des particules renforce cette anisotropie et l'orientation des spins de surface est fixée dans des directions désordonnées de type «spin pinning».

Nous nous intéresserons dans notre travail à ce défaut d'alignement existant à la fois sur les nanoparticules ainsi que sur les poudres nanostructurées de ferrite de zinc. Dans le cas des nanoparticules, la question qui demeure posée et à laquelle nous tenterons de répondre est celle de comprendre si le canting de spin est dû à un effet de surface et/ou un effet de taille? Dans le cas des poudres nanostructurées, il s'agira de comprendre le rôle et l'influence des joints de grains (zone désordonnée entre les grains) sur ce canting de spin?

I- 6: Propriétés magnétiques des particules monodomaines :

Il est établi que les matériaux magnétiques de la taille de quelques microns sont constitués de multitudes de domaines structuraux, qui sont divisés uniformément en domaines magnétiques séparés par des parois appelés parois de Bloch ou de Néel dans le but de minimiser l'énergie magnétique. Cette énergie est la somme de plusieurs contributions: *(i)* énergies d'anisotropie, *(ii)* interaction dipolaire et *(iii)* énergie d'échange. Par conséquent, la structure et la forme du domaine seront déterminées par la balance finale de l'énergie (somme des différentes contributions). Si on diminue la taille de la particule, on rencontre un rayon critique R_C au dessous duquel l'énergie de la paroi de Bloch proportionnelle à R^2 devient supérieure à l'énergie dipolaire proportionnelle à R^3 (R : rayon de la particule). La particule ne peut se former et est alors monodomaine [33]. Pour des particules magnétiques, la limitation de la dimension des grains dépend de l'énergie spontanée, de l'énergie d'échange et de l'anisotropie. Pour une nanoparticule sphérique, le rayon caractéristique est donné par:

$$R_C = 9 \frac{E_\sigma}{\mu_0 M_S^2},$$

où M_S est l'aimantation à saturation, E_σ est l'énergie de la paroi de domaine par unité de surface, $E_\sigma = \sqrt{\frac{K}{A}}$, K décrit la constante d'anisotropie et A représente la densité d'énergie d'échange (pour Fe $R_C=15\text{nm}$. Pour Co, $R_C=35\text{nm}$).

Anisotropie magnétique.

Les propriétés magnétiques des matériaux nanostructurés à zéro et trois dimensions peuvent être décrites, en première approximation, par un modèle constitué d'un ensemble de particules homogènes et monodomaines distribués dans une matrice (magnétique ou non)

hôte. Dans un matériau réel, il existe une distribution de taille et de forme de ces particules engendrant différentes formes d'énergie et d'anisotropie qui peuvent-être dénombrées sous forme:

Anisotropie magnétocristalline: résulte de l'interaction spin-orbite est dépendante de la symétrie du cristal. Dans une symétrie axiale, l'énergie associée est:

$$E_c(\theta) = K_1 V \sin^2 \theta.$$

Où K_1 est la constante d'anisotropie magnétocristalline, V le volume de la particule et θ l'angle entre l'axe de facile aimantation et la direction du vecteur d'aimantation M .

Anisotropie de forme: dont l'énergie associée, pour une particule de forme ellipsoïdale, est :

$$E_f = \frac{1}{2} V (N_x M_x^2 + N_y M_y^2 + N_z M_z^2).$$

N_x, N_y, N_z décrivent les coefficients du tenseur de champ démagnétisant.

Anisotropie de surface: elle est liée principalement à la réduction de la symétrie en surface et dont la valeur de l'énergie associée dépend du rapport du nombre d'atomes en surface sur le nombre d'atome en volume (S/V) :

$$E_s = K_s \left(\frac{S}{V} \right) \cos^2 \Psi.$$

K_s est la constante d'anisotropie de surface. Ψ est l'angle que fait l'aimantation avec la normale à la surface.

Anisotropie magnétoélastique induite par des contraintes élastiques internes ou externes.

Pour un matériau à magnétostriction isotrope, l'énergie magnétoélastique associée est :

$$E_\sigma = -\frac{3}{2} \lambda_s \cos^2 \theta.$$

λ_s est la constante de magnétostriction à saturation.

Energie dipolaire: l'énergie d'interaction dipolaire entre deux particules séparées par la distance r est :

$$E_d = \frac{\vec{M}_1 \vec{M}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{M}_1 \vec{r})(\vec{M}_2 \vec{r})}{r^5}.$$

M_i est le vecteur d'aimantation de la particule i

Energie d'échange : l'énergie d'interaction d'échange entre la particule et la matrice où la zone interfaciale est donnée par:

$$E_{ex} = K_{ex} \vec{M}_1 \vec{M}_m.$$

K_{ex} est la constante d'anisotropie d'échange. M_1 et M_m décrivent respectivement les vecteurs aimantation de la particule et de la matrice de joints de grains.

I-7: Apport de la spectroscopie Mössbauer sous champ magnétique à l'étude des ferrites spinelles.

Plusieurs techniques expérimentales sont utilisées pour l'étude des propriétés magnétiques des ferrites spinelles nanostructurées. Parmi-elles nous citons la spectrométrie Mössbauer hors et sous champ magnétique. Cette technique permet de mettre en évidence la nature de la structure magnétique et de distinguer les atomes de surface de ceux du volume ainsi que l'évaluation de leurs proportions respectives. Nous donnerons ci-dessous un aperçu assez succinct de cette technique et son apport sur l'identification des différents comportements magnétiques.

La spectrométrie Mössbauer sous champ magnétique permet d'étudier l'influence d'un champ magnétique extérieur sur les propriétés magnétiques intrinsèques du matériau. Hors champ magnétique extérieur et pour un matériau purement magnétique, le spectre Mössbauer est un sextuplet Zeeman. Chaque raie correspond à une transition permise entre les niveaux d'énergies nucléaires, par conséquent leurs intensités sont proportionnelles aux probabilités de transition. Dans le cas du ^{57}Fe et pour des interactions purement magnétiques, les probabilités de transition dépendent uniquement de l'angle θ_R définissant la direction de propagation du rayon γ et la direction du champ hyperfin. Les intensités relatives sont indiquées sur la figure I-8.

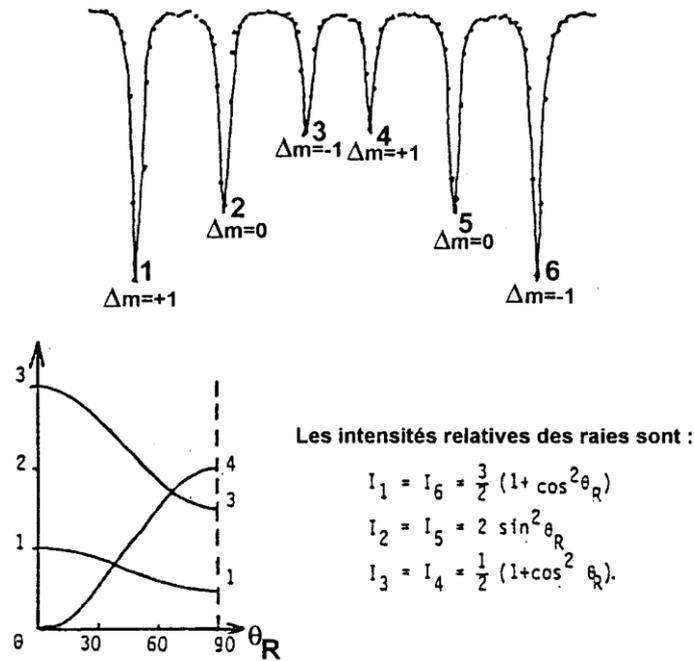


Figure I-8: Intensités relatives des raies.

Ainsi, les rapports d'intensités relatives permettent de déterminer l'orientation du champ magnétique vu par le noyau par rapport à la direction du rayonnement γ .

En présence d'un champ magnétique extérieur (dispositif expérimental illustré sur la figure I-9a) le champ effectif B_{eff} vu par le noyau résulte de la somme vectorielle du champ hyperfin B_{hyp} et du champ appliqué B_{app} :

$$\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_{\text{app}} + \vec{B}_{\text{hyp}}.$$

L'angle θ_R devient l'angle entre le champ effectif vu par le noyau et la direction de propagation de rayonnement γ (figure I-9b). Le module du champ effectif B_{eff} sera décrit par la relation suivante :

$$B_{\text{hyp}}^2 = B_{\text{eff}}^2 + B_{\text{app}}^2 - 2 \cos \theta_R \cdot B_{\text{hyp}} B_{\text{app}}$$

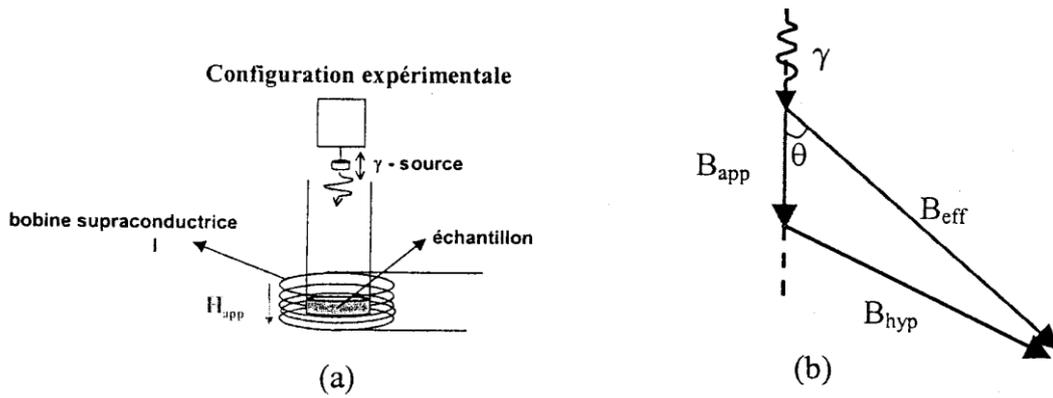


Figure I-9: a) Configuration expérimentale de la spectrométrie Mössbauer sous champ magnétique. b) Somme vectorielle des champs magnétiques.

L'utilisation du champ magnétique extérieur permet de contrôler l'orientation du champ local vu par le noyau. Ainsi, on dispose alors d'un outil supplémentaire pour l'étude de l'ordre magnétique. Comme le montre la figure I-9, les rapports des intensités des raies sont liés à l'orientation du champ effectif et donc à l'ordre magnétique des réseaux d'atomes résonnants.

Sur la figure I-10 sont reportés les spectres théoriques de différentes structures magnétiques soumises à un champ magnétique orienté parallèlement au rayonnement γ .

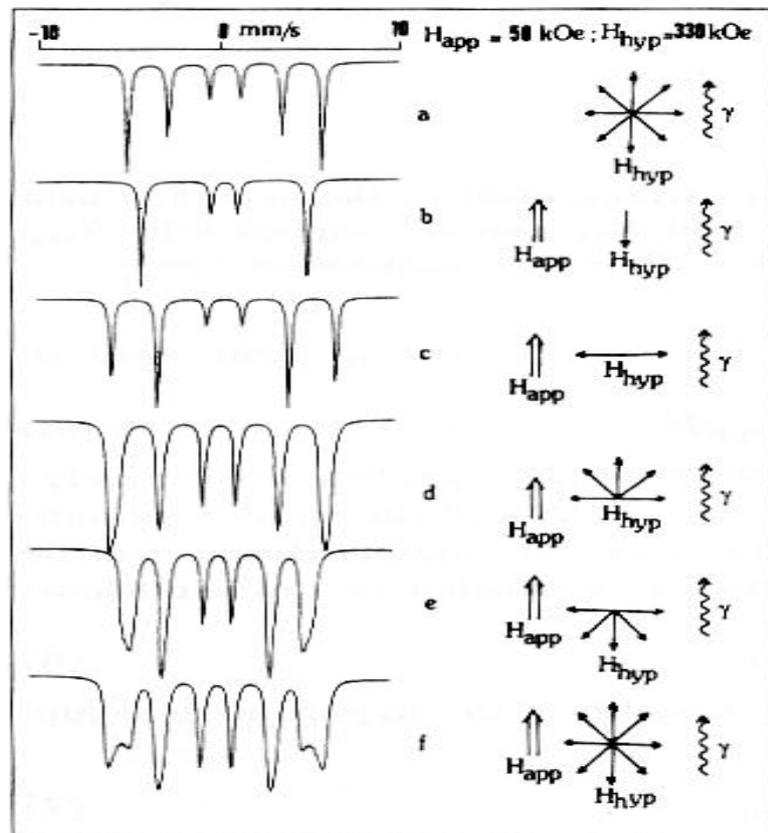


Figure I-10: Spectres Mössbauer sous champ magnétique de structure :

- a) Magnétiquement isotrope.
- b) Ferromagnétique.
- c) Antiferromagnétique.
- d) Spéromagnétique.
- e) Aspéromagnétique.
- f) Spéromagnétique.

a) poudre magnétiquement isotrope hors champ présentant une structure 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3.

b) système ferromagnétique dans lequel les directions des moments magnétiques et du champ magnétique appliqué sont parallèles ce qui mène à la situation 3 : 0 : 1 : 1 : 0 : 3. Si la valeur du champ effectif est supérieure (inférieure) à celle du champ hyperfin, le champ hyperfin est parallèle (antiparallèle) au champ appliqué: le champ hyperfin est donc de même signe (de signe opposé) que le moment magnétique.

c) Système antiferromagnétique, pour lequel les moments magnétiques adoptent une configuration perpendiculaire au champ appliqué avec une structure théorique 3 :4 :1 :1 :4 :3. En pratique, un léger canting persiste, influençant ainsi les intensités relatives des raies intermédiaires 2 et 5.

d et e) Configurations magnétiques gelées pour lesquelles les orientations des moments magnétiques sont distribués dans un demi espace (spéromagnétique et aspéromagnétique). On remarque une déformation des profils des raies externes 1 et 6 ainsi qu'une variation des intensités des raies intermédiaires.

f) Système spéromagnétique caractérisé par une distribution aléatoire de moments magnétiques induite par la topologie du réseau cationique. Notons que le spectre f est la superposition des spectres d et e.

Les matériaux ferrimagnétiques sont caractérisés par deux configurations de moments avec des champs magnétiques internes inégaux correspondant aux deux sous-réseaux. Dans les oxydes de fer, le champ hyperfin est opposé au moment magnétique. Comme le montre la figure I-11a, le spectre hors champ manque de résolution spectrale à cause de la similitude des paramètres hyperfins entre les deux sites. Pour séparer les deux contributions et obtenir les proportions de chacune, on est amené à effectuer des mesures sous champ magnétique. L'application d'un champ magnétique parallèle aux moments magnétiques a pour effet d'augmenter la valeur du champ hyperfin du premier site et de le diminuer pour le deuxième suivant la relation $\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_{\text{app}} + \vec{B}_{\text{hyp}}$ (figure I-11c). En effet, dans le cas de la plupart des ferrites, les champs hyperfins portés par les moments de Fe en site octaédrique et tétraédrique sont voisins et conduisent à des sextuplets peu résolus, ne permettant de distinguer et estimer quantitativement les proportions respectives de chacune des composantes (la solution est étroitement liée aux hypothèses d'ajustement dans le choix des largeurs de raies : égales, libres, ...) voir figure 1.11a). Par conséquent, en appliquant un champ magnétique extérieur et compte-tenu du caractère ferrimagnétique, cette imprécision est levée. Ainsi, le champ effectif associé au moment de Fe dans le site tétraédrique devient plus grand que le champ effectif de celui dans le site octaédrique. En effet, il est important de souligner que d'une part, le moment le plus intense s'aligne parallèlement au champ extérieur alors que le moment le moins intense antiparallèlement et d'autre part le champ hyperfin est opposé au moment magnétique

en raison d'une large contribution du terme de contact qui est négative (voir figure 1.11 c). Ces observations permettent d'interpréter le spectre obtenu en présence d'un champ magnétique extérieur où la résolution spectrale permet d'attribuer une composante au site tétraédrique (valeur de déplacement isomérique la plus faible) et l'autre au site octaédrique (valeur de déplacement isomérique la plus élevée) (figure I-11b) ce qui permet dans ce cas d'estimer précisément les proportions respectives.

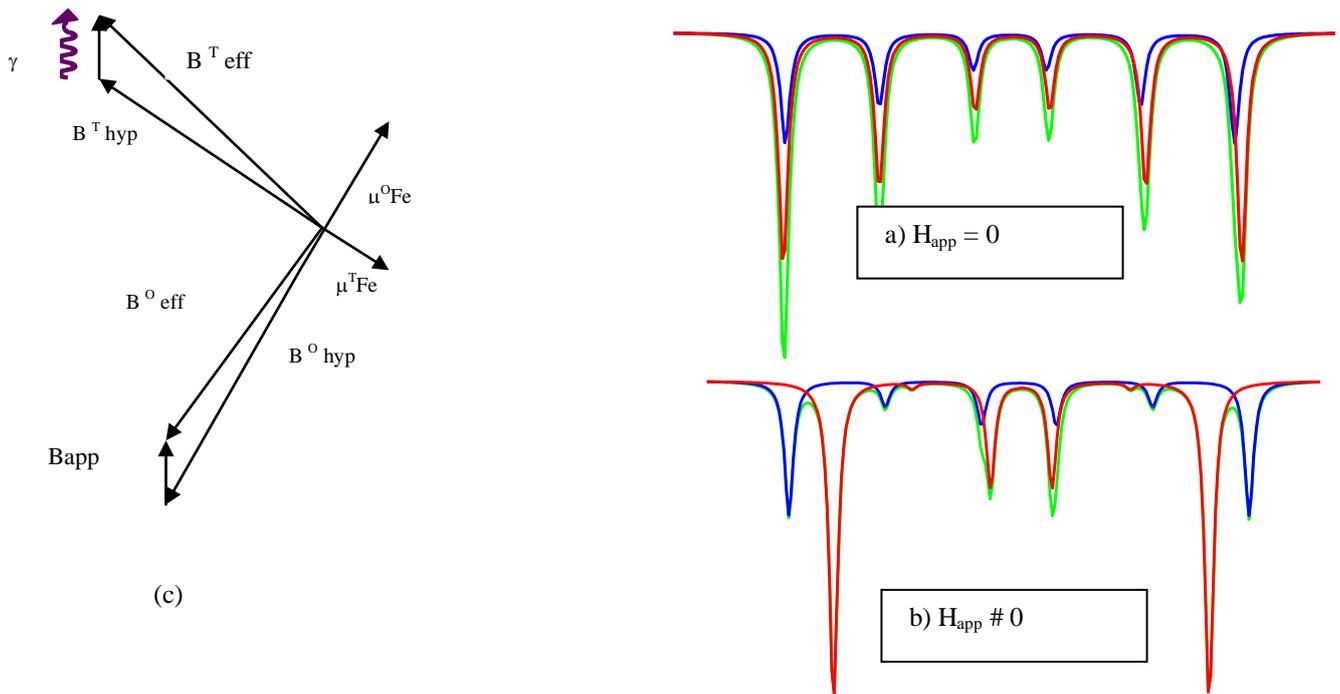


Figure I-11 : a) Spectre Mössbauer hors champ d'une structure ferrimagnétique.
 b) Spectre Mössbauer sous champ magnétique.
 c) Application d'un champ magnétique sur une structure ferrimagnétique.

Dans le cas des spinelles, le problème à résoudre réside dans la détermination de la distribution cationique dans les différents sites. Pour les oxydes de fer, les caractéristiques hyperfines de chaque site sont généralement voisines, ce qui entraîne un manque de résolution spectrale. Pour résoudre un tel problème, l'apport de la spectrométrie Mössbauer sous champ magnétique est déterminant car il permet d'avoir une bonne résolution spectrale et ainsi distinguer les sites tétraédriques et octaédriques. Dans le cas d'une configuration colinéaire le noyau de l'atome A voit un champ effectif $B_{\text{eff}} = B_{\text{app}} + B_{\text{hyp}}$, et le noyau de l'atome B voit le champ effectif $B_{\text{eff}} = B_{\text{app}} - B_{\text{hyp}}$. L'application d'un champ magnétique ne résout pas automatiquement le problème, car le champ magnétique doit être suffisamment grand pour

que les contributions des deux sites soient entièrement résolues. La figure I-12a illustre l'évolution de la forme des spectres Mössbauer en fonction de la valeur du champ appliqué sur une poudre de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dopée à l'étain et obtenue par voie céramique [22]. Le spectre Mössbauer hors champ montre que les contributions de chaque site ne sont pas assez lisibles d'où la nécessité de l'application d'un champ magnétique afin de les séparer. À 8T, le spectre est bien résolu et les intensités des raies intermédiaires sont presque nulles signifiant la présence d'une structure colinéaire et des moments magnétiques parallèles à la direction du champ appliqué et à la direction du rayonnement γ .

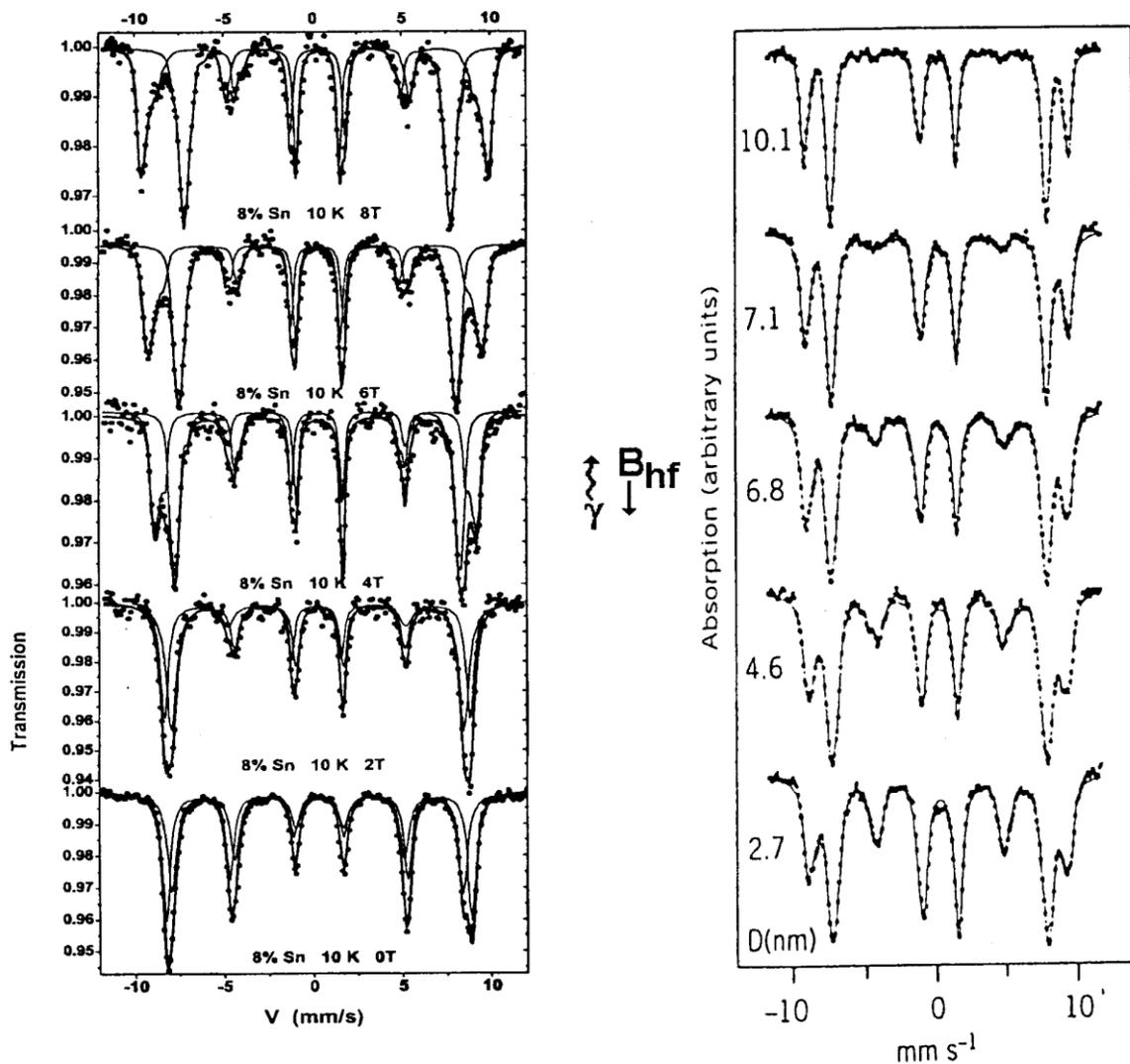


Figure I-12 : (a) Spectres Mössbauer de ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dopée à 8% Sn pour des valeurs du champ extérieur appliqué parallèlement. ($T=10\text{K}$). ([source [22]).
 (b) Spectres Mössbauer de ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) en fonction de la taille de des grains. ($B=6\text{T}$, $T=7\text{K}$). ([source [22]).

L'apport de la spectrométrie Mössbauer sous champ magnétique est également important dans la séparation des contributions des atomes de surface et celles des atomes de cœur. Comme exemple, la figure I-12b montre l'évolution des spectres de la maghémite (γ - Fe_2O_3) obtenus à basse température et sous un champ magnétique intense ($B=6\text{T}$) [23]. Pour les particules présentant un diamètre supérieur à 15 nm, les intensités des raies intermédiaires sont nulles ($\theta_R = 0$) indiquant ainsi une structure ferrimagnétique colinéaire. Cependant, pour les particules dont le diamètre est inférieur à 7 nm, les raies intermédiaires ne sont pas nulles et prouvent ainsi la présence d'un effet de canting des moments magnétiques. Une première interprétation de ce comportement a été donnée par J.M.D Coey qui suggère alors que les moments magnétiques du cœur sont colinéaires et sont entourés d'une couche superficielle dans laquelle les moments magnétiques ne sont pas colinéaires. La non-colinéarité s'explique par la présence d'une anisotropie de surface engendrée par une brisure de symétrie et de l'existence du phénomène de frustration induit par une diminution de proches voisins) [26]. C'est le modèle dit «Core-Shell» de la particule (figure I-13). L'épaisseur de la couche cantée peut être estimée à partir de la relation suivante :

$$e = \frac{r}{2} \sin^2 \theta$$

Où :

e: épaisseur de la couche cantée.

r: rayon moyen de la particule.

θ : angle de canting.

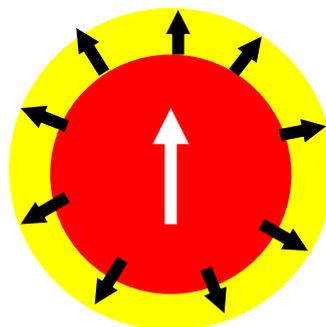


Figure I-13 : Modèle Core-Shell d'une structure 2D. ([source [26]).

Bibliographie.

- [01] W. H. Bragg, *Nature* 95, 561 (1915).
- [02] S. Nishikawa, *Proc, Tokyo Math. Phys. Soc.* 8, 199 (1915).
- [03] V. Nachbaur, G. Tauvel, T. Verdier, M. Jean, J. Juraszek, D. Houvert, *Journal of Alloys and Compounds* 473, 303(2009).
- [04] A. Herpin: *Théorie du Magnétisme* (1968).
- [05] D. Givord, *Magnetism and Synchrotron Radiation*, vol. 565, coll. *Lecture Notes in Physics*. Springer (2001).
- [06] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* 171 (1968).
- [07] J. B. Goodenough, *Magnetism and the chemical bond. Interscience monographs on chemistry, Inorganic chemistry section, Interscience Publishers* (1963).
- [08] V. A. M. Brabers, *progress in spinel ferrite research*, Vol 8, Coll. *Handbook of Magnetic Materials*. Elsevier science, North Holland (1995).
- [09] S. Krupicka and P. Novak, *Ferromagnetic Materials*, Vol 3. Amsterdam: North-Holland, (1982).
- [10] G. J. Long and F. Grandjean, *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, Vol.3, Ch 3: *Mössbauer Effects Studies of Oxidic Spinel*. Plenum Press, New-York (1989).
- [11] S. Brice-Profeta, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (2004).
- [12] W. F. Pong, Y. K. Chang, M. H. Su, P. K. Tseng. *Phys. Rev.* B55, 11409 (1997).
- [13] J. L. Dormann and M. Nogués, *J. Phys.: Condens. Matter* 2, 1223 (1990).
- [14] L. Néel, *Ann. Phys.* 3, 137(1948).
- [15] Y. Yafet and C. Kittel, *Phys. Rev.* 87, 290 (1952).
- [16] S. Geller, H. J. William, G. P. Espinoza. G. P and R. C. Sherwood, *Bell. Syst. Tech. J.* 63, 565 (1964).
- [17] Rosenwaig, *Can. J. Phys.* 48, 2857 (1970).
- [18] P. A. Dickof, P. J. Shurer, A. H. Morrish, *Phys. Rev.* B22, 115 (1980).
- [19] R. S. Tebble and D. J. Craik: *Magnetic Materials*, John Wiley & Sons Ltd (1969).
- [20] Jianhua Gao, Yitao Cui, Zheng Yang, *Materials science and Engineering B*, Volume 110, issue 2, 111 (2004).
- [21] Ö. Helgason, J. M. Grenèche, F.J. Berry, S.Morup and F. Mosselmans, *J. Phys.: Condens. Matter* 13, 10785(2001).
- [22] E. Tronc, P. Prené, J. P. Jolivet, J. L. Dormann and J. M. Grenèche, *Hyper. Inter.* 112, 97 (1997).

- [23] R. H. Kodama, *J. Magn. Magn. Mater.* 200, 359 (1999).
- [24] J. M. D. Coey, *Phys. Rev. Lett.* 27, 1140 (1971).
- [25] A. H. Morrish and K. Haneda, *J. Appl. Phys.* 52, 2496 (1981).
- [26] A. H. Morrish and K. Haneda, *J. Appl. Phys.* 63, 4256 (1988).
- [27] D. Lin, A. C. Nunes, C. F. Majkrzak and A. E. Berkowitz, *J. Magn. Magn. Mater.* 145, 343 (1995).
- [28] F. Gazeau, J. C. Bacri, F. Gendron, R. Perzynski, Y. L. Raikher, V. I. Stepanov et E. Dubois, *J. Magn. Magn. Mater.* 186, 175 (1998).
- [29] A. E. Berkowitz, R. H. Kodama, S. A. Makhlof, F. T. Parker, F. E. Spada, E. J. McNiff and S. Foner, *J. Magn. Magn. Mater.* 196-197, 591 (1999).
- [30] R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff, et S. Foner, *Phys. Rev. Lett.* 77, 394 (1996).
- [31] C. Kittel, *Phys. Rev.* 70, 965 (1952).

Chapitre II:

Elaboration de nanoparticules et poudres nanostructurées.

**Mécanosynthèse, paramètres et conditions du broyage
mécanique.**

Chapitre II

Elaboration de nanoparticules et poudres nanostructurées. Mécanosynthèse, paramètres et conditions du broyage mécanique.

II-1 : Introduction.

Les ferrites de zinc (ZnFe_2O_4) ont suscité un grand intérêt d'un point de vue étude physico-chimique en raison de l'existence de ces ferrites sous plusieurs formes: (i) assemblées de nanoparticules isolées, (ii) nanoparticules enrobées et (iii) poudres nanostructurées. Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé ces trois formes afin d'établir des comparaisons dans leurs comportements structuraux et magnétiques et ainsi d'en élucider leurs propriétés physico-chimiques. Rappelons brièvement que les nanoparticules étudiées dans ce travail de thèse nous ont été fournies par le Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (Université de Dijon) et l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (Université de Rennes). Elles ont été synthétisées par des méthodes chimiques (sol-gel, lyophilisation, enrobée dans une matrice de silice). Dans un souci de concision, nous ne décrivons pas les méthodes chimiques de synthèse mais nous orienterons le lecteur vers les références [1, 2] qui apportent des éclairages substantiels sur les différentes méthodes chimiques de synthèse usitées. Par contre, le broyage mécanique des échantillons de ferrites de zinc a été effectué à l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans (Université du Maine). A cet effet, dans l'exposé de ce chapitre, nous présenterons le mode préparatoire utilisé ainsi que les conditions expérimentales requises pour l'élaboration de poudres nanostructurées par broyage mécanique. Le mode d'élaboration ainsi que les conditions de broyage (broyeur utilisé, atmosphère de conditionnement, billes, jarres,...) sont décrits dans le paragraphe suivant.

II-2 : Mode de préparation des poudres nanostructurées.

Le broyage à haute énergie présente l'intérêt de contribuer à la formation de phases métastables [3,4]. En revanche, cette méthode ne permet pas de contrôler la morphologie et la répartition granulométrique des grains. Plusieurs types de broyeurs peuvent être utilisés. Ces broyeurs diffèrent par leur capacité, leur vitesse et leur habileté à réduire la contamination.

Dans l'industrie, les broyeurs verticaux à billes ou attriteurs sont largement utilisés car ils contribuent à produire une large quantité de poudre (0.5 à 40kg). Depuis une dizaine d'années, ces broyeurs ont connu des développements permettant leur optimisation tant en ce qui concerne l'homogénéisation du produit que l'efficacité des chocs mécaniques. La vitesse est beaucoup plus faible que celle des broyeurs planétaires et vibrants. Ces broyeurs, efficaces à l'échelle industrielle, sont nettement moins performants pour les études de recherche et développement pour lesquelles les broyeurs planétaires et vibreurs sont couramment usités. Ils sont moins productifs mais peuvent permettre une étude plus qualitative.

Le broyeur vibrant le plus couramment utilisé en laboratoire pour produire des alliages et des poudres nanostructurées est le Spex 8000, pouvant contenir 2 à 40 billes et traiter une quantité de poudre de l'ordre de 10g. Le principe des Spex 8000 composé d'une jarre et de billes est basé sur le mouvement de vibration à haute fréquence d'un cylindre contenant la poudre à broyer et des billes en mouvement selon trois directions orthogonales. Ces degrés de liberté rendent accessibles tous les angles de collision. Des études ont été publiées afin d'apporter des améliorations aux différents types de broyeurs. C'est ainsi que Le Caër *et al.* ont permis de modifier les modèles existants ou de créer des modèles de grande capacité permettant de contrôler les paramètres de fréquences de choc (pour ces derniers les performances du broyeur vibratoire vertical sont : fréquence: 17Hz, amplitude: 30mm, vitesse d'impact=3.5 m/s, quantité de poudre maximale: 250g) [5].

Les broyeurs planétaires et les broyeurs vibrants verticaux ont connu des développements technologiques majeurs au cours de ces vingt dernières années. Selon le type de broyeur utilisé, I. Börner *et al.* ont montré que la taille finale des grains diffère en fonction des paramètres intrinsèques des broyeurs (vitesse, énergie cinétique, fréquence des chocs, ...etc) [6]. Dans le tableau suivant, nous présentons les différentes caractéristiques propres aux différents types de broyeurs.

	Broyeurs			
Paramètres	Attriteur	Vibrant	Planétaire	
			Pulverisette P5	Pulverisette G5
Vitesse des billes (m/s)	0-0.8	<3.9	2.5-4.0	0.24-6.58
Energie cinétique (10-3J/billes)	<10	<120	10-400	0.4-303.2
Fréquence de chocs (Hz)	>1000	200	100	5.0-92.4
Puissance de chocs (W/g/bille)	<0.001	<0.24	0.01-0.8	0-0.56
Température moyenne d'enceinte (°C)	150	60	50-120	

Tableau II-1: Caractéristiques techniques des différents types de broyeur.

II.3 Mécanisme de broyage d'alliages et de composés.

Le broyage des matériaux est largement utilisé dans le domaine industriel avec comme objectif principal la réduction de la taille des grains. Lors du processus de broyage, les particules de poudre sont respectivement aplaties, soudées, fracturées et ressoudées. A chaque collision, une certaine quantité de poudre (environ 100 particules) est piégée entre les billes. Après chaque force d'impact, la particule est déformée entraînant ainsi une fracture. La nouvelle surface créée est capable d'accepter le ressoudage conduisant alors à une croissance de la taille des grains. L'utilisation de matériaux ductiles et souples (alliages), cassants et fragiles (céramiques) fait augmenter la tendance de ces particules à se souder et grossir. Une distribution de taille de particules est définie en considérant des particules dont la taille peut atteindre la taille des particules initiales.

En régime stationnaire, on obtient des poudres nanostructurées constituées de grains orientés différemment avec une forte proportion de joints de grains. La taille finale des grains

dépend plus des caractéristiques mécaniques du matériau broyé que des conditions de broyage: atmosphère utilisé, rapport masse-bille ou intensité de broyage. Ces paramètres influencent généralement la cinétique et éventuellement l'épaisseur des joints de grains qui est typiquement de une à quelques couches atomiques (0.7 nm dans le cas du Fe broyé à une intensité $I=6$).

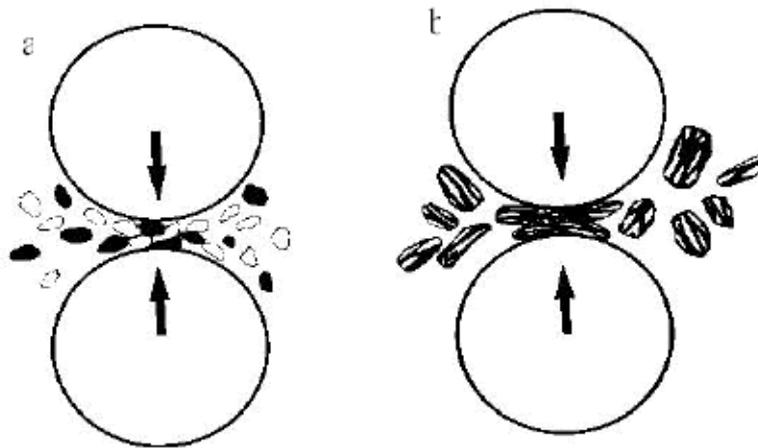


Figure II-5 : Schéma de la dynamique : (a) fragmentation. (b) ressoudage des poudres lors du broyage.

Initialement, le broyage haute énergie ($I=8$) était limité aux matériaux métalliques, mais ces dernières années, il s'est étendu aussi aux matériaux ioniques, semi-conducteurs, céramiques et plus récemment aux matériaux organiques. La mécanosynthèse dite indirecte permet par activation mécanique d'accélérer et/ou de modifier des processus liés à la diffusion thermique telle que les transitions de phases induites par recuit, les réactions exothermiques autoentretenues et le frittage.

II-4: Description du broyeur planétaire P7.

Le type de broyeur utilisé pour notre étude est le broyeur P7. C'est un broyeur pulverisette 7 de marque FRITSCH constitué d'un plateau animé d'un mouvement de rotation sur lequel on dispose deux jarres tournant autour de leur axe dans le sens opposé du mouvement du plateau (figure II-6). Les forces centrifuges résultantes des différents mouvements (figure II-7) agissent sur la poudre contenue dans les jarres et produisent des effets de choc à haute énergie, des frottements de billes sur les parois des jarres. L'énergie d'impact des billes dépend de la vitesse de rotation des jarres et du plateau. Dans le cas de notre travail, l'utilisation du broyeur P7 n'est pas fortuite car ce dernier est muni d'un index

de rotation allant de 1 à 10, permettant ainsi de contrôler la vitesse de rotation. Y. Labaye a montré selon une approche numérique que la vitesse des jarres est le double des vitesses du plateau (figure II-8). Les jarres peuvent ainsi atteindre une vitesse de l'ordre de 20 tours par seconde et la force centrifuge qui en résulte permet d'atteindre une valeur d'environ 12 fois la gravité terrestre. Il est utile de mentionner que des investigations rapportées dans la littérature ont conduit à la détermination de la fréquence, de la puissance et du taux d'énergie de choc [7,8].

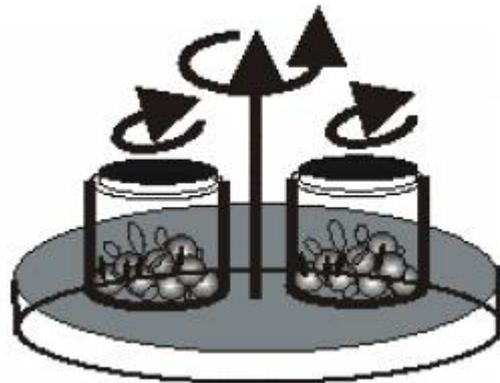
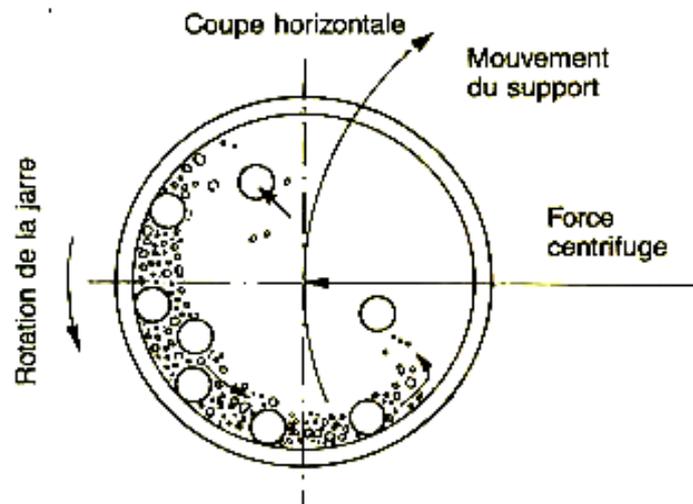


Figure II-6: Broyeur planétaire, principe de mise en rotation des jarres.



FigureII-7 : Mouvement des billes à l'intérieur des jarres.

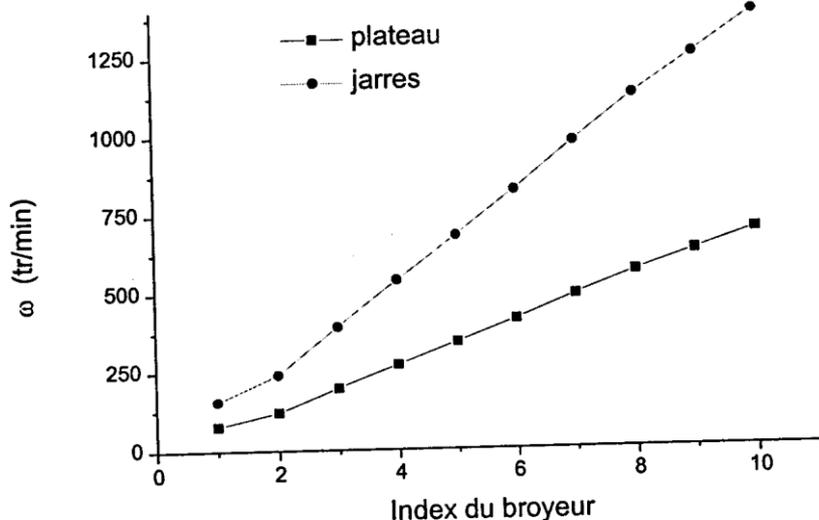


Figure II-8: Vitesse du plateau et des jarres en fonction de l'index de rotation du broyeur planétaire P7 (calibration réalisée par Y. Labaye à l'aide d'un tachymètre).

II-5 : Nature des équipements de broyage, atmosphère, vitesse.

Le broyage à haute énergie est un processus qui permet d'obtenir des poudres nanostructurées. Cette obtention n'est pas garantie dans tous les cas, car les poudres issues de la mécanosynthèse peuvent subir des contaminations à différents niveaux dont les causes sont multiples [9]. On peut citer: *(i)* la nature des équipements de broyage (matériau constituant les jarres et les billes), *(ii)* l'atmosphère du broyage, *(iii)* l'intensité du broyage.

Le contrôle de l'atmosphère est important car durant le broyage les poudres nanostructurées sont très réactives à leur environnement à cause de leur grande surface spécifique mais aussi de la présence des joints de grains. Pour s'affranchir d'une telle contrainte, nous avons procédé à la préparation de nos échantillons et au remplissage des jarres sous atmosphère d'argon (boîte à gants). Les jarres seront à nouveau ouvertes qu'à la fin du broyage.

La nature du matériau utilisé pour les jarres et les billes lors d'un broyage à haute énergie est très importante, puisque à chaque impact des billes sur les parois de la jarre, ces

matériaux peuvent se disloquer et s'incorporer dans le produit final. Selon les matériaux, une réaction entre les poudres à broyer et le matériau constituant les jarres et les billes peut-être observée. Si cela se produit, il est alors préférable d'utiliser des jarres et des billes de même nature que les matériaux à broyer. Divers matériaux sont alors disponibles: acier, carbure de tungstène, agate ou zircon. Dans notre cas, nous avons utilisé des jarres et des billes en carbure de tungstène. A titre de précaution expérimentale, un diagramme de rayons X a été effectué au début du broyage afin de s'assurer de l'inexistence du carbure de tungstène dans nos poudres broyées.

Pour conclure, notons que deux types de broyage ont été mis en œuvre: une première série à intensité I=8 (rotation des jarres à 1100tr/mn) et une seconde à intensité I=4 (550tr/mn). La masse initiale des poudres dans la jarre est 1g. Les paramètres de broyage sont recensés dans le tableau II-2.

Nature de la Jarre et bille	Nombre de billes	masse billes/ masse poudres	Temps de broyage (h)
Carbure de tungstène (WC)	4	1/50	1,3,6,12,24,48 (I=8) 1,3,6,12,24,48,72 (I=4)

Tableau II-2: Paramètres de broyage utilisés (le prélèvement ne se fait pas de manière intermédiaire)

Bibliographie.

- [1] F. Grasset, N. Labhsetwar, D. Li, D. C. Park, N. Saito, H. Haneda, O. Cador, T. Roisnel, S. Mornet, E. Duguet, J. Portier, and J. Etourneau, *Langmuir* 18, 8209 (2002).
- [2] N. Millot, B. Xin, C. Pighini, D. Aymes, *Journal of the European Ceramic Society* 25, 2013 (2005).
- [3] C. Suryanarayana, *Progress in Materials Science* 46, 1 (2001).
- [4] D. Turnbull, *Metall. Trans.* 12 A, 695 (1981).
- [5] Le Caër, *Pour la Science*, 6(3), p. 22-23 (1992).
- [6] I. Börner et J. Eckert, *Mat. Sci. Eng.* A226-228, 541 (1997).
- [7] M. Abdellaoui and E. Gaffet, *Journal of Alloys and Compounds* 209, 351 (1994).
- [8] M. Abdellaoui et E. Gaffet, *Acta Metallurgica Materialia* 43, 1087 (1995).
- [9] C. Suryanarayana, *Intermetallics* 3, 153 (1995).

Chapitre III :
Analyse structurale et microstructurale.

Chapitre III

Analyse structurale et microstructurale.

III-1 : Introduction.

Au cours de ces dernières décennies, plusieurs procédés expérimentaux tels la diffraction des neutrons, le rayonnement synchrotron, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique en transmission,...etc, ont été utilisés de façon systématique pour parfaire les investigations des propriétés microstructurales de matériaux cristallins de différentes symétries. La diffraction neutronique est une technique où les neutrons ont une forte pénétration dans les matériaux, elle permet non seulement d'apporter des informations sur la structure atomique mais aussi sur la structure magnétique. Elle permet aussi la localisation des atomes d'hydrogène et plus généralement des atomes légers et peut contribuer aussi à la détermination de la distribution cationique. Le rayonnement synchrotron conduit à une acquisition rapide de diffractogrammes, permettant de suivre les phénomènes dynamiques (cinétiques de transformation, cristallisation). En outre, il contribue à la détermination de la structure cristalline de systèmes complexes voire de matériaux nanostructurés et aussi de composés biologiques (protéines).

La diffraction des rayons X (DRX) est aujourd'hui l'une des techniques la plus largement répandue pour étudier et caractériser la structure et les propriétés microstructurales d'un solide cristallin. C'est dans les années soixante-dix que Rietveld a développé une méthode d'affinement des données de diffraction de rayons X permettant d'en élucider la structure cristalline et de quantifier les phases présentes. Elle est utilisée pour étudier aussi bien le comportement des semi et supraconducteurs que celui des alliages, des minéraux, des substances pharmaceutiques, des polymères,...etc. La caractérisation par les rayons X permet de mesurer les intensités et les positions des pics afin d'une part d'identifier les phases présentes dans l'échantillon et d'autre part de préciser la qualité cristalline. Deux catégories d'imperfections structurales peuvent entraîner l'élargissement de la raie: *(i)* effet de taille. *(ii)* effet de microcontrainte. Dans le premier cas, l'élargissement de la raie est inversement proportionnel à la taille des grains en relation avec la formule de Scherrer [1]. Le deuxième effet est dû à la présence de défauts cristallins donnant naissance à une distribution de

distances réticulaires autour de la distance moyenne $\langle d \rangle$ entraînant alors un élargissement des pics de diffraction. L'analyse microstructurale du matériau consiste en une déconvolution des effets de taille et de microcontrainte.

De plus, il est important de souligner que la microscopie électronique en transmission (MET) constitue une technique très intéressante pour la caractérisation des matériaux. Elle peut-être d'un apport complémentaire aux caractérisations microstructurales obtenues par la diffraction des rayons X. Ainsi, elle apporte des informations sur la morphologie, la taille des grains et la distribution de taille.

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord les différents effets susceptibles d'entraîner un élargissement des pics de Bragg sur les diffractogrammes tout en justifiant plus particulièrement le choix de la méthode d'analyse microstructurale. Ensuite, une description des différents modèles d'ajustement des différents diffractogrammes obtenus pour les nanoparticules et poudres broyées est présentée. L'évolution des paramètres microstructuraux en fonction du temps de broyage est décrite. Dans la dernière étape, une revue des investigations menées par microscopie électronique en transmission est également illustrée.

III-2: Paramètres d'influence du profil de diffraction.

III-2-1 : Effet de taille.

Il est dû à la taille finie T des domaines de diffraction cohérente (ou taille des cristallites) à l'intérieur des particules ou grains. En général, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale [1]. L'élargissement de la raie caractérisée par la largeur intégrale β est inversement proportionnel à la dimension apparente des domaines de diffraction cohérente D et s'exprime suivant:

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

où λ est la longueur d'onde des rayons X, D est la taille de cristallites, θ représente l'angle de diffraction. K est la constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites (généralement proche de 1).

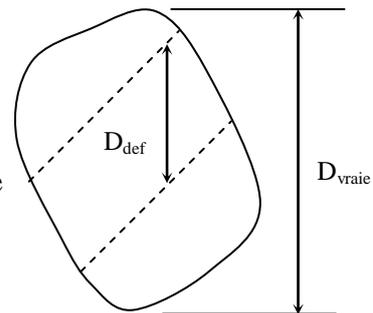
III-2-2 : Effet de microcontraintes (micro-distorsion).

L'élargissement du pic de Bragg autour de sa position d'équilibre est dû aux microdéformations du réseau cristallin générées par la présence dans les cristallites d'un champ de microcontrainte associé à une distribution de forces de compression et/ou d'étirement. L'effet de distorsion a plusieurs origines: présence de défauts cristallins (dislocations, lacunes, défauts d'empilement), dilatation ou contraction thermique. Les effets de taille et de microdistorsion provoquent un élargissement symétrique. L'asymétrie observée dans le profil de diffraction est due à des effets instrumentaux.

Les défauts d'empilement contribuent à un élargissement semblable à l'effet de taille. L'effet de l'élargissement dépend de la réflexion et conduit à un graphe non linéaire dans la méthode de Williamson [2]. Deux contributions qui sont la taille moyenne apparente des cristallites et le diamètre effectif des défauts d'empilement interviennent dans l'estimation de la taille effective mesurée pour une réflexion. Cette taille effective s'exprime alors:

$$\frac{1}{D_{eff}} = \frac{1}{D_{Vraie}} + \frac{1}{D_{def}}$$

où D_{Vraie} représente la taille de la cristallite, D_{def} la distance entre deux défauts (défaut d'empilement).



La présence de défauts conduit à une taille effective de cristallite, déterminée par la taille vraie et la densité des défauts [3]. Ainsi, si: $D_{def} \ll D_{vraie}$ alors $D_{eff} = D_{vraie}$. Si seul l'effet de taille est pris en considération, alors l'erreur commise sur l'estimation de la taille des cristallites sera grossière. Il importe de souligner que la contribution des défauts d'empilement ou déplacement de Bragg est très importante dans les alliages.

III-3 : Méthodes d'analyse du profil de raie.

Parmi les méthodes permettant de séparer les contributions de taille et de microdéformations aux profils et à l'élargissement de raies, nous pouvons citer celles de: (i) Williamson-Hall [2]. (ii) Langford [4]. (iii) Warren-Averbach [5,6].

Le choix de l'utilisation de l'une ou de l'autre méthode dépend alors de la solution recherchée, de la résolution du diagramme et de la connaissance (à priori) du matériau à

étudier. Elles permettent de déduire la taille des cristallites et les microdéformations à partir de l'élargissement des pics de diffraction. Toutes ces méthodes permettent d'extraire les paramètres microstructuraux des pics de diffraction. La formule de Scherrer [1] reste la plus utilisée mais donne seulement une information partielle: l'élargissement de la raie est dû à un effet de taille des domaines de diffraction cohérents [7,8]. Contrairement à Scherrer, Wilson et Stokes [9] postulent que l'élargissement de la raie est causé par un effet de microcontrainte. Dans la plupart des cas, l'élargissement de la raie provient de la présence simultanée des deux effets.

La méthode de Williamson-Hall [2] utilise les largeurs à mi-hauteur et les largeurs intégrales β et permet une séparation des deux effets d'élargissement. Elle consiste à reporter les largeurs intégrales β des raies de diffraction en fonction de la variable S ($S = 2\sin(\theta)/\lambda$, β est définie comme le rapport entre l'aire comprise sous la raie et l'intensité de la raie). Dans l'hypothèse d'un profil de Cauchy, on trace β en fonction de S , alors que dans l'hypothèse d'un profil gaussien on trace β^2 en fonction de S^2 . L'extrapolation par une droite du diagramme de Williamson permet d'obtenir d'une part l'ordonnée à l'origine (cette ordonnée est inversement proportionnelle à la dimension moyenne des cristallites) et d'autre part, la pente qui est proportionnelle aux microdéformations.

La méthode de Langford [4] est applicable pour des profils de raie de type Voigt (convolution résultante d'une lorentzienne et d'une gaussienne) et pour des profils pseudo-Voigt (résultant d'une combinaison linéaire de ces mêmes fonctions). De Keiser *et al* ont proposé une méthode permettant de déterminer analytiquement ou graphiquement les largeurs intégrales β_L et β_G des composantes de Cauchy et gaussienne d'un profil Voigt [10]. Les valeurs de β_L et β_G permettent ensuite de remonter à la taille des domaines cohérents et aux microdéformations en postulant que β_L est inversement proportionnelle à la taille et que β_G est proportionnelle aux microdéformations [11].

La méthode de Warren- Averbach [5,6] doit être normalement combinée avec la procédure de déconvolution de Stokes, mais finalement ses résultats coïncident avec certaines approches simplifiées des largeurs intégrales. Contrairement aux autres méthodes qui supposent que l'élargissement de la taille et des microdéformations soient modélisées par des fonctions (gaussienne, lorentzienne...), celle de Warren-Averbach fait abstraction sur la forme des raies. Dans cette procédure, le profil de diffraction et l'analyse microstructurale est

basée sur la méthode des séries de Fourier, l'expression du profil de raie de diffraction à l'ordre n s'écrit :

$$I(n, s) = C \sum_{m=-\infty}^{\infty} A(n, m) \exp(-2\pi i m d_{hkl} (S - S_0)).$$

d_{hkl} est la distance inter-réticulaire, $S = 2 \frac{\sin \theta}{\lambda}$, $S_0 = \frac{1}{d_{nh,nk,nl}} = 2 \frac{\sin \theta_{nh,nk,nl}}{\lambda}$. C est une constante de proportionnalité ne comprenant que des fonctions S lentement variables (facteur de Lorentz et polarisation) et les termes $A(n, m)$ décrivent les coefficients de Fourier du profil vrai (profil expérimental).

Ici, la correction instrumentale s'opère par simple division des coefficients de Fourier du profil expérimental par ceux du profil instrumental et la suite d'analyse s'effectue ainsi sur un profil directement lié aux propriétés microstructurales du matériau. Les coefficients de Fourier $A(n, m)$ s'expriment comme le produit de deux termes, un premier terme $N(m)$ ne dépendant que de la taille moyenne des cristallites et un second $J(n, m)$ ne dépendant que de la déformation de la maille élémentaire. Cette déformation a pour effet de déplacer les mailles élémentaires les unes par rapport aux autres, si bien que FF^* (F : facteur de structure) s'en trouve modifié.

En considérant que X_m est le déplacement relatif d'une paire de cristallites séparées par m distances interréticulaires. On montre alors que:

$$J(n, m) = |F|^2 \langle \exp(-2\pi i n X_m) \rangle$$

Nandi *et al* [12] considèrent que les termes $N(m)$ dépendant de la taille varient selon une fonction de Lorentz et s'expriment en fonction de la taille moyenne $\langle L \rangle$ par :

$$N(m) = \exp\left(-\frac{L}{\langle L \rangle}\right).$$

III-4 : Choix de la méthode et du programme.

L'obtention d'une taille moyenne reflétant une grandeur voisine de la réalité nécessite la déconvolution des contributions de taille et de microdéformation sur l'ensemble des pics. Pour cela, notre choix s'est porté sur le programme Maud (Materials Analysis Using Diffraction). Ce programme (développé par Lutterotti *et al.* [13]) est basé sur la méthode de Warren-Averbach et utilise un affinement de structure de type Rietveld [14,15]. Il permet une caractérisation moyenne du matériau en calculant les paramètres structuraux tels que la taille des grains et les microcontraintes ainsi qu'une estimation du pourcentage de chaque phase utilisée pour l'affinement. En outre, il prend en considération l'anisotropie de forme et la texture.

III-4-1: Acquisition des données.

Les diffractogrammes X ont été obtenus sur un diffractomètre à poudre de type Kristalloflex Siemens à anti cathode de cuivre $K\alpha$ ($\lambda=1.54060\text{\AA}$) du Laboratoire des Oxydes et Fluorures (LDOF) de l'Université du Maine. Nous avons enregistré des spectres lents dans la gamme $15^\circ < 2\theta < 120^\circ$ avec un pas angulaire de 0.02 pour minimiser le bruit de fond, et aussi pour recueillir toutes les données nécessaires contenues dans la forme, la largeur et le profil des raies. Dans le tableau ci-dessous sont indiqués les paramètres d'acquisition.

Longueur d'onde ($\lambda_{\text{cu}K\alpha}$) (\AA)	1.54060
Masque primaire (mm)	10
$2*\theta_{\text{initial}}$ ($^\circ$)	15
$2*\theta_{\text{final}}$ ($^\circ$)	120
Pas (en $2*\theta$) ($^\circ$)	0.02
Nombres de points	5295
Comptage par point (s)	8
Durée d'acquisition (h)	12

Tableau III-1 : Paramètres d'acquisition du diffractogrammes à poudre (Philips X'pert).

Avant d'aborder l'analyse par rayons X, il est important de signaler que dans les procédures de décomposition du diagramme ou des affinements de profil, on a préféré utiliser des fonctions analytiques qui approximent la fonction pseudo-Voigt, bien adaptée pour décrire le profil de diffraction. En pratique, cette fonction de résolution instrumentale est décrite par les paramètres affinales de la formule de Caglioti [16] (U , W , V), $H^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W$ pour décrire la dépendance angulaire de la largeur du pic, et le paramètre de mélange η . Le paramètre de mélange η qui définit la forme du pic entre les limites gaussiennes ($\eta=0$) et lorentziennes ($\eta=1$) peut aussi varier avec l'angle de diffraction 2θ . Ce paramètre est cependant difficilement interprétable physiquement. Dans la suite du traitement des diffractogrammes les paramètres instrumentaux seront fixés pour les différentes nanoparticules et poudres broyées.

III-5 : Microstructure des poudres broyées et des nanoparticules.

Les diffractogrammes X des différentes nanoparticules (sol-gel, lyophilisées, enrobées dans la silice) ainsi que ceux correspondants aux poudres broyées ($t=0h$, $6h$, $12h$ et $48h$) sont présentés sur les figures III-1 et III-2. Tous les pics de diffraction obtenus sont attribués à la phase spinelle. Dans le cas des nanoparticules, on remarque que les positions des différentes raies coïncident avec celles de la poudre macroscopique sauf qu'elles sont plus larges et moins intenses que celle du massif. Cependant, pour la ferrite de zinc enrobée dans la silice, l'observation des différentes raies reste difficile à effectuer. Les paramètres de maille mesurés sont comparables à ceux de $ZnFe_2O_4$ massif ($a=8.44\text{\AA}$).

Dans le cas des poudres broyées, une conservation qualitative des positions des différentes raies (avant et après différents temps de broyage) est enregistrée. Cependant, la largeur des raies augmente avec l'augmentation du temps de broyage alors que l'intensité des raies diminue. Il est à noter que pour une certaine durée de broyage, il est difficile de différencier un échantillon broyé à $t=12h$ de celui broyé à $t=48h$. Les paramètres de maille varient avec le temps de broyage mais demeurent caractéristiques de ceux de $ZnFe_2O_4$ massif.

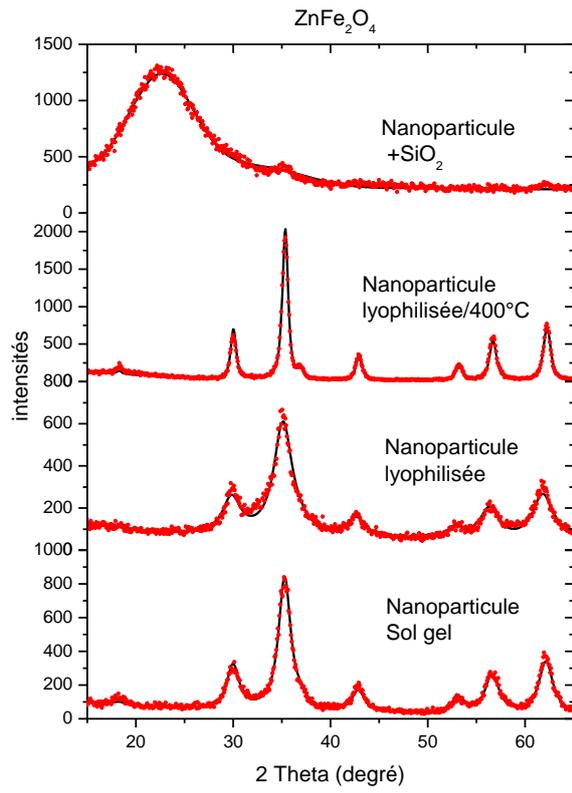


Figure III-1 : Diffractogrammes X des différentes nanoparticules.

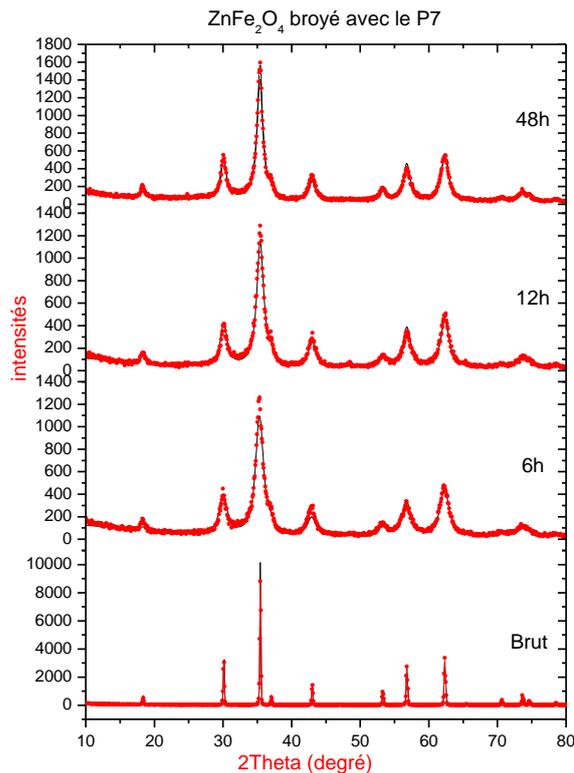


Figure III- 2 : Evolution des diffractogrammes X des poudres broyées en fonction du temps de broyage.

III-6 : Procédure d'affinement des différents diffractogrammes.

Dans le but de lever le moindre doute sur l'existence supposée ou non de l'inversion cationique au sein de nos échantillons, nous avons ajusté nos différents diffractogrammes en utilisant trois modèles d'affinement différents : *(i)* franklinite ou phase spinelle de $ZnFe_2O_4$ massif (spinelle directe). *(ii)* Franklinite et trévorite (spinelle inverse). *(iii)* Présence d'une inversion cationique.

III-6-1 : Affinement par la franklinite.

Dans cette première approche, nous avons ajusté nos spectres X en utilisant la franklinite comme phase principale (les atomes de zinc occupent les sites tétraédriques tandis que ceux du fer occupent les sites octaédriques). Le groupe d'espace correspondant à cette phase est $Fd\bar{3}m$. Les paramètres instrumentaux (asymétrie, U, V, W, η) étant fixes, seuls le paramètre de maille, la taille moyenne des grains et les microcontraintes sont ajustés au cours de l'analyse. Les figures III-3, III-4, III-5 illustrent respectivement les

ajustements obtenus sur les nanoparticules élaborées par lyophilisation et sol-gel ainsi que ZnFe_2O_4 broyé à $t=24\text{h}$.

La lecture des résultats montre que les intensités des pics sont bien ajustées. Dans le cas des poudres broyées, les intensités des raies diminuent et leur élargissement augmente en fonction du temps de broyage. Dans cette approche, une géométrie sphérique des grains est supposée. La ligne noire qui se trouve au dessous des diffractogrammes correspond à la différence entre la courbe expérimentale et théorique. Le profil de cette ligne (droite) révèle alors le bon ajustement de nos diffractogrammes. La ligne de base, qui représente le bruit de fond est ajustée par un polynôme de degré 4.

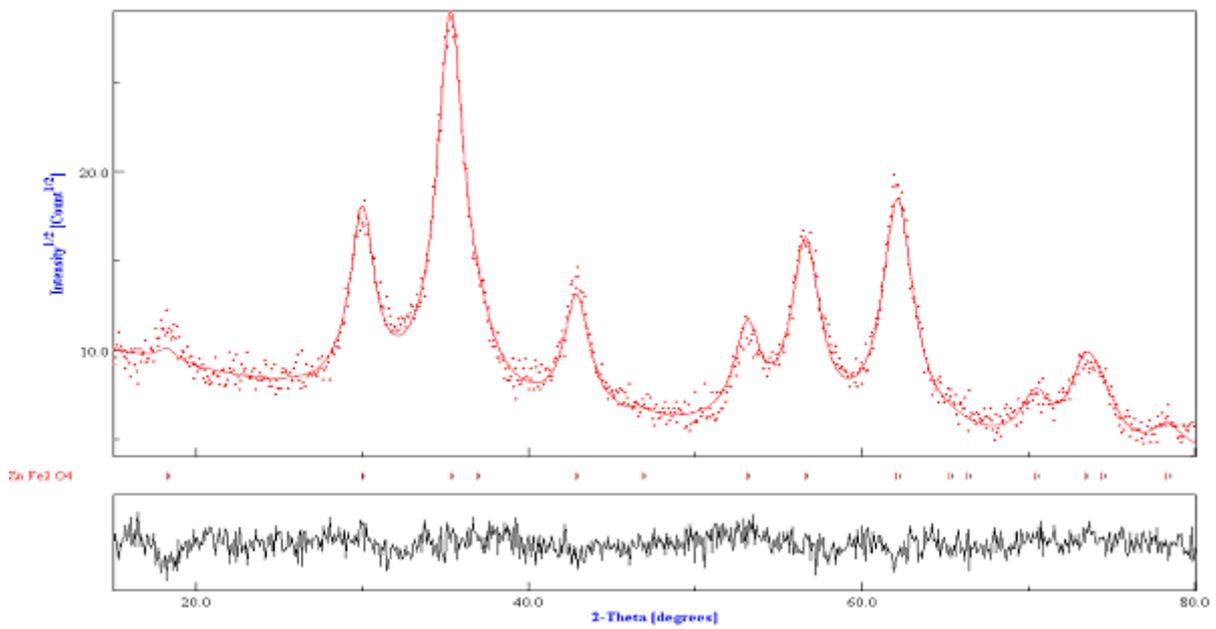


Figure III-3 : Diffractogramme de nanoparticules élaborées par lyophilisation.

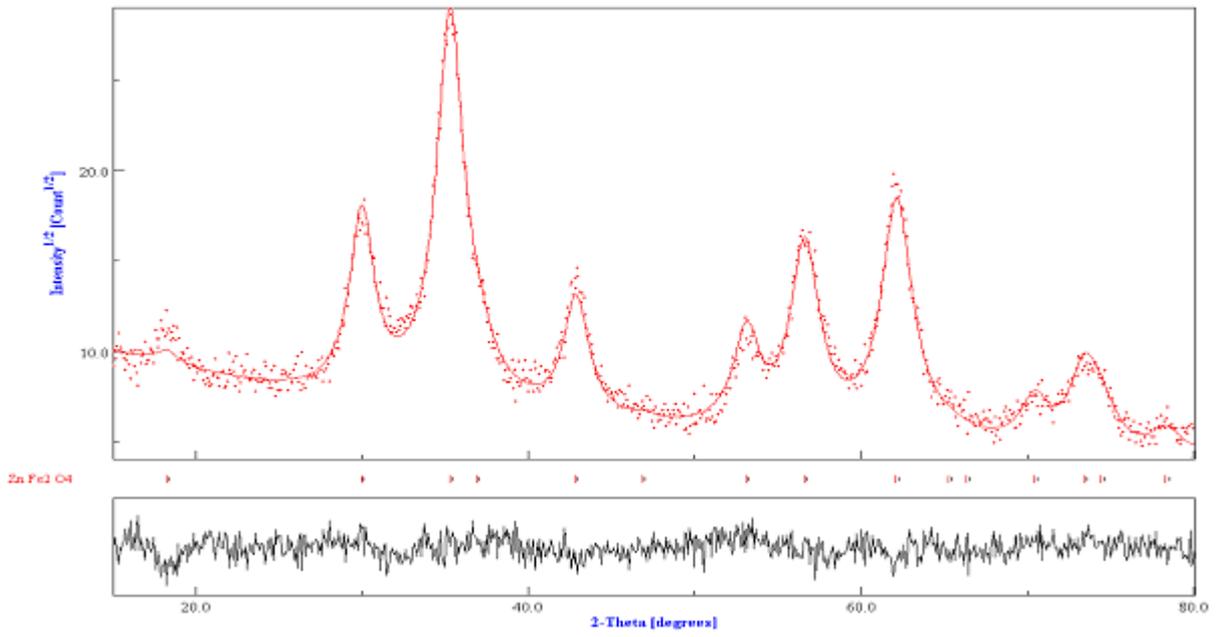


Figure III- 4 : Diffractogramme de nanoparticules élaborées par sol-gel.

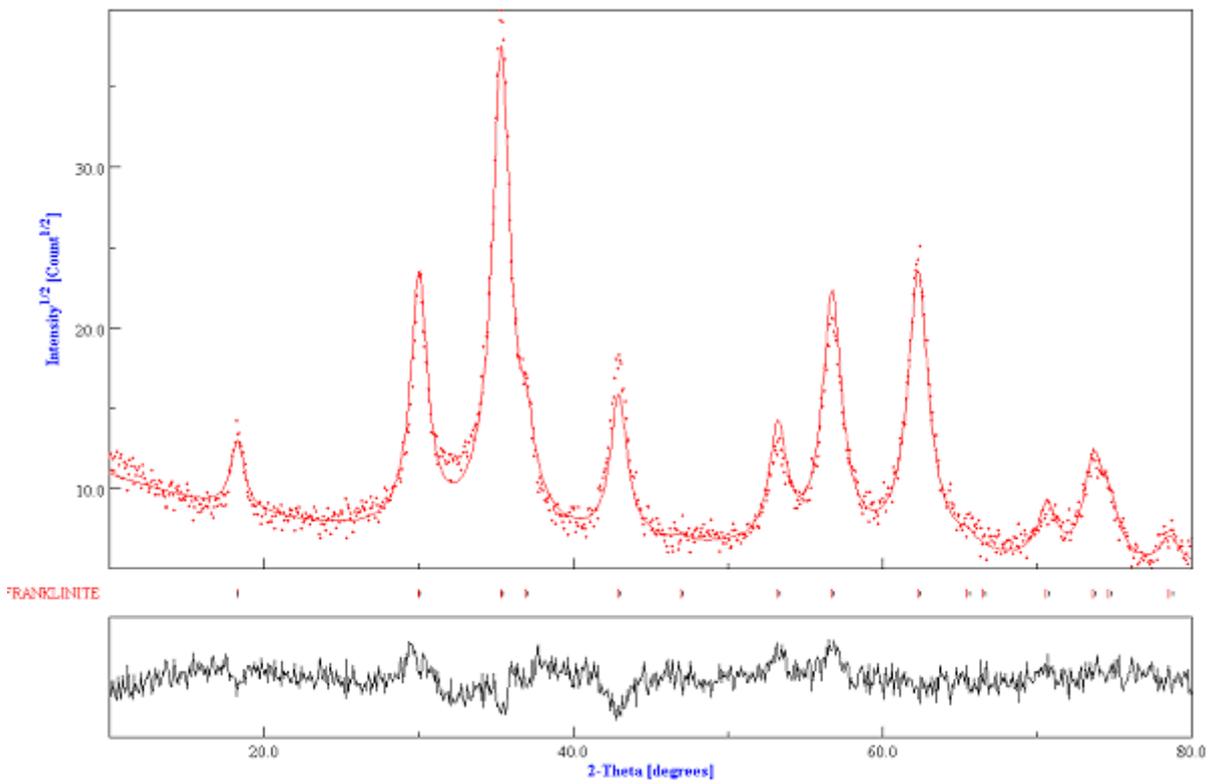


Figure III- 5 : Diffractogramme de ZnFe₂O₄ broyé pendant 24h.

Les paramètres cristallins des différentes nanoparticules et poudres broyées sont recensés dans les tableaux III-2 et III-3.

Nanoparticules	Paramètre de maille (Å)	Taille des grains (nm)
ZnFe ₂ O ₄ (sol-gel)	8.460	4 ± 0.4
ZnFe ₂ O ₄ (lyophilisée)	8.508	2.6 ± 0.3
ZnFe ₂ O ₄ (lyophilisée/recuite)	8.457	9.4 ± 1
ZnFe ₂ O ₄ +SiO ₂	8.458	10 ± 1

Tableau III-2: Paramètres microstructuraux des différentes nanoparticules obtenus avec un ajustement par la franklinite.

Temps de broyage (h)	Paramètre de maille (Å)	Taille des grains (nm)	$\langle \sigma_m^2 \rangle (10^{-3})$ (N/ M ²)
0	8.456	250 ± 5	1.5 ± 0.1
1	8.453	7.5 ± 0.8	8.6 ± 0.3
3	8.461	5.3 ± 0.5	12.0 ± 0.4
6	8.464	4.7 ± 0.4	5.0 ± 0.2
12	8.452	4.2 ± 0.4	2.4 ± 0.1
24	8.444	5.3 ± 0.5	2.8 ± 0.1
48	8.446	5.1 ± 0.5	3.2 ± 0.1

Tableau III-3: Paramètres microstructuraux des poudres broyées obtenus avec un ajustement par la franklinite.

Les tailles de grains déterminées pour les différentes nanoparticules sont comprises entre 2.6 et 10nm. Les nanoparticules lyophilisées présentent la plus petite taille alors que celle correspondante aux nanoparticules enrobées dans la silice est plus grande (de l'ordre de 10nm respectivement). Dans le cas des nanoparticules lyophilisées, on observe après recuit, une augmentation de la taille des grains probablement due à l'existence d'une recristallisation des nanoparticules et une diminution du paramètre de maille. Le paramètre de maille obtenu sur les différentes nanoparticules est légèrement supérieur à celui de la phase cristalline de ZnFe₂O₄ (a=8.44Å). La diminution de la taille des grains

engendre un effet de surface plus important. L'augmentation des défauts et des lacunes peut permettre une croissance de la valeur du paramètre de maille. Après recuit, la diminution de la valeur de ce paramètre peut probablement traduire une diminution des contraintes et une amélioration de la cristallinité des nanoparticules [17]. De plus, elle peut résulter d'une augmentation de la taille des grains. Notons aussi que la méthode chimique d'élaboration de chaque nanoparticule influe sur le paramètre de maille, Li *et al.* ont déterminé un paramètre de maille $a = 8.438 \text{ \AA}$ pour des nanoparticules élaborées par sol-gel et dont la taille de grain est estimée à 20nm [18]. Hamdeh *et al.* ont estimé le paramètre de maille ($a = 8.450 \text{ \AA}$) pour des nanoparticules élaborées par aérogel avec des tailles de grains de 8.1nm [17].

Dans le cas des poudres broyées, le paramètre de maille de ZnFe_2O_4 massif (broyé à $t=0\text{h}$) est $a = 8.456 \text{ \AA}$. Il est associé à la franklinite ZnFe_2O_4 (spinnelle directe). Ce résultat est en accord avec ceux trouvés dans la littérature. Le tableau suivant recense les différents paramètres de maille relevés dans la littérature de ZnFe_2O_4 massif.

Paramètre de maille a (Å)	Référence
8.442	[18]
8.440	[19]
8.449	[20]
8.450	[17]
8.443	[21]
8.456	Notre étude

Tableau III-3 : Paramètres de maille recensés dans la littérature et notre étude.

Nous avons représenté l'évolution de la taille des grains en fonction du temps de broyage (figure III-6). Dans la plupart des travaux déjà publiés, il est bien établi que la taille des grains diminue progressivement jusqu'à une certaine limite de temps de broyage, puis reste stationnaire quelque soit ce temps de broyage [19, 22, 23]. Dans le cas de notre étude, un comportement inhabituel est observé. Une diminution de la taille de grains jusqu'à 12h de broyage est relevée, puis une augmentation de cette taille jusqu'à un palier de valeurs sensiblement constantes est observée. La taille minimale est atteinte à $t=12\text{h}$ (environ 4nm). Afin de confirmer ou infirmer la présence de ce phénomène pour un

broyage basse énergie, nous avons réalisé un broyage de faible intensité (intensité $I=4$, 550tr/mn). Ainsi l'influence de l'intensité du broyage sur l'évolution de la taille des grains sera à cet effet analysée. La figure III-7 illustre la variation de la taille des grains en fonction du temps de broyage pour $I=4$. On remarque la présence de deux phases principales. Dans la première, la taille des grains diminue rapidement avec le broyage. Dans la deuxième phase, la taille des grains reste stationnaire quelque soit le temps de broyage. Au vu de ce résultat, ce comportement n'est pas lié aux caractéristiques intrinsèques de l'échantillon mais aux conditions de broyage.

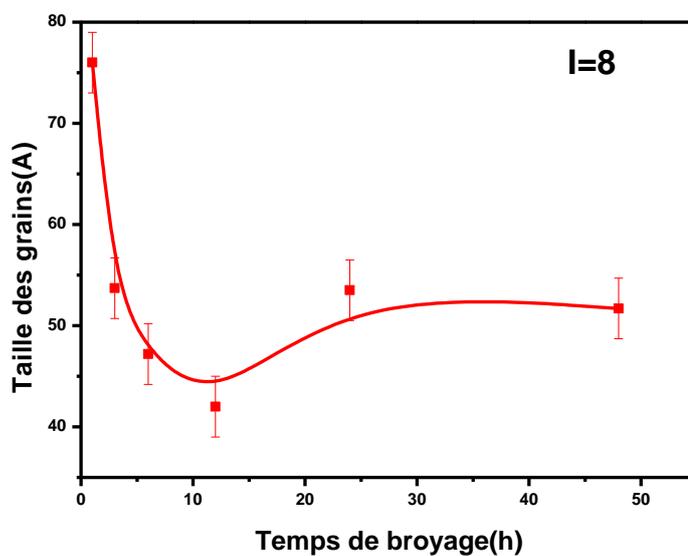


Figure III- 6 : Taille moyenne des grains en fonction du temps de broyage ($I=8$).

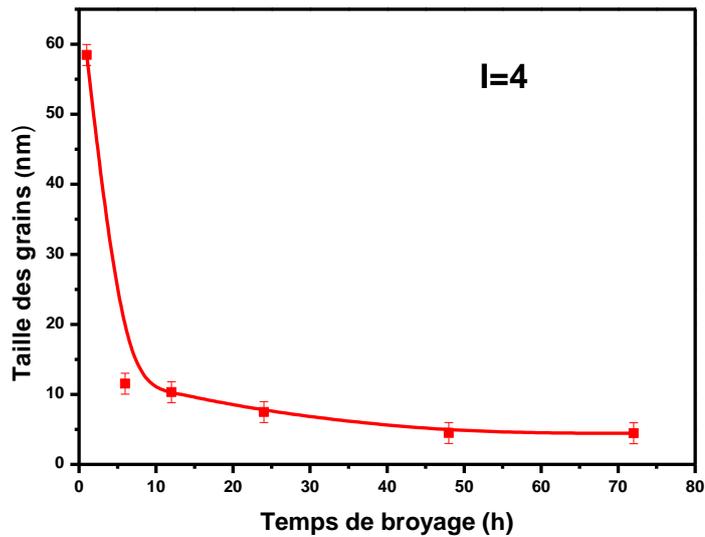


Figure III-7 : Taille moyenne des grains en fonction du temps de broyage (I=4).

III-6-2 : Tentative d'ajustement par deux phases (spinnelle directe et spinnelle inverse).

Afin de confronter les résultats obtenus avec le premier modèle d'ajustement, nous avons entrepris un ajustement en utilisant un second modèle d'affinement de diffractogramme de rayons X. Dans ce deuxième modèle, deux phases sont alors nécessaires pour réaliser un affinement correct. La première est la franklinite qui est une spinelle directe, la deuxième est la trévorite qui est un spinelle inverse (le fer occupant mutuellement les sites tétraédriques et octaédriques, le zinc occupant les sites octaédriques). Le pourcentage de chaque phase, la taille moyenne et les contraintes moyennes de chaque phase sont alors estimés par le programme d'ajustement. Les valeurs moyennes des différents paramètres sont calculées à partir des valeurs moyennes de chaque phase. Les figures suivantes montrent les ajustements obtenus.

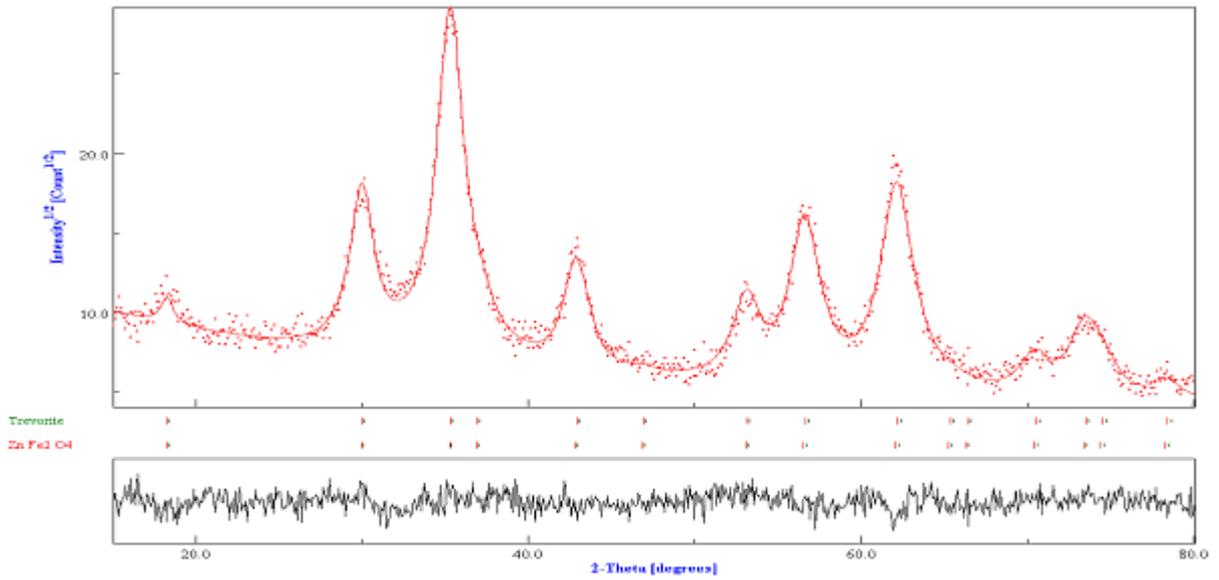


Figure III- 8 :Diffractogramme de nanoparticules (sol-gel) ajusté avec deux phases.

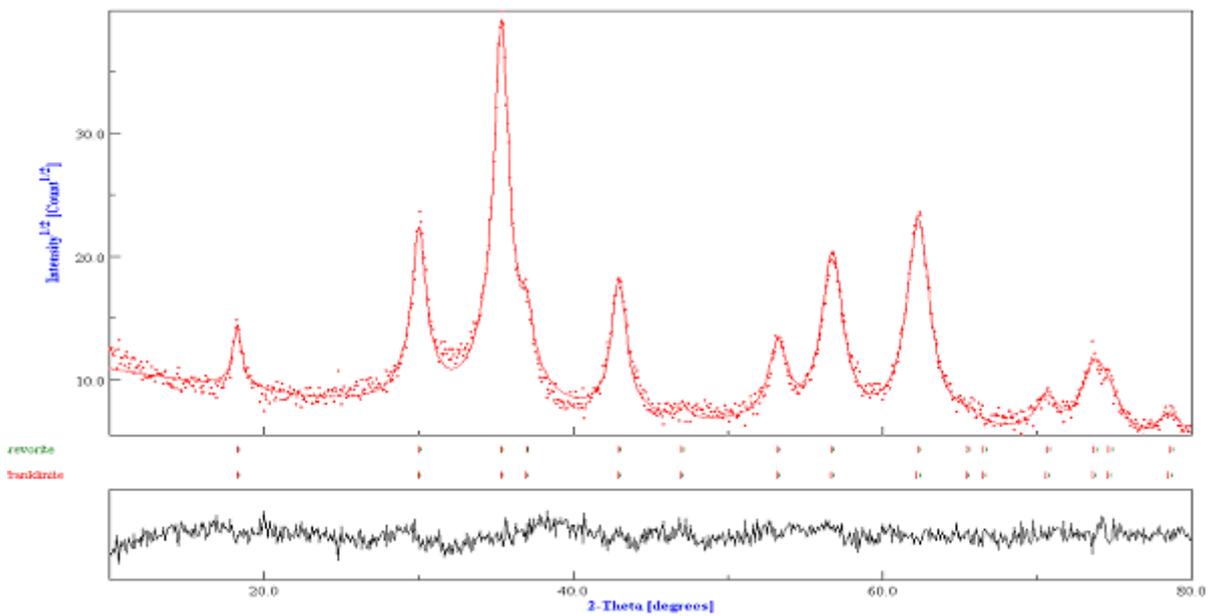


Figure III- 9: Diffractogramme de ZnFe_2O_4 broyé t=48h ajusté avec deux phases.

Les tableaux III-4 et III-5 recensent les valeurs des paramètres microstructuraux obtenus sur les différentes nanoparticules et poudres broyées.

Nanoparticules	Franklinite			Trévorite		
	a (Å)	taille (nm)	Prop. (%)	a (Å)	taille (nm)	Prop. (%)
ZnFe ₂ O ₄ (sol-gel)	8.469	3.4 ±0.4	88 ± 4	8.455	4.2 ±0.4	12 ± 4
ZnFe ₂ O ₄ (lyophilisation)	8.506	2.2 ±0.3	82 ± 4	8.504	2.8 ±0.3	18 ± 4
ZnFe ₂ O ₄ (lyophilisée+recuit à 400°C/2h)	8.459	12.6 ±1.0	29 ± 4	8.456	8.0 ±1.0	71 ± 4

Tableau III-4: Paramètres microstructuraux des différentes nanoparticules.

Temps de broyage (h)	Franklinite				Trévorite			
	a (Å)	$\langle\sigma_m^2\rangle$ (10 ⁻²) (N/M ²)	Taille (nm)	Prop. (%)	a (Å)	$\langle\sigma_m^2\rangle$ (10 ⁻²) (N/ M ²)	Taille (nm)	Prop. (%)
1	8.457 ± 0.005	8.4 ±0.4	7.3 ±0.7	88.5 ± 4	8.444 ± 0.005	35.4 ±0.8	49.7 ±2	11.5 ± 4
3	8.463 ± 0.005	18.0 ±0.5	2.4 ±0.2	47.4 ± 4	8.470 ± 0.005	12.0 ±0.5	11.3 ±1	52.7 ± 4
6	8.465 ± 0.005	12.5 ±0.5	2 ±0.2	43 ± 4	8.440 ± 0.005	11.7 ±0.4	7.3 ±0.7	57 ± 4
12	8.452 ± 0.005	0	3.2 ±0.3	40.8 ± 4	8.443 ± 0.005	11.7 ±0.4	6.0 ±0.6	59.2 ± 4
24	8.452 ± 0.005	6.5 ± 0.3	3.3 ±0.3	49.5 ± 4	8.437 ± 0.005	6.4 ±0.3	8.0 ±0.8	50.5 ± 4
48	8.460 ± 0.005	11.0 ±0.4	3.2 ±0.3	59 ± 4	8.442 ± 0.005	9.7 ±0.4	12.2 ±1	41 ± 4

Tableau III- 5: Paramètres microstructuraux des poudres broyées.

Les résultats obtenus en utilisant le deuxième modèle d'ajustement sont presque similaires au premier modèle. Pour les nanoparticules et aussi bien que les poudres broyées, les valeurs des paramètres de maille sont caractéristiques de ZnFe₂O₄. De plus, nous avons

représenté la variation de la taille des grains en fonction du temps de broyage (Figure III-10). La taille de grain correspondante est la moyenne des tailles de grain des deux phases. Un comportement identique avec le résultat du premier modèle d'ajustement est observé. La taille minimale déterminée dans cet ajustement est de l'ordre de 4nm. Elle correspond à un temps de broyage $t=12h$.

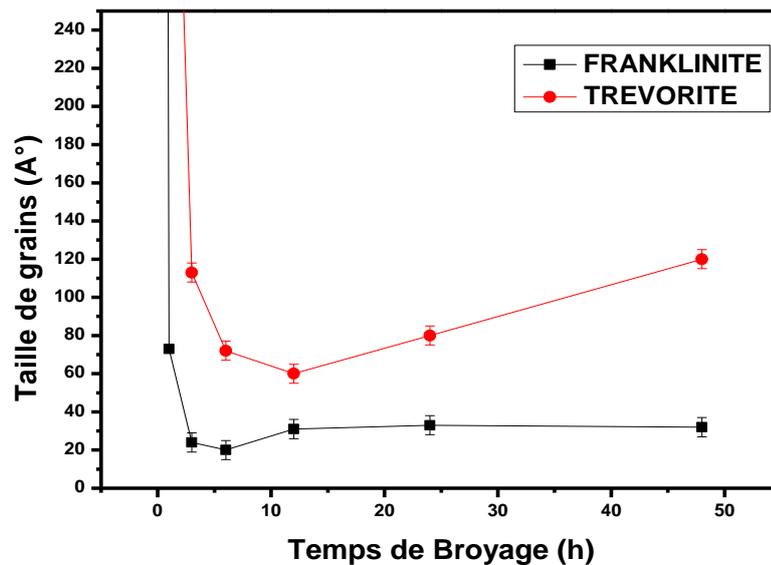


Figure III-10 : Variation de la taille des grains en fonction du temps de broyage.

La figure III-11 représente la variation du paramètre de maille en fonction du temps de broyage. Jusqu'à un temps de broyage $t=12h$, le paramètre de maille augmente. Pour $t>12h$, il diminue. Cette augmentation du paramètre de maille est bien explicitée dans les travaux de Chinnasamy *et al.* (cas des poudres broyées avec le P7 sous atmosphère d'argon: augmentation de 8.4400 à 8.4512 Å après 3 heures de broyage) [19]. Elle est attribuée à l'existence d'une inversion cationique où les ions Zn^{2+} occupent les sites octaédriques. Comme le rayon atomique du zinc est plus grand que celui du fer, ceci justifie alors l'augmentation du paramètre de maille est alors justifiée. Ces mêmes auteurs ont expliqué la diminution de ce paramètre de 8.4512 à 8.4418 Å après 7h de broyage par la déformation des liaisons $[Fe^{3+}]_B-O^{2-}-[Fe^{3+}]_B$. La même interprétation est rapportée par Sepelak *et al.* [21, 24].

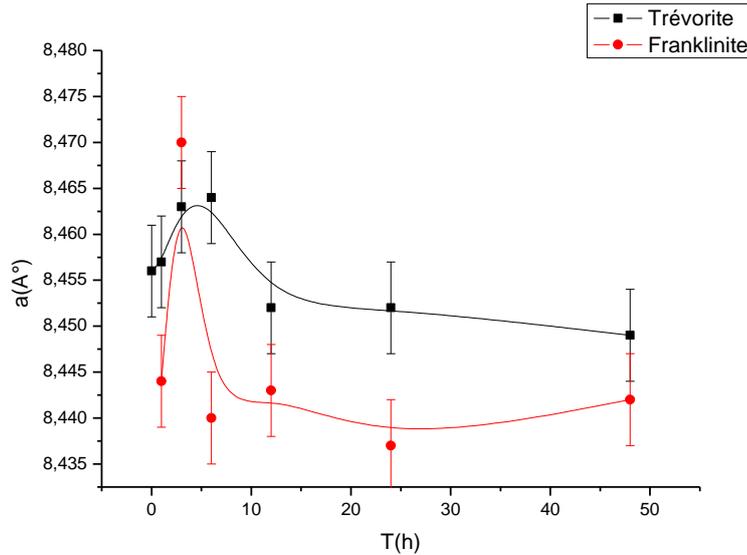


Figure III-11 : Variation du paramètre de maille en fonction du temps de broyage.

III-6-3: Affinement par inversion cationique.

Dans ce modèle d'affinement, la trévorite avec une inversion cationique est prise en considération. L'hypothèse d'ajustement stipule que les atomes de fer et de zinc peuvent occuper les deux sites mutuellement en respectant la stœchiométrie de $ZnFe_2O_4$.

Pour ajuster le bruit de fond, nous avons utilisé un polynôme de degré 4. Les paramètres instrumentaux (asymétrie, U , V , W , η) étant fixes, seuls ceux caractéristiques du matériau (paramètre de maille, taille moyenne des grains et microcontrainte) sont ajustés au cours de l'analyse. La forme des grains est supposée sphérique. Après plusieurs essais d'affinement, nous constatons une amélioration de l'ajustement des profils de raie se traduisant par une augmentation de l'intensité théorique avec des facteurs de qualité satisfaisants confirmant ainsi l'ajustement du diffractogramme. La prise en compte de l'existence d'une inversion cationique dans l'ajustement des diffractogrammes s'avère satisfaisant pour tous les temps de broyage. Les figures suivantes montrent respectivement les diffractogrammes obtenus sur les nanoparticules (sol-gel et lyophilisées) ainsi que sur les poudres broyées pendant 3 heures.

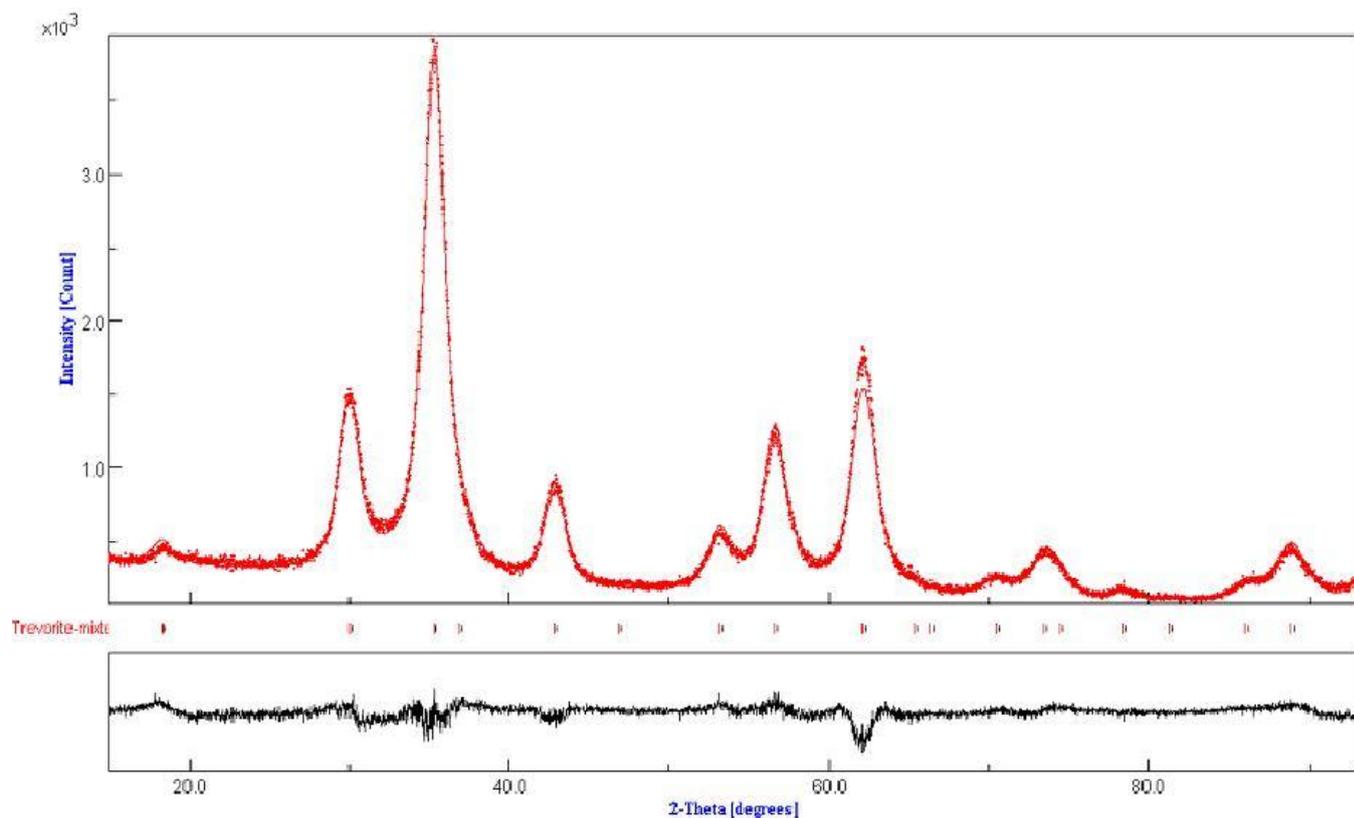


Figure III-12: Diffractogramme de nanoparticules (sol-gel) ajusté avec le modèle de l'inversion cationique.

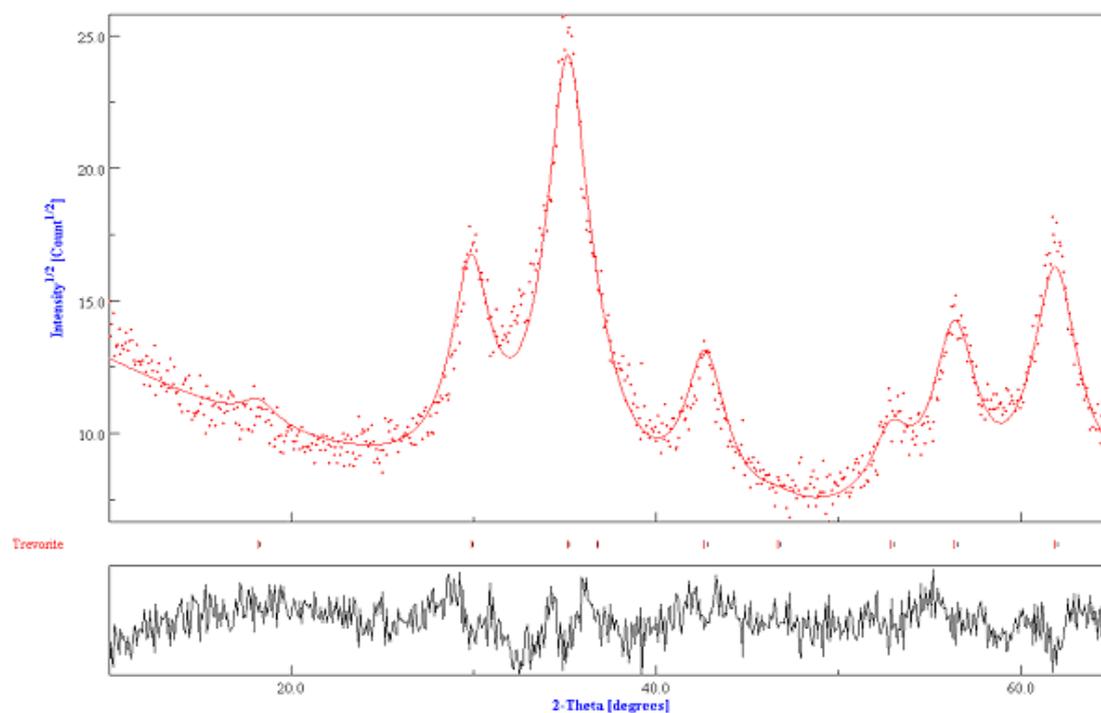


Figure III-13: Diffractogramme de nanoparticules (lyophilisées) ajusté avec le modèle de l'inversion cationique.

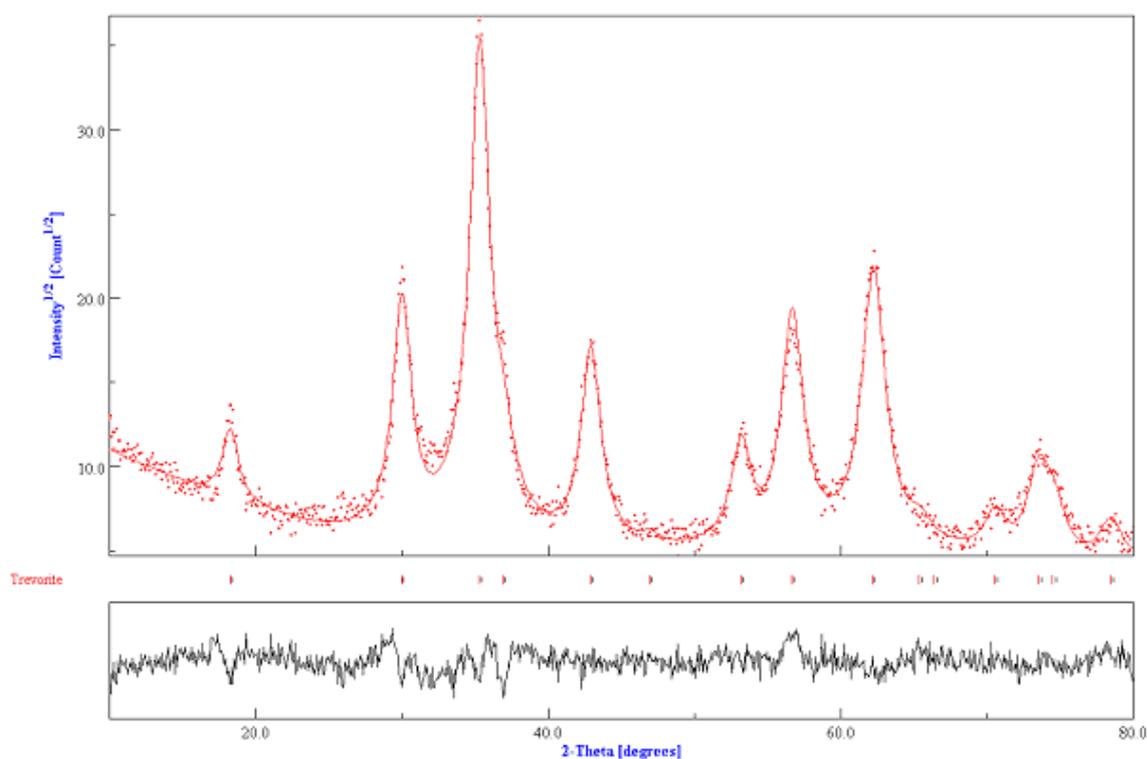


Figure III-14 : Diffractogramme de ZnFe₂O₄ broyé t=3h ajusté avec le modèle de l’inversion cationique.

Nous avons étendu l’affinement aux autres temps de broyage afin de décrire l’évolution des paramètres microstructuraux. En plus de ceux obtenus avec l’utilisation des modèles précédents, nous avons inclus dans ce troisième modèle, le degré d’inversion δ correspondant au taux d’occupation des sites tétraédriques par des atomes de fer. Ainsi, les valeurs des paramètres microstructuraux pour les différentes nanoparticules et poudres broyées sont recensées respectivement dans les tableaux III-6 et III-7.

Nanoparticules	Paramètre maille (Å)	de	$\langle \sigma_m^2 \rangle (10^{-4})$ (N/ M ²)	taille des grains (nm)	δ
ZnFe ₂ O ₄ (sol-gel)	8.464		35 ± 1	3.6 ± 0.4	0.15 ± 0.03
ZnFe ₂ O ₄ (lyophilisée)	8.504		6.2 ± 0.3	2.3 ± 0.3	0.20 ± 0.03
ZnFe ₂ O ₄ (lyophilisée/recuit)	8.456		54 ± 0.3	10 ± 1.0	0.14 ± 0.03

Tableau III-6 : Paramètres microstructuraux des différentes nanoparticules en utilisant le modèle de l’inversion cationique.

Durée de broyage (h)	Paramètre de maille (Å)	$\langle \sigma_m^2 \rangle (10^{-3})$ (N/ M ²)	taille de grains. (nm)	δ
1	8.459	9.3±0.4	7.2 ± 0.8	0.40 ± 0.03
3	8.457	5.4±0.3	4.8 ± 0.4	0.48 ± 0.03
6	8.451	0.4±0.1	4.4 ± 0.4	0.54 ± 0.03
12	8.454	2.8±0.1	4.2 ± 0.4	0.58 ± 0.03
24	8.447	0.3±0.1	5.3 ± 0.6	0.51 ± 0.03
48	8.447	0.7±0.1	5.2 ± 0.6	0.52 ± 0.03

Tableau III-7 : Paramètres microstructuraux des poudres broyées en utilisant le modèle de l'inversion cationique.

On constate que l'ordre de grandeur du paramètre de maille des différentes nanoparticules correspond à celui de ZnFe₂O₄ massif. De plus, une augmentation du paramètre de maille des particules lyophilisées (relativement aux valeurs des autres nanoparticules) est enregistrée. Cette augmentation est probablement attribuable à une augmentation des défauts et des lacunes. Sa combinaison avec une diminution de la taille des grains peut alors entraîner un effet de surface plus important.

Dans le cas des poudres broyées, les paramètres microstructuraux sont ceux de ZnFe₂O₄. Après le broyage, on remarque une légère modification du paramètre de maille, probablement liée à la présence d'une inversion cationique. De plus, nous avons reproduit sur un graphe l'influence du temps de broyage sur la taille des grains (figure III-15). L'évolution est similaire aux deux courbes trouvées précédemment (ajustement par les deux autres modèles décrits respectivement par les figures III-6 et III-10). La taille des grains diminue progressivement jusqu'à t=12 heures, puis augmente et enfin demeure stationnaire. La taille minimale est de l'ordre de 4nm.

Sur la figure III-16, nous avons représenté la variation du degré d'inversion en fonction du temps de broyage. On remarque une augmentation du degré d'inversion (0<t<6h) puis une variation lente avec le temps de broyage. Pour plus de clarté, nous avons représenté le degré d'inversion δ en fonction de la taille des grains (Figure III-17). Dans cette représentation, le degré d'inversion augmente avec la diminution de la taille des grains (pour nos poudres, $\delta=0.58$). Notons que le degré d'inversion dans le cas des nanoparticules ($\delta \approx 0.20$) est nettement inférieur à celui déterminé dans le cas des poudres broyées.

Il est maintenant bien établi que l'existence de l'inversion cationique dans les ferrites de zinc ainsi que la détermination des valeurs des degrés d'inversion dépendent fortement des conditions et procédures expérimentales de broyage. Pour plus de précision, nous avons jugé utile de recenser quelques valeurs de degrés d'inversion obtenues avec des procédures expérimentales différentes tels que décrits dans la littérature.

Technique expérimentale	Procédure expérimentale	δ	Référence
Broyage mécanique	Après 50 heures	0.66	[23]
Broyage basse énergie	Après 120 heures	0.30	[20]
Broyage haute énergie	Après 12 heures	0.75	[20]
Mecanosynthèse	Broyé 1320 heures puis recuit à 300K pendant 1h.	0.84	[25]
Mesures EXAFS		0.23	[26]
Mesures EXAFS	Occupation du zinc site octaédrique	0.55	[17]
Mesures EXAFS	Occupation du fer site tétraédrique	0.18	[17]

Tableau III-8 : Différents degrés d'inversion recensés dans la littérature.

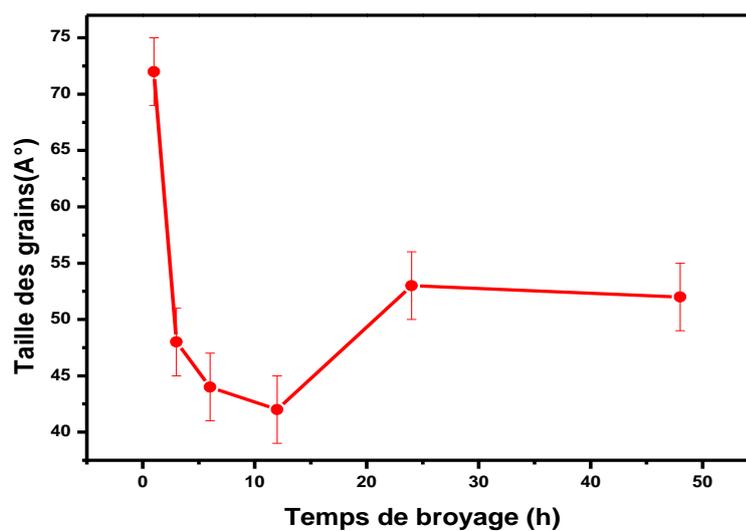


Figure III-15 : Variation de la taille des grains en fonction du temps de broyage en utilisant le modèle de l'affinement par l'inversion cationique.

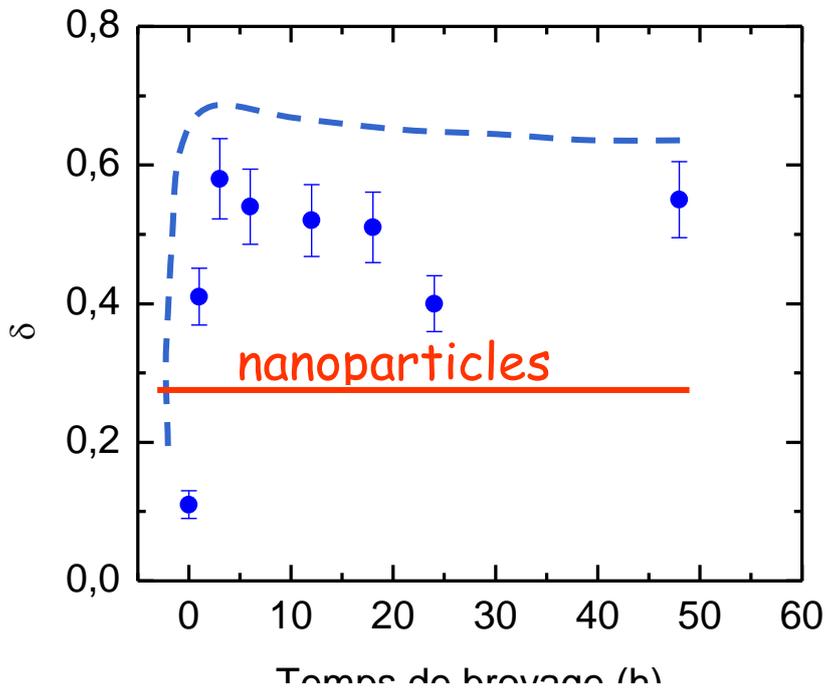


Figure III-16 : Degré d'inversion en fonction du temps de broyage (poudres broyées).

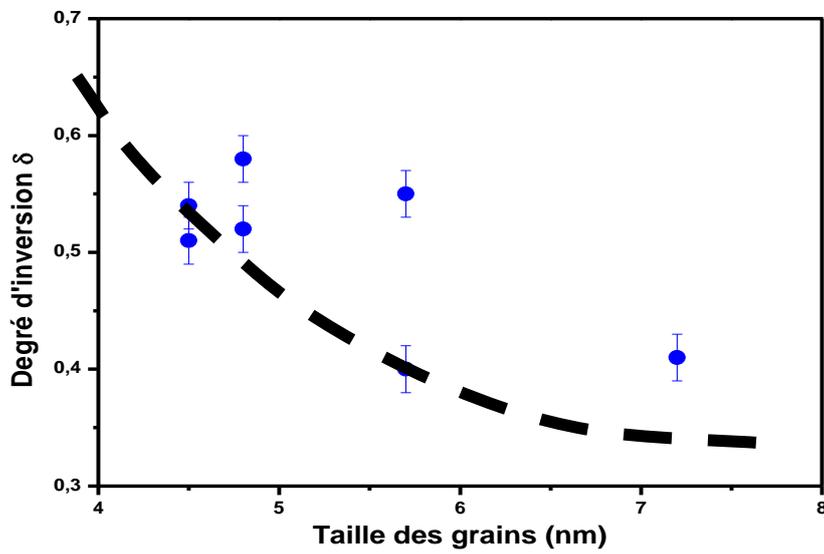


Figure III-17 : Degré d'inversion en fonction de la taille des grains (poudres broyées).

III-7 : Comparaison entre les différents modèles.

Afin de quantifier la validité de chaque modèle d'ajustement et déterminer (parmi les trois procédures utilisées) la méthode la plus appropriée pour l'affinement de nos diffractogrammes, nous avons établi une comparaison entre les différents modèles d'affinement. La figure III-18, montre les diffractogrammes des nanoparticules (sol-gel) ajustés par les différents modèles. A première vue, on ne remarque pas de différence notable entre les différents diffractogrammes. Comme le montre le tableau III-9, une similitude de valeurs entre les différents paramètres: paramètre de maille, taille des grains et pourcentage des sites tétraédriques est établie. En conclusion, on peut affirmer que d'autres techniques expérimentales sont indispensables afin de confirmer ou infirmer l'existence de cette inversion cationique et choisir le modèle le plus adéquat pour ajuster et affiner nos diffractogrammes.

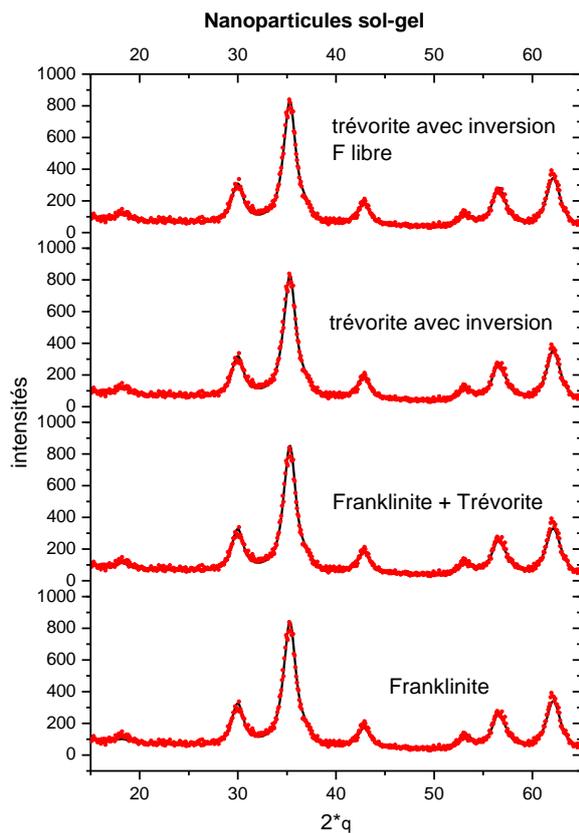


Figure III-18 : Diffractogrammes de nanoparticule (sol-gel) ajusté par les différents modèles.

Modèles d'ajustements	Rw	A(nm)	D(nm)	δ	Prop. sites tétraédrique%
Franklinite	0.075	0.8467	3.6	0	0
Trévorite avec inversion	0.075	0.8464	3.7	0.24	0.12
Trévorite avec inversion (facteur thermique libre)	0.067	0.8465	3.6	0.16	0.8
Trévorite + franklinite	0.074	0.8462 0.8470 0.8460	3.9 6.0+3.2		0.12
Trévorite+ franklinite (facteur thermique libre)	0.072	0.8462 0.8477 0.8455	3.8 5.0+3.3		0.15

Tableau III-9: Recensement des résultats obtenus sur les nanoparticules (sol-gel) en utilisant les trois modèles d'ajustements.

III- 8 : Existence des joints de grains.

Au cours de nos différents affinements, nous avons supposé l'existence d'une phase désordonnée correspondante aux joints de grains. L'introduction de cette phase a permis d'obtenir un bon ajustement similaire aux précédents. Le pourcentage de cette phase avoisine 15%. L'allure de la ligne de base de nos diffractogrammes ne justifie pas un tel pourcentage (contrairement aux études réalisées sur des fluorures FeF_3 et GaF_3 [27] où la présence des joints de grain avec un tel pourcentage est bien visible sur le diffractogramme). Le problème d'existence ou non des joints de grains reste à élucider. Pour cela d'autres techniques expérimentales telles que la spectrométrie Mössbauer (méthode d'analyse hyperfine) hors et en présence d'un champ magnétique peut nous aider à détecter leur présence. Mais avant cela, et afin de compléter nos investigations microstructurales en apportant de l'information sur la morphologie, la taille des grains ainsi que sur la distribution de taille, la microscopie électronique à transmission a été utilisée à cet effet.

III- 9 : Diffractogrammes du $ZnFe_2O_4$ broyé à basse énergie.

Comme nous l'avons signalé dans le paragraphe (III-6-1) un broyage à basse énergie a été réalisé ($I=4$, $V=800\text{Tr/min}$) pour des temps variant de 0h à 72h (0h, 1h, 12h, 24h, 48h et 72 heures). Les différents diffractogrammes obtenus sont représentés sur la figure III-19. On constate une augmentation graduelle de l'élargissement des raies en fonction du temps de broyage et une conservation des différentes raies présentes avant le broyage avec qualitativement des positions identiques. Une analyse minutieuse des raies montre une diminution progressive des intensités des raies illustrant l'impact du broyage sur les poudres nanostructurées. L'ajustement des différents diffractogrammes a été réalisé avec le modèle de l'inversion cationique décrit précédemment. Les différents paramètres issus de l'ajustement (taille de grains, paramètre de maille, degré d'inversion) sont résumés dans le tableau III-19.

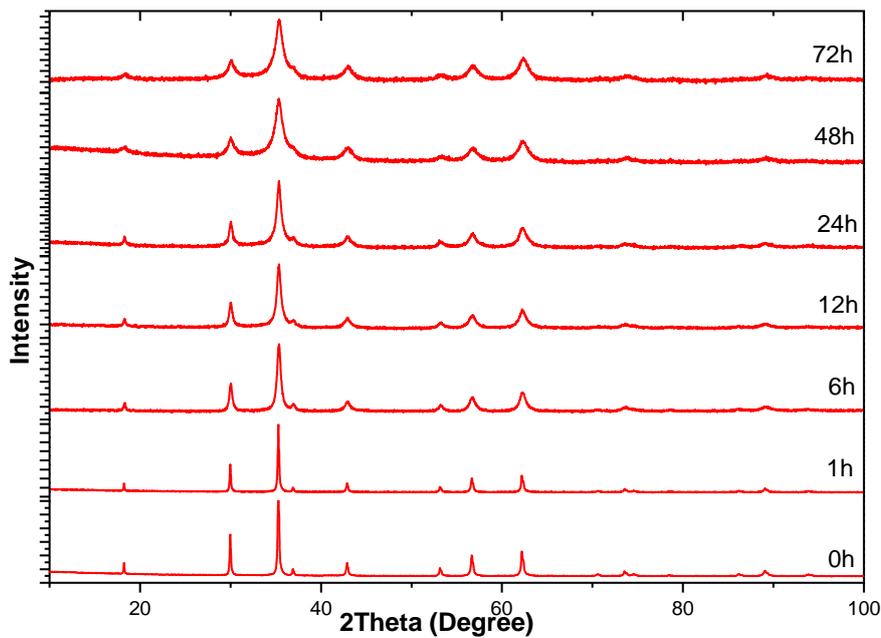


Figure III-19 : Diffractogrammes du $ZnFe_2O_4$ broyé à basse énergie.

Temps de broyage (h)	a (nm)	<L> (nm)	δ
1	8.444 \pm 0.005	58 \pm 3	0.03 \pm 0.03
6	8.449 \pm 0.005	11 \pm 1	0.15 \pm 0.03
12	8.449 \pm 0.005	10 \pm 1	0.35 \pm 0.03
24	8.445 \pm 0.005	7 \pm 0.7	0.48 \pm 0.03
48	8.443 \pm 0.005	4 \pm 0.4	0.68 \pm 0.03
72	8.445 \pm 0.005	4 \pm 0.4	0.74 \pm 0.03

Tableau III-19 : Paramètres microstructuraux des poudres broyées à basse énergie.

Sur la figure (III-7) (paragraphe III-6-1) nous avons représenté l'évolution de la taille des grains en fonction du temps de broyage. On observe deux grandes parties sur cette courbe. Au début de broyage, la taille des grains décroît rapidement, puis à partir d'un certain temps de broyage, on observe une faible évolution (plateau) de la courbe. Dans cette deuxième partie, la taille des grains reste la même quelque soit le temps de broyage. En général, la taille des grains tend vers une limite caractéristique des propriétés physiques du matériau. Après 72 heures du broyage, la taille moyenne des grains est d'environ (4nm \pm 1 nm).

Les paramètres de maille obtenus sur la différentes poudres broyées (Figure III-20) sont caractéristiques des ferrites de zinc. On remarque une augmentation du paramètre maille entre 0 et 6h de broyage. A partir du 6h de broyage, le paramètre de maille diminue. L'augmentation du paramètre de maille peut s'expliquer par l'inversion cationique. En effet, le rayon atomique du zinc est supérieur à celui du fer, lors du broyage, les atomes du zinc occupent le site octaédrique et par conséquent, le paramètre de maille augmente. La diminution du paramètre de maille après 6h de broyage peut-être justifiée par la déformation des liaisons Fe³⁺ [A]- O²⁻ - Fe³⁺ [A] [21 ,24].

Le degré d'inversion augmente avec la diminution de la taille des grains (Figure III-21). Pour nos poudres, nous avons obtenu $\delta=0.65$.

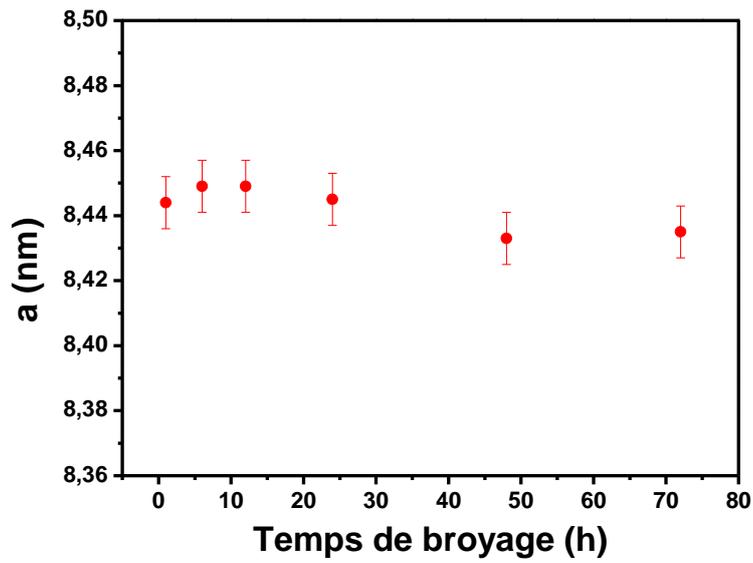


Figure III-20 : Variation du paramètre de maille en fonction du temps de broyage

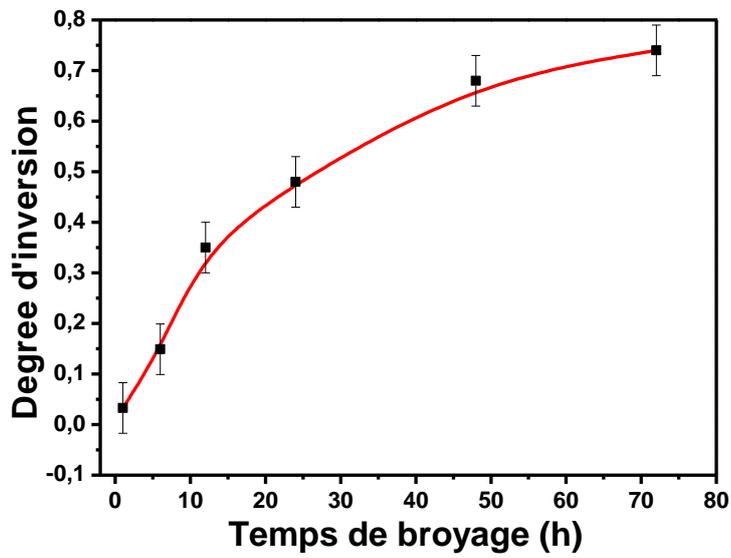


Figure III-21 : Variation du degré d'inversion en fonction du temps de broyage.

III-10 : Analyse par microscopie électronique en transmission.

La microscopie électronique en transmission (MET) utilise deux modes: le mode diffraction et le mode image. Elle permet l'obtention d'information sur *(i)* la morphologie (taille et formes de particules), *(ii)* la composition structurale avec une analyse complémentaire (EDX), *(iii)* l'observation de phases structurales (phase cristalline ordonnée, phase amorphe,...etc.). L'étude par MET complètera celle effectuée par la diffraction des rayons X. Les clichés et les images des différents échantillons sont obtenus sur le MET du Laboratoire de Chimie des Oxydes et Fluorures de l'Université du Maine de Type Jeol 12010, cristal LaB6 ayant une tension d'accélération de 200kV, équipé d'un détecteur pour la microanalyse X (EDX).

III-10-1: Nanoparticules (sol-gel).

Les photographies suivantes présentent les images obtenues sur les nanoparticules (sol-gel).

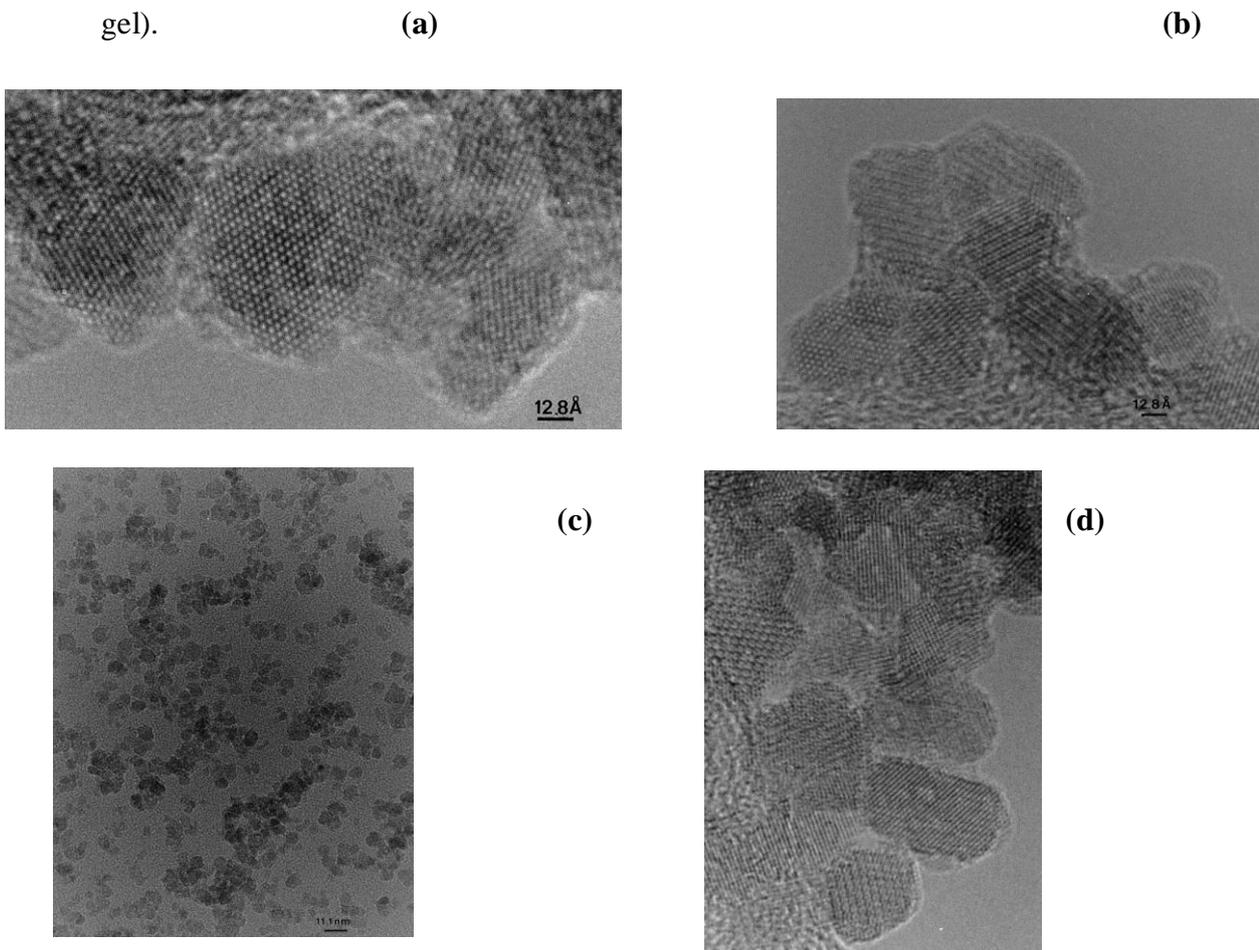


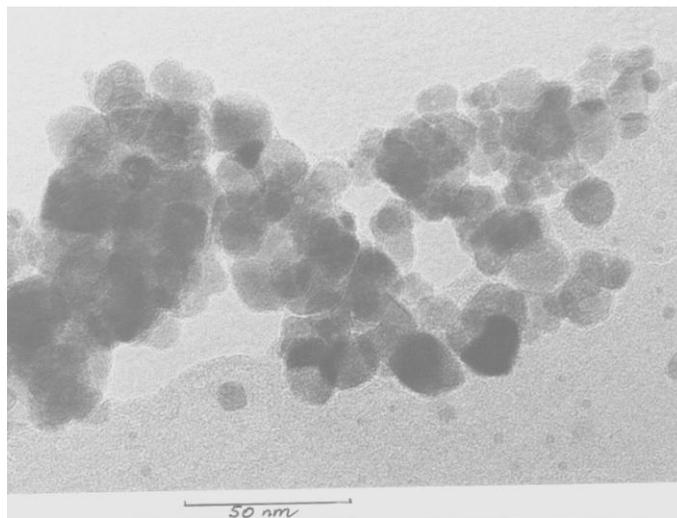
Figure III-22 : Images MET des nanoparticules de $ZnFe_2O_4$ élaborées par sol-gel avec des échelles différentes.

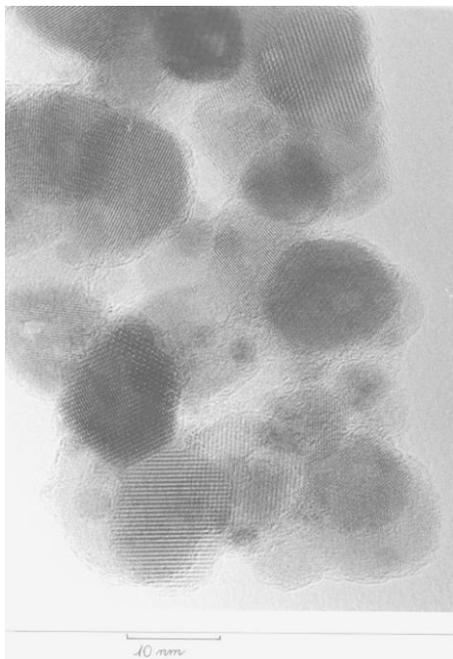
Les différentes images montrent que les nanoparticules (sol-gel) ne sont pas isolées les unes des autres, elles s'associent en agglomérats. La MET confirme la phase cristalline de cette ferrite en accord avec les résultats obtenus par la diffraction des rayons X. On remarque que les nanoparticules dont la forme n'est pas totalement sphérique ont une taille inhomogène. La taille des grains est estimée entre 4nm et 6nm, ce qui est similaire aux résultats obtenus par RX. Ces résultats apportent la confirmation que les nanoparticules (sol-gel) sont monodomaines et libres de contrainte [28].

III-10-2 : Nanoparticules de $ZnFe_2O_4$ élaborées par lyophilisation et recuites à $400^\circ C$ pendant 2heures.

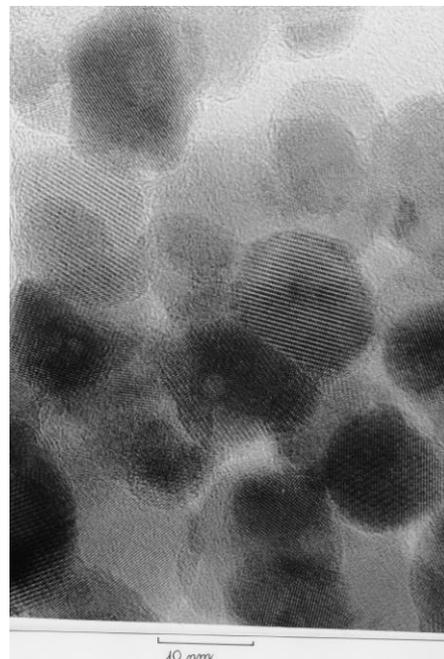
La figure III-23 montre les images MET obtenues sur les nanoparticules (lyophilisées) et recuites à $400^\circ C$ pendant 2 heures.

(a)





(c)



(b)

Figure III-23: Nanoparticules lyophilisées. (a): sans recuit. (b, c) : recuite à 400°C/2h.

Les images MET montrent que ces nanoparticules ne sont pas isolées les unes des autres mais s'associent en amas en coalescence comme dans le cas des nanoparticules sol-gel. Même si les images ne sont pas très claires, on peut distinguer les différents plans cristallins confirmant la présence d'une phase cristalline de la structure spinelle. Après recuit, les nanoparticules semblent plus cristallisées et les plans cristallins sont plus visibles. La taille des particules dans ce cas est plus importante que pour les autres nanoparticules.

III-10-3 : Nanoparticules de ZnFe_2O_4 enrobées dans la silice (SiO_2).

La Figure III-24 montre les images MET obtenues sur les nanoparticules enrobées dans la silice ($\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$). Elles sont isolées les unes des autres contrairement aux autres nanoparticules. Les billes de silice sont sphériques et de taille comprises entre 6 et 10 nm avec un noyau de ferrite de zinc à l'intérieur (tache foncée). Les études par spectrométrie Mössbauer confirmeront ce résultat.

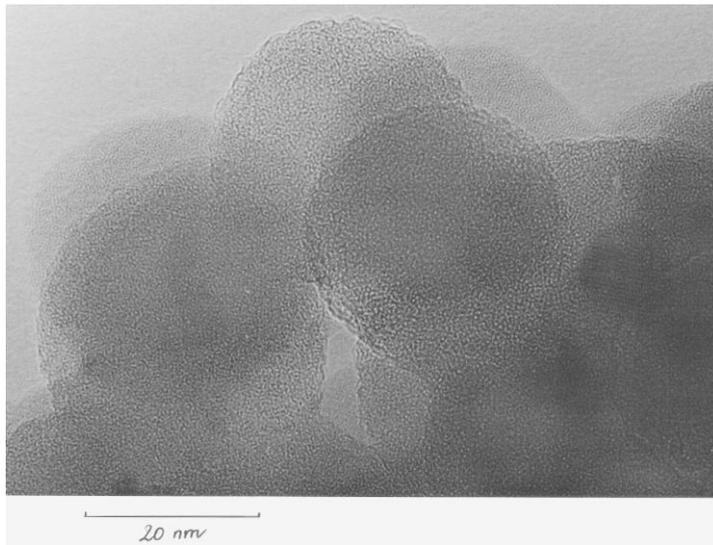
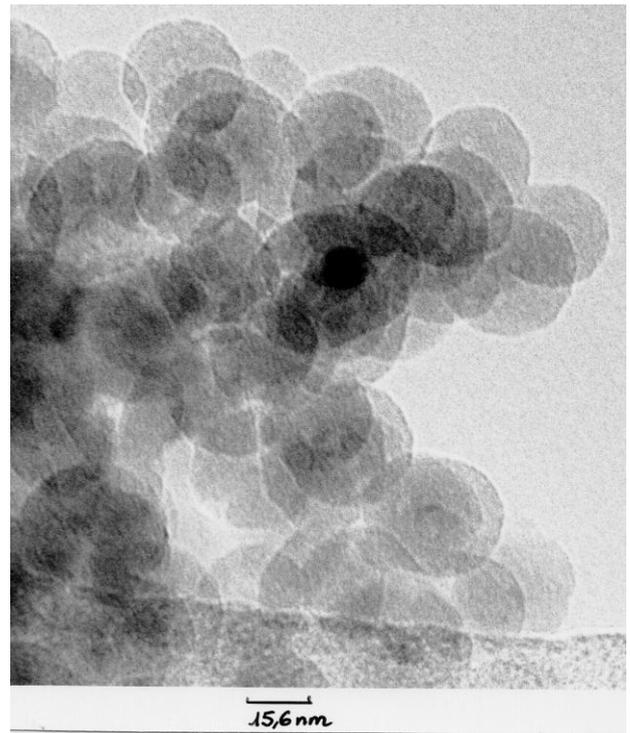
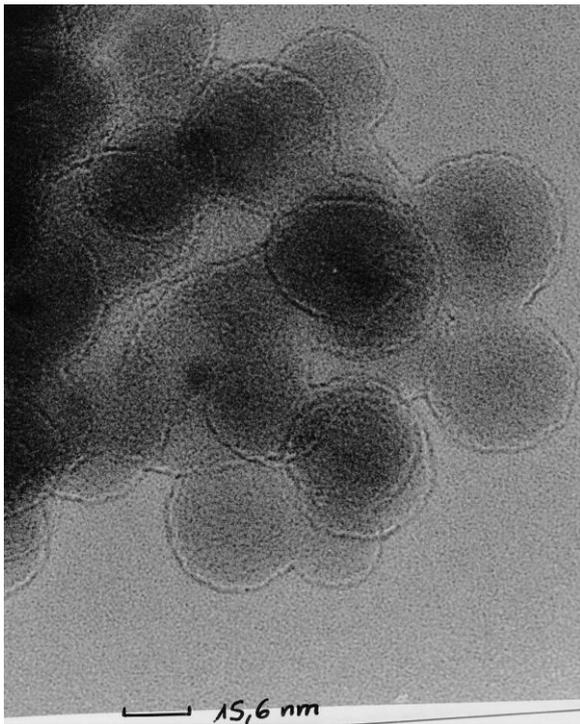


Figure III-24 : Images MET des nanoparticules $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$.

III-10-4 : Poudres nanostructurées.

La figure III-25 montre les images MET obtenues sur les poudres broyées $t=12$ h avec une intensité $I=8$.

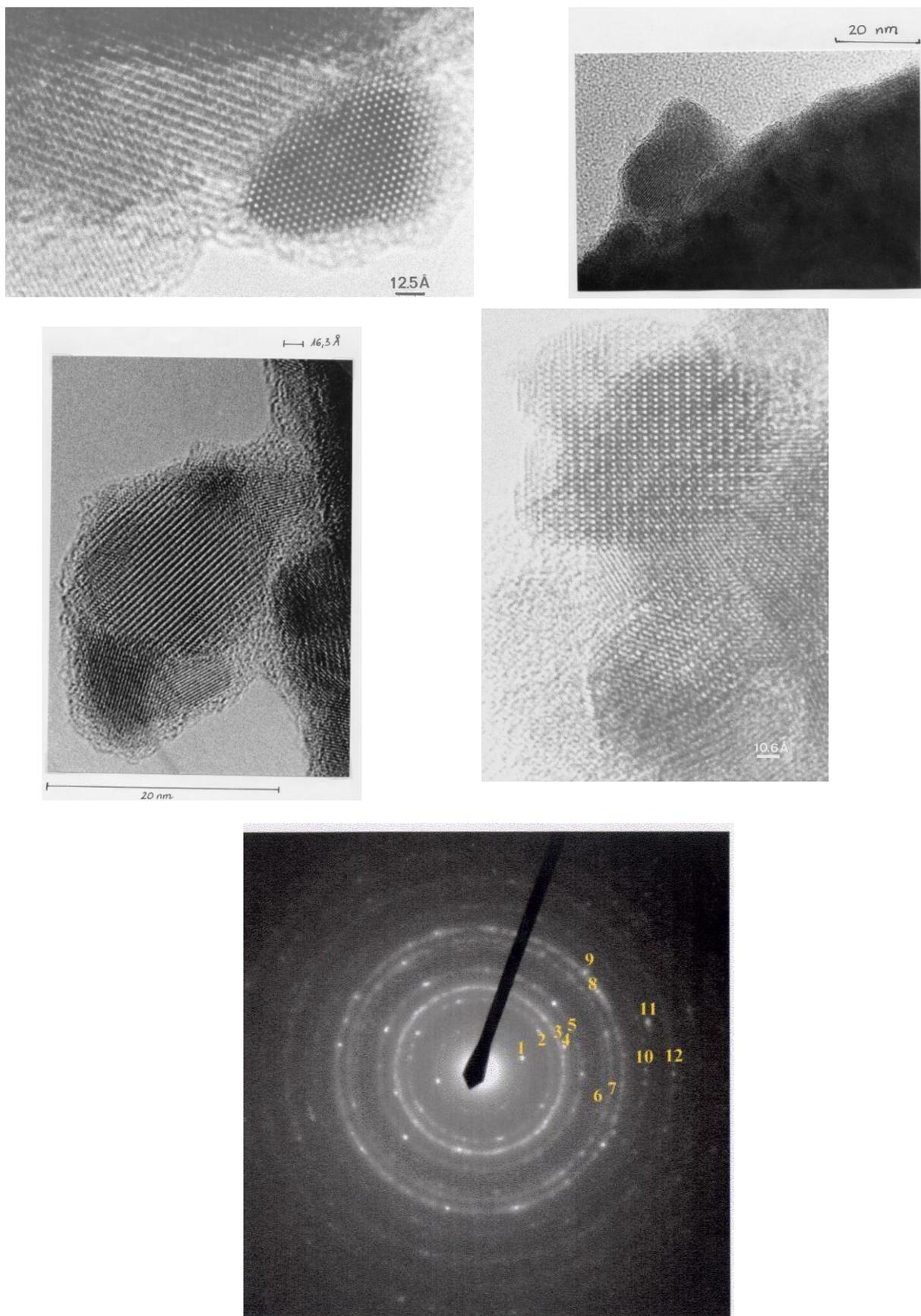


Figure III-25: Image et cliché MET de la poudre broyée $t = 12\text{h}$. ($I = 8$).

Ainsi pour cette durée de broyage à haute énergie, on remarque l'existence de différents plans cristallins synonyme de l'existence d'une phase cristalline. A partir du cliché de diffraction, on peut distinguer les différents plans cristallins qui correspondent à la phase spinelle. Aussi, la présence de cette phase corrobore les résultats obtenus par la diffraction de rayons X (le paramètre de maille $a=8.50\text{\AA}$). Il est important de souligner que la microscopie électronique en transmission n'apporte pas de réponse à la confirmation de l'existence ou non des joints de grains.

III-11 : Conclusion.

Cette étude par diffraction des rayons X et MET nous a permis de donner une première description des propriétés microstructurales des ferrites de zinc. Le broyage de la ferrite de zinc offre l'avantage d'obtenir des grains de taille nanométrique de l'ordre de 4 nm. A l'état macroscopique, la ferrite du zinc est un spinelle direct. À l'état nanométrique, l'utilisation de trois modèles d'ajustement différents, avec et sans inversion cationique a permis d'obtenir un bon affinement de nos diffractogrammes. La microscopie électronique en transmission a confirmé la phase spinelle des ferrites de zinc soit dans le cas des nanoparticules ou des poudres nanostructurées. La mise en évidence par ces différentes images de l'existence ou non des joints de grains demeure complexe et soulève alors une interrogation qui demeure toujours en suspens. De plus, l'existence ou non d'une distribution cationique demeure toujours non validée. La confirmation ou non de la présence des joints de grains couplée à celle d'une distribution cationique nécessitent d'autres investigations expérimentales complémentaires à celles déjà effectuées. Reposant sur une technique d'analyse hyperfine, la spectrométrie Mössbauer hors et sous champ magnétique peut apporter des réponses appropriées à toutes ces interrogations et justifier ainsi l'exactitude et la validité de ces modèles.

Bibliographie.

- [1] P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* 26, 98 (1918).
- [2] G. K. Williamson and W. H. Hall, *Acta. Matall.* 1, 22 (1953).
- [3] F. W. Gayle and F. S. Biancaniello, *Nanostruct. Mater.* 6, 429 (1995).
- [4] J. I. Langford, *J. Appl. Cryst.* 11, 10 (1978).
- [5] B. E. Warren, *X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, New York (1970).
- [6] B. E. Warren and B. L. Averbach, *J. Appl. Phys.* 21, 595 (1978).
- [7] H. J. Ryu, S. H. Hong and W. H. Baek, *Mater. Sci. Eng.* A291, 91 (2000).
- [8] J. S. C. Jang and H. P. Shih, *Mater. Chem. Phys.* 70, 217 (2001).
- [9] A. R. Stokes and A. C. J. Wilson, *Proc. Phys. Soc. London* 56, 174 (1944).
- [10] TH. H. De keijser, J. I. Langford, E. J. Mittemeijer and A. B. P. Vogels, *J. Appl. Cryst.* 15, 308 (1982).
- [11] S. Vives, E. Gaffet and C. Meunier, *Mater. Sci. Eng.* A366, 229 (2004).
- [12] R. K. Nandi, H. K. Kuo, W. Schlosberg, G. Wissler, J. B. Cohen and B. Jr. Crist, *J. Appl. Cryst.* 17, 22(1984).
- [13] L. Lutterotti and P. Scardi, *J. Appl. Cryst.* 23, 246 (1990).
- [14] H. M. Rietveld, *Acta Cryst.* 22, 151 (1967)
- [15] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* 2, 65 (1969).
- [16] G. Caglioti, A. Paoletti and F. P. Ricci, *Nucl. Instrum. Methods* 3, 223 (1958).
- [17] H. H. Hamdeh, J. C. Ho, S. A. Oliver, R. J. Willey, G. Oliveri, G. Busca, *J. Appl. Phys.* 81, 1851(1997).
- [18] F. S. Li, L. Wang, J. B. Wang, Q. G. Zhou, X. Z. Zhou, H. P. Kunkel, G. Williams, *J. Magn. Mater.* 196-197(2003).
- [19] C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, *Mater. Sci. and Eng.* A 304, 983 (2001).
- [20] H. Ehrhardt, S. J. Campbell, M. Hofmann, *Journal of Alloys and Compounds*, 255 (2002).
- [21] V. Sepelak, K. Tkacova, V. V. Boldyrev, S. Wibmann and K. D. Becker, *Physica B* 617 (1997).
- [22] C. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, H. Guérault and J. M. Greneche, *J. Phys. Cond. Matter* 12, 7795 (2000).
- [23] J. Z. Jiang, P. Wynn, S. Morup, T. Okada, and F. J. Berry, *Nanost. Mat.* 12, 737 (1999).

- [24] V. Sepelak, U. Steinike, D. Chr. Uecker, S. Wibmann and K. D. Becker, *J. Sol. Stat. Chem.* 135, 52 (1998).
- [25] G. F. Goya, H. R. Rechenberg, M. Chen, W.B. Yelon, *J. Appl. Phys.* 87, 8005 (2000).
- [26] B. Jeyadevan, K. Tohji, and K. Nakatsuka, *J. Appl. Phys.* 76, 6325 (1994).
- [27] H. Guerault, Thèse de Doctorat, Université du Maine, France (2000).
- [28] F. Grasset, N. Labhsetwar, D. Li, D. C. Park, N. Saito, H. Haneda, O. Cador, T. Roisnel, S. Mornet, E. Duguet, J. Portier, and J. Etourneau, *Langmuir* 18, 8209 (2002).
- [29] E. Enzo, G. Fagherazzi, A. Benedetti and S. Polizzi, *J. Appl. Cryst* 21, 536(1988).
- [30] H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd ed. New York: Wiley (1974).
- [31] J. F. Kielkope, *J. Opt. Soc. Am.* 63, 987(1973).

Annexe

Analyse Rietveld (Structure, Microstructure) dans le programme Maud.

La méthode de Rietveld est une méthode d'affinement de structure (et non de détermination de structure) qui utilise une technique de minimisation de moindres carrés permettant d'approcher à partir d'un modèle structural le diagramme expérimental. Plus précisément, la fonction minimisée appelée le résidu s'écrit :

$$M = \sum_i w_i (Y_i - Y_{ci})^2$$

Où Y_i et Y_{ci} sont respectivement l'intensité observée et calculée, w_i est le poids associé l'intensité Y_i . Lors de l'affinement par moindres carrés, w_i est prise égale à $1/Y_{ci}$. A partir d'un modèle structural, chaque contribution Y_{ci} est obtenue par la sommation des différentes contributions de Bragg et du fond continu :

$$Y_{ci} = Y_{bi} + \sum_{\phi=1}^N S_{\phi} \sum_k j_{\phi k} \cdot LP_{\phi k} \cdot O_{\phi k} \cdot A \cdot |F_{\phi k}|^2 \cdot \Omega_{i\phi k}$$

où Y_{bi} intensité du bruit de fond à la position $2\theta_i$,

S facteur d'échelle,

j_k facteur de multiplicité de la $k^{\text{ième}}$ réflexion,

LP_k facteur de Lorentz incluant le facteur de polarisation et de multiplicité,

O_k fonction d'orientation préférentielle,

A facteur d'absorption,

$|F_k|$ facteur de structure et

Ω_{ik} fonction de profil des pics.

La fonction Ω_{ik} rendant compte du profil de raie est une fonction Pseudo-Voigt définie comme la contribution d'une Lorentzienne et d'une Gaussienne tandis que le fond continu est décrit par une fonction polynôme. Le modèle de profil consiste à l'affinement de la position du pic, l'intensité maximum, la HWHM et le paramètre de mélange. En général les

paramètres HWHM et η sont contraints par une représentation analytique, telle que la formule de Caglioti et al [16] :

$$FWHM^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$$

$$\eta = a\theta + b$$

où U, V, W, a et b sont les paramètres ajustables qui caractérisent la contribution du diffractomètre.

Ainsi lors de l'ajustement avec le programme Maud l'élargissement dû à l'effet de contraintes montre une évolution angulaire fonction de $\tan\theta$. Les paramètres affinés sont le zéro du goniomètre, le facteur de mise à l'échelle, les paramètres de maille, les positions atomiques ...

Le programme Maud procède par itérations successives. La qualité de l'affinement obtenu est évaluée en faisant la différence entre le diagramme calculé et les valeurs observées. On utilise fréquemment le facteur de profil pour rendre compte de la qualité de l'affinement. Ce facteur s'écrit :

$$R_p = \frac{\sum_i |Y_i - Y_{ci}|}{\sum_i Y_i}$$

De même pour permettre la comparaison avec les résultats d'affinement de structure basée sur les intensités intégrées on calcule habituellement le facteur de Bragg :

$$R_p = \frac{\sum_i |I_k - I_k^{cal}|}{\sum_k I_k}$$

où I_k représente l'intensité de la $k^{\text{ième}}$ réflexion.

Le facteur de Bragg représente le meilleur critère pour s'assurer de l'accord entre les données expérimentaux et le modèle structural utilisé.

Il est possible de calculer un paramètre statistique qui doit tendre vers l'unité pour un affinement réussi, dénommé le "goodness of fit" : χ^2

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum_i w_i Y_{ci}^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i Y_i^2 (Y_i - Y_{ci})^2}{\sum_i w_i Y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

où N est le nombre de points mesurés dans le diagramme et P le nombre de paramètres libres utilisés lors de l'affinement. Ces facteurs caractérisent la qualité de l'affinement dans son ensemble, en tenant compte à la fois des formes raies, du bruit de fond et des intensités des raies diffraction.

Détermination de la fonction instrumentale.

La fonction instrumentale est déterminée à partir de la méthode décrite par Enzo [29], en mesurant l'intensité de l'échantillon standard constitué essentiellement de larges cristallites avec l'absence de contrainte entraînant la plupart des cas un élargissement. Le profil de la raie est ajusté avec une fonction pseudo-Voigt corrigée pour l'asymétrie. Cette correction asymétrique est obtenue par la convolution avec une fonction exponentielle :

$$A(2\theta) = \exp[-a_s |2\theta - 2\theta_o| \tan(2\theta_o)], \quad (1)$$

La dépendance des paramètres de formes est décrite par la formule de Caglioti pour la largeur à mi-hauteur et par une interpolation linéaire du paramètre de mélange.

Le profil des raies de diffractions peut être décrit par la convolution de l'équation selon Enzo [29] :

$$Y_c(2\theta) = [B * (I * A)](2\theta) + bkg, \quad (2)$$

où bkg représente la fonction polynôme de degré quatre reproduisant le fond continu. L'élargissement vrai et la fonction instrumentale symétrie I peuvent être représentés par la fonction de Pseudo Voigt pour les deux pics $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$:

$$PV(2\theta) = \sum_{\alpha_1, \alpha_2} I_{nt} \left[(1-\eta)(1+S^2)^{-1} + \eta \exp(-\ln 2 \times S^2) \right],$$

$$S = \frac{(2\theta - \theta_0)}{HWHM}, \quad (4)$$

Le facteur d'asymétrie est donné par l'équation (1)

Pour simplifier la procédure, une première convolution B*I est calculée entre les deux fonctions pseudo-Voigt en utilisant la procédure de Langford et al [10]. Par la suite la convolution avec la fonction exponentielle A(2θ) est effectuée numériquement avec le diagramme entier.

Analyse de la taille et contrainte.

Suivant l'hypothèse de la méthode du pic unique de l'analyse de Fourier développé par Nandi et al. [12] on peut écrire :

$$\frac{dT_{PV}}{dL|_{L=0}} = \frac{-1}{\langle L \rangle}, \quad (5)$$

avec

$$T_{PV|L=M/2} = \left[1 - \frac{\pi^2 \langle \varepsilon^2 \rangle \langle L \rangle^2}{(2d_{hkl})^2} \right] \exp(-1/2) \quad (6)$$

$\langle L \rangle$: la taille moyenne de la cristallite,

$\langle \varepsilon^2 \rangle$: la microdéformation.

Dans le cas d'une distribution gaussienne de la microcontrainte, l'équation (6) peut s'écrire selon (Klug et Alexander [30]) par :

$$T_{PV|L=M/2} = \exp \left[- \frac{\pi^2 \langle \varepsilon^2 \rangle \langle L \rangle^2}{(2d_{hkl})^2} - \frac{1}{2} \right]. \quad (7)$$

En tenant compte de la transformée de Fourier normalisée de la fonction Pseudo-Voigt pour l'affinement du profil de la raie [31], on obtient :

$$T_{PV|L=M/2} = \left[\frac{Z}{(1+Z) \exp[-\pi^2 \sigma^2 \langle L \rangle^2 / \ln 2]} \right] + \left[\frac{1}{(1+Z) \exp[-2\pi\sigma L]} \right], \quad (8)$$

$$\text{avec } Z = \frac{\eta}{(1-\eta)(\pi / \ln 2)^{1/2}}$$

$$\text{et } \sigma = \frac{2}{\lambda} [\sin(\theta_o + HWHM) - \sin \theta_o],$$

A partir de (5), (7) et (8) on obtient :

$$\frac{Z}{(Z+1) \exp[-(1+Z)^2 / (16 \ln 2)]} + \frac{1}{(Z+1) \exp[-(Z+1)/2]} = \exp \left[-\frac{\pi^2 \langle \varepsilon^2 \rangle \langle L \rangle^2}{(2d^2)} - \frac{1}{2} \right], \quad (9a)$$

$$HWHM = \arcsin \left[\frac{\lambda(Z+1)}{(4\pi \langle L \rangle)} + \sin \theta_o \right] - \theta, \quad (9b)$$

$$\eta = \left[\frac{Z}{Z + (\pi / \ln 2)^{1/2}} \right], \quad (9c)$$

Connaissant $\langle L \rangle$ et $\langle \varepsilon^2 \rangle$ on peut résoudre le système et obtenir les paramètres HWHM et η . pour évaluer la taille et la contrainte, cette approche n'introduit pas de nouvelles hypothèses, à savoir la dépendance de $\langle \varepsilon^2 \rangle$ en fonction de L. Ceci fait que la méthode est convenable pour décrire les paramètres de profil.

Chapitre IV :

Approche Mössbauer

Chapitre IV

La spectrométrie Mössbauer hors champ magnétique.

IV-1: Introduction.

La multiplicité des différentes formes d'existence des ferrites spinelles (nanoparticules, poudres nanostructurées) a constitué un sujet d'étude d'intérêt grandissant pour les chercheurs. Durant cette dernière décennie, les propriétés physico-chimiques intrinsèques (existence ou non de joints de grains? existence ou non de l'inversion cationique?) couplées aux propriétés magnétiques ont constitué des pistes sérieuses de réflexion et d'étude croissante. Dans le prolongement de ces études, et comme décrit précédemment, l'étude structurale par diffraction aux rayons X effectuée sur nos différents échantillons ne lève pas le voile sur l'existence ou non de l'inversion cationique car tous les modèles d'ajustement (avec ou sans inversion cationique) utilisés ont montré des ajustements de bonne qualité. De même, la microscopie électronique en transmission a révélé que l'existence des joints de grains reste toujours complexe à mettre en évidence.

Afin de lever l'ambiguïté sur la présence ou non de cette inversion cationique ainsi que celle des joints de grains, d'autres techniques expérimentales telles que la spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe a été utilisée. En se focalisant sur l'étude du comportement microstructural des différentes nanoparticules et poudres broyées décrit dans le chapitre précédent, la spectrométrie Mössbauer qui est une technique d'analyse hyperfine permettra alors de répondre à ces différentes interrogations. De plus, la spectrométrie Mössbauer est une technique d'investigation locale, son utilisation permet de décrire la nature des interactions hyperfines des noyaux résonnants dans leurs différents environnements (bulk, surface, interface) et aussi de procéder à l'investigation des propriétés physiques de leur voisinage immédiat. Cette technique peut rendre compte de l'existence de l'inversion cationique (plusieurs environnements de fer sont alors détectés) et aussi de la présence des joints de grains (paramètres hyperfins caractéristiques) alors que dans la diffraction des rayons X, ils contribuent plutôt au bruit de fond.

Dans ce chapitre un bref rappel de la spectrométrie Mössbauer est présenté. Les spectres Mössbauer obtenus sur les nanoparticules et les poudres broyées pour T=300K, T=77K et T=4.2K sont illustrés. De plus, l'évolution des spectres Mössbauer en fonction de la température de la poudre broyée à t=12h avec une intensité I=8 est également montrée.

IV-2: Généralités sur la spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe [1,2].

La spectrométrie Mössbauer, basée sur le phénomène de résonance nucléaire entre un noyau émetteur et un noyau absorbeur utilise un rayonnement γ dans la gamme de 10-100keV. Elle donne des informations sur l'environnement immédiat du noyau, l'état de valence des atomes, la nature électronique de l'ion, la température d'ordre-désordre. De plus, elle apporte une contribution essentielle pour l'étude des effets de taille des particules sur les propriétés structurales (distorsion d'environnements d'atomes de Fe et effets de surface) [3] et sur la dynamique des moments magnétiques des atomes de Fe (relaxation superparamagnétique) [4].

Facteur f (facteur de Debye-Waller).

Dans un solide massif, l'énergie de recul de l'atome lors de l'absorption ou de l'émission, amortie par l'ensemble du réseau peut devenir négligeable face à l'énergie du rayonnement γ . Ainsi il existe une fraction f de noyaux pour lesquels les transitions nucléaires s'effectuent sans modification de l'état vibratoire du réseau (processus à zéro phonon). Cette fraction f ou la probabilité d'émission sans changement de la longueur d'onde est donnée par la formule de Debye:

$$f = \exp (-K^2 \langle x^2 \rangle)$$

Avec $K = \frac{2\pi}{\lambda}$ facteur d'onde du rayonnement et $\langle x^2 \rangle$ représente la valeur quadratique moyenne du déplacement du noyau autour de sa position d'équilibre.

L'effet Mössbauer n'apparaît que si f n'est pas trop petit. Pour cela, il faut une température de l'échantillon aussi basse que possible et un déplacement des atomes faible devant la longueur d'onde du rayonnement. Par conséquent l'effet Mössbauer ne peut être

observé dans les gaz et liquides. Au contraire, il est observable dans les solides, cristallins, amorphes, solutions gelées.

Dans le cas des petites particules, plusieurs phénomènes vont contribuer à la modification de la valeur du facteur f [5, 6]. En effet, avec la réduction des tailles de grains, on observe tout d'abord une diminution du facteur de Debye Waller au sein même de la particule, liée à la diminution de la cohésion structurale. De plus, les atomes de surface étant moins fortement liés que ceux du volume, leur capacité à contrecarrer l'absorption du rayonnement s'en trouve fortement affectée. Ce phénomène, déjà présent dans les particules microniques, ne peut plus être négligé dans le cas de particules nanométriques sachant que la proportion des atomes dans la surface est comparable à celle du volume. Enfin, la faible taille de la particule provoque des changements dans les fréquences hautes et basses du spectre de phonons.

Pour les particules isolées de taille nanométrique, il en résulte une forte diminution du facteur f dont les phénomènes précédemment cités ont une part de responsabilité, mais la raison principale est due au fait que l'ensemble de la particule recule sous l'effet de l'absorption du rayonnement γ vue sa trop faible inertie. Ainsi, une taille critique peut-être définie pour l'observation de l'effet Mössbauer. Il est important de souligner que d'un point de vue expérimental, la valeur du facteur f est fortement dépendante du mode de synthèse des nanoparticules (densité de particules) ainsi que du mode de leur conditionnement (nanograins, nanoparticules précipités dans une matrice ou dans une résine).

Interactions hyperfines.

Les interactions hyperfines dues aux perturbations créées par l'environnement du noyau Mössbauer sont répertoriées comme suit: *(i)* interaction monopolaire électrique (déplacement isomérique), *(ii)* interaction quadrupolaire électrique, *(iii)* interaction dipolaire magnétique.

L'interaction monopolaire électrique résulte de l'interaction entre la distribution de charge nucléaire et la densité électronique contenue dans le volume nucléaire. Elle est liée à la densité électronique supposée sphérique entourant le noyau et le rayon quadratique moyen de la distribution de charge nucléaire. Le paramètre hyperfin lié à cette interaction est le déplacement isomérique (DI). Sa valeur fournit des informations sur l'état de valence de

l'élément considéré, la configuration électronique, la coordinance et la nature des ligands de l'atome résonnant.

L'interaction quadripolaire électrique ou effet de forme du noyau a pour origine le couplage direct de la distribution non sphérique des charges nucléaires et le gradient du champ électrique de son environnement. Elle a pour conséquence la levée partielle de la dégénérescence des niveaux nucléaires de l'état excité. Le paramètre hyperfin est alors la séparation quadripolaire ou l'éclatement quadripolaire (SQ). L'écart quadripolaire (distance entre les raies du doublet paramagnétique) donne des informations sur la symétrie locale du site de l'atome résonnant.

L'interaction dipolaire magnétique résulte de l'interaction du moment magnétique nucléaire avec le champ magnétique effectif vu par le noyau (H_{eff}). La présence de cette interaction entraîne une levée complète de la dégénérescence et chaque niveau I donne naissance à $(2I+1)$ sous-niveaux séparés par une énergie égale à $\mu_B B$ traduisant 6 transitions permises. Ainsi pour le fer, le niveau excité $I=3/2$ se dégénère en 4 sous-niveaux tandis que le niveau fondamental $I=1/2$ se dégénère en deux sous-niveaux. L'écart entre les raies externes permet d'estimer la valeur du champ hyperfin (H_{hyp}). Le champ magnétique local (H_{eff}) est la somme de plusieurs contributions: le champ magnétique extérieur (H_{app}), le champ créé par la configuration électronique qui entoure le noyau, le champ produit par les électrons de conduction dans le cas des métaux (H_{con}). Pour les petites particules il faut tenir compte du champ démagnétisant (H_d) et du champ de Lorentz (H_L). Quand cette interaction existe, l'écart entre les raies externes du sextuplet, permet d'estimer la valeur du champ effectif local. Le champ effectif s'écrit:

$$H_{\text{eff}} = H_{\text{app}} + H_d + H_L + H_{\text{hyp}} + H_{\text{con}}.$$

Le rapport des intensités permet de déterminer l'orientation du champ effectif par rapport à la direction du rayonnement γ .

En général les trois types d'interactions sont simultanément présents et la superposition de leurs effets rend complexe la détermination des paramètres hyperfins. Dans les échantillons magnétiques métalliques et ferriques, l'interaction quadripolaire électrique est souvent faible devant l'interaction dipolaire magnétique, ce qui implique son traitement comme une perturbation. Le sextuplet magnétique présente une dissymétrie de la position des

raies, caractérisée par le paramètre ε . Le résultat des ajustements des spectres définit un écart quadripolaire 2ε (Figure IV-2).

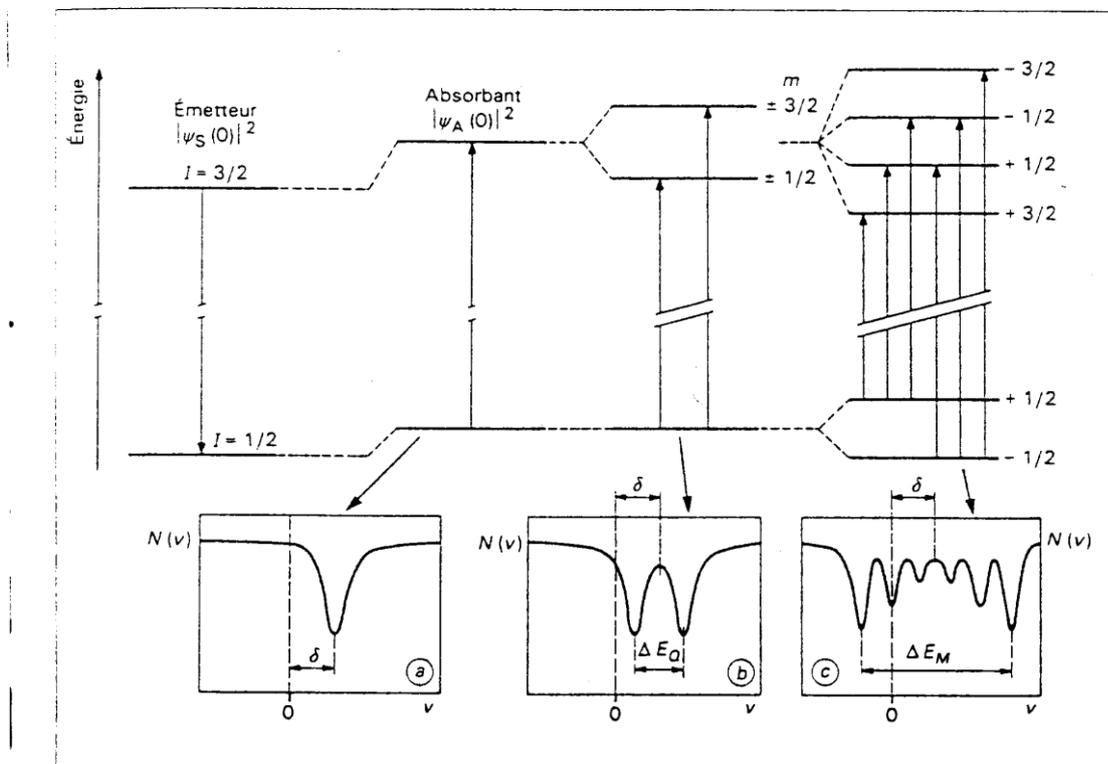


Figure IV- 1: Les interactions magnétiques sur un étalon ^{57}Fe .

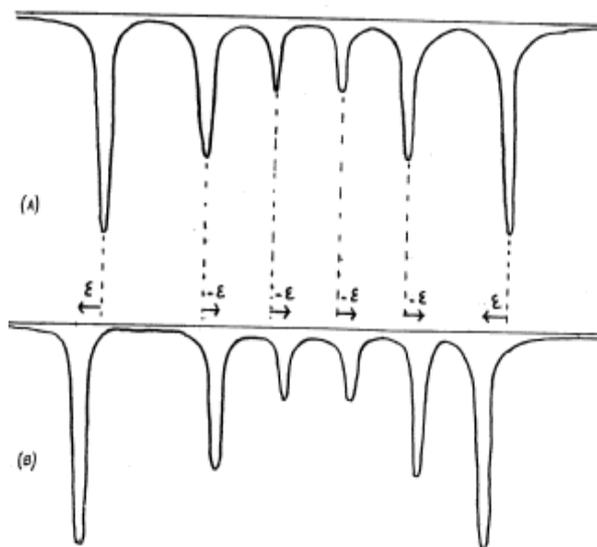


Figure IV-2: (A) Interaction magnétique. (B) Interaction magnétique et interaction quadripolaire (ε).

IV-3: Approche Mössbauer des nanoparticules et poudres broyées.

Avant d'aborder les études de caractérisation par spectrométrie Mössbauer, il nous a semblé utile de rappeler brièvement quelques caractéristiques magnétiques principales des ferrites de zinc rapportées dans la littérature.

La ferrite de fer et de zinc (ZnFe_2O_4) appartient à la famille des ferrites de structure spinelle. En théorie, elle présente une distribution normale des cations Fe^{3+} et Zn^{2+} . En effet, en compétition avec les ions Fe^{3+} , les ions Zn^{2+} occupent préférentiellement les sites A (tétraédriques). Les ions Fe^{3+} se trouvent alors sur les sites B (octaédriques) selon la formule $(\text{Zn}^{2+})_A[\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$. Comme les ions Zn^{2+} présentent une configuration électronique $3d^{10}$, ils sont diamagnétiques et l'ordre magnétique est alors déterminé par le couplage entre les ions Fe^{3+} . Le couplage antiferromagnétique entre ions Fe^{3+} se traduit par l'apparition d'un ordre antiferromagnétique à longue distance avec une température de Néel faible ($T_N = 10\text{K}$). La structure antiferromagnétique est complexe, l'alignement des moments magnétiques de Fe^{3+} étant non colinéaire [7, 8]. De plus, des concentrations de l'ordre de 1% d'atomes de Fe^{3+} dans le site A suffisent à créer un ordre ferrimagnétique dans le matériau, en raison de l'interaction antiferromagnétique majoritaire $(\text{Fe}^{3+})_A\text{-O-}[\text{Fe}^{3+}]_B$ [4,12,13]. Cet ordre se traduit par l'apparition d'une aimantation [8, 9, 10].

Comme pour les autres oxydes spinelles mixtes, le passage du matériau de l'état massif à l'état nanométrique est à l'origine de la modification de la répartition des ions Fe^{3+} et Zn^{2+} entre les sites A et B. Il existe souvent une inversion partielle des ions Fe^{3+} du site B vers le site A indépendamment de la méthode d'élaboration choisie (sol-gel, coprécipitation, lyophilisation, broyage,...etc.). Il est important de mentionner que: *(i)* le degré d'inversion augmente lorsque la taille des grains diminue [8,11]. *(ii)* Un ordre ferrimagnétique avec une température de Curie élevée ($T_C = 460^\circ\text{C}$) a été observé sur des nanostructures issues du broyage. Elles présentent un canting de spin observé par la spectrométrie Mössbauer en présence d'un champ magnétique [9,10]. *(iii)* La présence d'ions Zn^{2+} en site B a été mise en évidence sur des nanoparticules synthétisées par coprécipitation en phase aqueuse. Ces particules présentent également un ordre ferrimagnétique [12].

Dans le cas de nos nanoparticules et poudres broyées, l'analyse structurale par la diffraction des rayons X n'a pas clarifié l'existence de l'inversion cationique. L'approche

Mössbauer hors champ magnétique et l'interprétation des spectres résultants permettent de répondre à cette question et aussi de quantifier les différents environnements existants. De plus, en complément de la description donnée ci-dessus, des informations supplémentaires sur les propriétés magnétiques des différentes nanoparticules et poudres broyées peuvent-être décrites. A cet effet, des investigations par spectrométrie Mössbauer hors champ magnétique en tenant compte de différentes procédures expérimentales (température, temps de broyage, ...etc.) ont été réalisées.

IV-4: Partie expérimentale.

L'étude Mössbauer concerne les nanoparticules de ZnFe_2O_4 élaborées par différentes méthodes chimiques de synthèse ainsi que des poudres nanostructurées issues d'un broyage haute énergie ($I=8$) pour des temps de broyage allant de $t=1\text{h}$ à 48h . Les spectres Mössbauer ont été réalisés à 300K , 77K et 4.2K pour l'ensemble des nanoparticules et poudres. Des spectres enregistrés à haute température pour les poudres broyées à $t=12\text{h}$ sont aussi présentés.

Les spectres Mössbauer ^{57}Fe sont enregistrés en géométrie de transmission en utilisant un spectromètre à accélération constante et une source de ^{57}Co diffusée dans une matrice de Rhodium. L'ajustement des spectres repose sur le critère de moindres carrés. On obtient ainsi les paramètres hyperfins suivants: le déplacement isomérique DI (mm/s), la séparation quadripolaire SQ (mm/s), l'écart quadripolaire 2ε (mm/s), la largeur de raie Γ (mm/s), le champ magnétique hyperfin $B_{\text{hyp}}(\text{T})$ et l'intensité de la raie d'absorption permettant ainsi une estimation relative de chaque composante.

IV-5: Etudes des spectres Mössbauer à $T=300\text{K}$.

Les spectres Mössbauer obtenus à température ambiante pour différentes nanoparticules (sol-gel, lyophilisées, enrobées dans une matrice de silice) et poudres broyées sont respectivement illustrés sur les figures IV-3 et IV-4. Ils présentent des doublets quadripolaires avec des raies larges. Pour permettre une meilleure appréciation des positions et des largeurs de raies, le spectre référence de ZnFe_2O_4 massif à été enregistré. En effet, le spectre de ZnFe_2O_4 massif est caractérisé par un déplacement isométrique $\text{DI}=0.34\text{mm/s}$ et une séparation quadripolaire $\text{SQ}=0.33\text{mm/s}$ à 300K . Ces paramètres sont caractéristiques

d'atomes de Fe^{3+} occupant seulement le site octaédrique. Ces résultats sont en accord avec ceux établis dans la littérature [3, 13, 14, 15, 16].

On remarque un abaissement de la ligne de base dans les spectres obtenus pour les différentes nanoparticules (sol-gel, lyophilisées, enrobées dans une matrice de silice). Les paramètres hyperfins correspondants (déplacement isomérique, séparation quadripolaire) sont répertoriés dans le tableau IV-1. Les valeurs des déplacements isomériques obtenues sont caractéristiques de la présence d'ions Fe^{3+} dénotant l'absence d'ions Fe^{2+} . Néanmoins, on observe une augmentation de la séparation quadripolaire par rapport à celle du massif. Cette augmentation peut s'expliquer par l'existence d'un désordre au niveau de la surface. De plus, les valeurs des déplacements isomériques des différentes nanoparticules sont presque identiques et sont compatibles avec ceux du matériau massif [17, 18, 19]. Les valeurs de la séparation quadripolaire des nanoparticules (sol-gel et enrobées dans la silice) sont similaires mais inférieures à celle des nanoparticules lyophilisées (dû probablement aux défauts de surface). Aussi, avec l'augmentation de la taille des grains, le pourcentage ou l'épaisseur de la surface diminue entraînant alors une réduction des défauts lesquels contribuent à la séparation quadripolaire [17].

Dans le cas des poudres broyées, les spectres obtenus à 300K sont des doublets quadripolaires larges. Les déplacements isomériques obtenus sont dans ce cas aussi caractéristiques de Fe^{3+} dénotant l'inexistence d'atomes de Fe^{2+} et ce quelque soit le temps de broyage. Une diminution de la ligne de base avec un abaissement vers l'intérieur est observée. Cet abaissement reflète probablement l'existence d'effets de relaxation ou d'effets dynamiques. La largeur des doublets est liée généralement à une distribution cationique communément observée dans les ferrites obtenues par mécanosynthèse [20, 21].

Indépendamment du temps de broyage et contrairement aux observations effectuées dans les études antérieures [22], les spectres Mössbauer ($T=300\text{K}$) présentent un comportement magnétique. Pour l'échantillon broyé ($t=1\text{h}$), l'ajustement a été réalisé en utilisant deux doublets quadripolaires et un sextuplet magnétique, le premier doublet présente des paramètres hyperfins fixes caractéristiques de la partie cristalline tandis que dans le second, les paramètres hyperfins sont laissés libres afin de refléter le désordre structural causé par le broyage. Pour l'échantillon broyé ($t=3\text{h}$), l'affinement a été obtenu en utilisant une distribution discrète du champ hyperfin de 26 à 0.8 T (pas 1.2T, largeur de raie 0.36mm/s, DI

commun et libre pour toutes les composantes). À partir d'un temps de broyage ($t > 3h$), une autre distribution discrète du champ hyperfin de 26.6 T à 1.8T (pas 1.2T, largeur de raie 0.36mm/s, DI commun et libre pour toutes les composantes) a été injectée dans l'affinement. Les distributions de champ hyperfin traduisent un continuum de valeurs de champs et caractérisent une distribution d'environnements de fer.

L'augmentation de la valeur de la séparation quadripolaire (de 0.33 à 0.59 mm/s pour 1h de broyage) obtenue à partir de l'ajustement des spectres (Tableau IV-2) peut-être liée à plusieurs effets induits par le broyage mécanique tels que:

- Augmentation du désordre de la phase interfaciale.
- Modification des longueurs et angles de liaisons dans les sites octaédriques et tétraédriques [23] et redistribution des cations de zinc et du fer du site tétraédrique et octaédrique [14, 24].
- Début de manifestation d'interactions magnétiques [15, 23].

De plus, on relève une différence dans le comportement magnétique des nanoparticules et poudres broyées. Les premières sont paramagnétiques alors que les secondes sont magnétiques. Contrairement aux études effectuées sur les ferrites de zinc (paramagnétiques à température ambiante [25, 26, 27]) nos poudres présentent un état magnétique à $T=300K$ après seulement une heure de broyage.

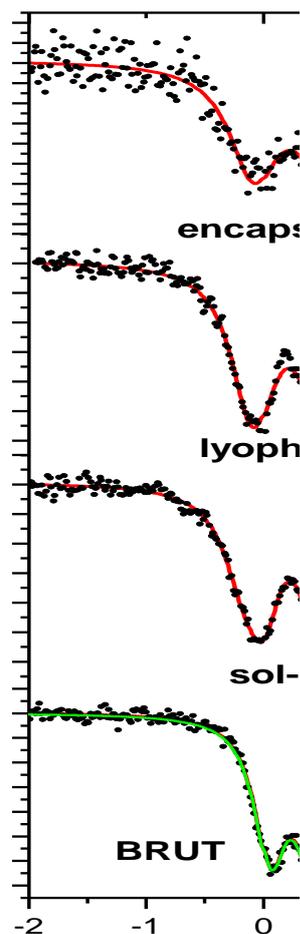


Figure IV-3: Spectres Mössbauer des différentes nanoparticules (T=300K).

Nanoparticule	DI(mm/s) \pm 0.01	SQ(mm/s) \pm 0.03
ZnFe ₂ O ₄ (Bulk)	0.34	0.33
ZnFe ₂ O ₄ (sol-gel)	0.34	0.62
ZnFe ₂ O ₄ (lyophilisées)	0.33	0.65
ZnFe ₂ O ₄ +SiO ₂	0.34	0.62

Tableau IV-1 : Paramètres hyperfins des différentes nanoparticules (T=300K).

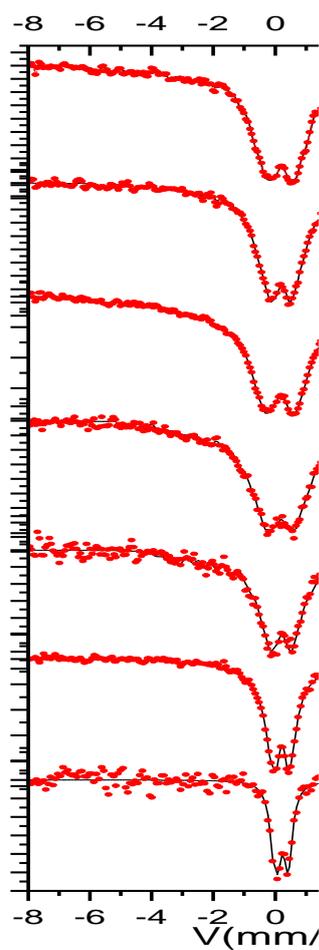


Figure IV-4: Spectres Mössbauer des poudres broyées ($T=300\text{K}$).

Temps de broyage (h)	DI \pm 0.01 (mm/s)	SQ \pm 0.03 (mm/s)	$\langle B \rangle \pm 1$ (T)
0	0.35	0.33	-
1	0.35	0.33	-
	0.34	0.59	-
	0.33	-	4.9
3	0.34	-	8.5
6	0.31	-	11.5
12	0.31	-	12.0
24	0.33	-	8.7
48	0.32	-	11.0

Tableau IV-2: Paramètres hyperfins des poudres broyées ($T=300\text{K}$).

IV-6: Spectre Mössbauer à T=77K.

Les figures IV-5 et IV-6 représentent respectivement les spectres Mössbauer obtenus sur les différentes nanoparticules et poudres broyées (t= 0h, 1h, 3h, 6h, 12h, 24h, 48h).

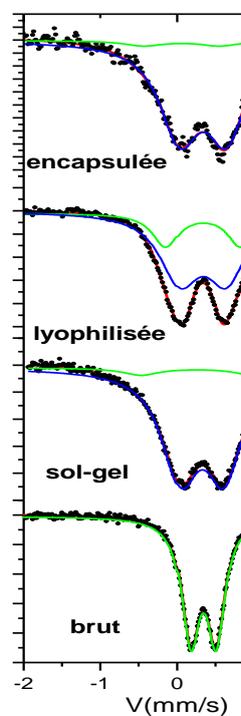


Figure IV-5: Spectres Mössbauer à T=77 K des différentes nanoparticules.

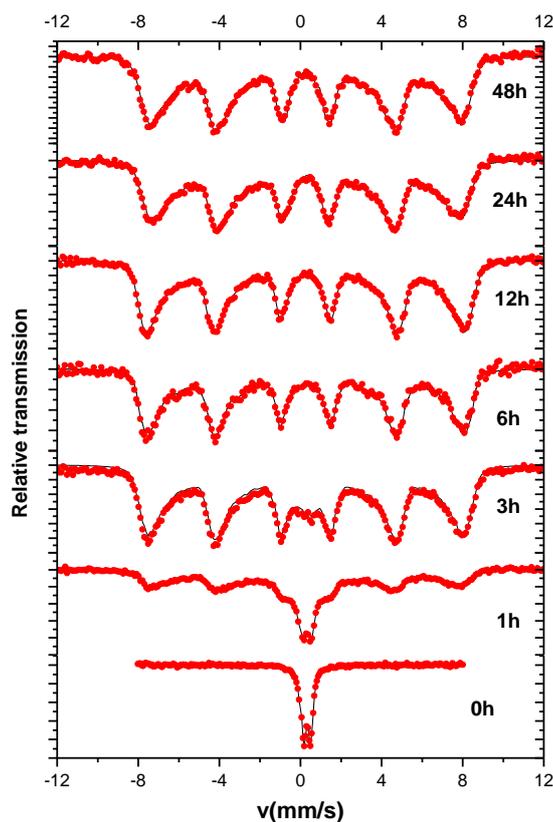


Figure IV-6: Spectres Mössbauer à $T=77$ K des poudres broyées.

Les spectres Mössbauer correspondants aux différentes nanoparticules réalisés à $T=77$ K sont similaires à ceux obtenus pour $T=300$ K. Ce sont des doublets quadripolaires à raies larges. Pour ajuster le spectre $ZnFe_2O_4$ brut, l'utilisation d'un seul doublet a permis de reproduire le spectre, confirmant l'occupation du site octaédrique par les atomes de Fe^{3+} . Les doublets des différentes nanoparticules sont plus larges et asymétriques par rapport à celui du massif. Par analogie aux spectres Mössbauer obtenus à $T=300$ K, on remarque aussi un abaissement de la ligne de base dû à l'existence probable d'un état superparamagnétique des petites particules [9]. L'affinement des spectres décrivant les nanoparticules sol-gel ou lyophilisées a été réalisé en utilisant deux doublets quadripolaires. Le premier doublet a été attribué aux atomes de fer occupant le site octaédrique tandis que le second décrit d'autres effets. Cependant pour les nanoparticules enrobées dans une matrice de silice, seule l'utilisation d'un doublet quadripolaire et d'un singulet a permis de reproduire le spectre. Le doublet concerne les atomes de fer occupant le site octaédrique et le singulet synonyme d'autres effets. Ces différents ajustements montrent de prime abord que les caractéristiques structurales de ces nanoparticules sont différentes de celles du massif. Les différents paramètres hyperfins obtenus sont mentionnés dans le tableau IV-3.

L'observation de l'augmentation des valeurs de séparation quadripolaire avec la diminution de la taille des nanoparticules a plusieurs origines:

- Une localisation d'atomes de fer à la surface des grains ou à l'interface avec plusieurs environnements distordus.
- Une distribution non équilibrée des cations qui modifie les longueurs ainsi que les angles de liaison dans les sites A et B.
- Présence du caractère magnétique des ferrites de zinc dû à la redistribution des atomes de fer dans les sites tétraédriques et octaédriques.
- Existence d'effets de relaxation qui contribuent aussi à l'élargissement des raies

Dans le cas des poudres broyées, le spectre obtenu pour une heure de broyage est un doublet quadripolaire avec un sextuplet au niveau de la ligne de base. L'intensité de ce doublet diminue au fur et à mesure que le temps de broyage augmente. Le doublet disparaîtra complètement pour un temps de broyage $t=6$ heures. Cependant, l'intensité du sextuplet augmente avec l'augmentation du temps de broyage. A partir de $t \geq 12$ h, les sextuplets évoluent lentement mais présentent un élargissement asymétrique des raies sensiblement croissant. Le doublet quadripolaire traduit la présence d'une composante paramagnétique alors que le sextuplet signifie la présence d'une composante magnétique. Globalement, les spectres Mössbauer évoluent de manière significative pour un broyage s'étendant jusqu'à $t=12$ heures. Au-delà de cette durée, les spectres obtenus pour $t=24$ h, 48h évoluent peu rendant ainsi difficile leur différenciation.

L'affinement des spectres des poudres broyées a été réalisé avec deux approches différentes: (i) La première consiste en l'application d'une distribution discrète de champ hyperfin et d'un doublet quadripolaire traduisant la conservation de la structure magnétique initiale pour une certaine proportion d'atomes. Cette distribution couvrira des champs de 54T à 0T (pas 1.5T, largeur de raie 0.36mm/s, DI commun et libre). Cet ajustement concernera les poudres broyées pour $t=1$ h et 3h. (ii) La seconde sera effectuée avec seulement une distribution de champ hyperfin discrète allant de 54T à 0T (pas 1.5T, largeur de raie

0.36mm/s, DI commun et libre). Ces paramètres d'affinement sont adaptés aux poudres broyées pendant $t \geq 6h$. Les valeurs des différents paramètres hyperfins sont recensées dans le tableau IV-4.

Nanoparticule	DI(mm/s) \pm 0.01	SQ(mm/s) \pm 0.03
ZnFe ₂ O ₄ (Bulk)	0.44	0.35
ZnFe ₂ O ₄ (sol-gel)	0.44	0.59
	0.43	0.56
ZnFe ₂ O ₄ +SiO ₂	0.44	0.62
ZnFe ₂ O ₄ (lyophilisées)	0.46	0.55
	0.46	0.97

Tableau IV-3 : Paramètres hyperfins des différentes nanoparticules (T=77K).

Temps de broyage (h)	DI \pm 0.01 (mm/s)	SQ \pm 0.03 (mm/s)	 \pm 1 (T)
0	0.44	0.35	0
1	0.45	0.36	-
	0.43	-	33.1
3	0.41	0.32	-
	0.43	-	38.7
6	0.42	-	40.6
12	0.42	-	41.5
24	0.44	-	38.3
48	0.43	-	39.2

Tableau IV-4 : Paramètres hyperfins des poudres broyées (T=77K).

Contrairement aux résultats de Goya *et al.* (observation de la présence d'ions Fe²⁺ à température ambiante due à la présence de sites vacants d'oxygène induits par le broyage de ZnO avec l'hématite) [28], nos valeurs de déplacements isomériques obtenus à T=300K et T=77K pour les nanoparticules et poudres broyées sont caractéristiques de la présence d'ions Fe³⁺ uniquement. En outre, la lecture des spectres Mössbauer obtenus à T=300 et 77K montre

que le comportement magnétique diffère selon que l'on considère les poudres broyées ou les différentes nanoparticules. Les premières sont déjà magnétiques à 300K alors que les secondes sont paramagnétiques à 77K. De plus, après une heure de broyage, la partie non broyée présente un pourcentage de 17% tandis que pour $t=3$ heures (elle est de l'ordre de 3%).

IV-7: Spectre à basse température $T=4.2K$.

Les figures IV-7 et IV-8 montrent respectivement les spectres Mössbauer réalisés à basse température ($T=4.2K$) sur les différentes nanoparticules et poudres broyées pour $t=1h, \dots, 48h$.

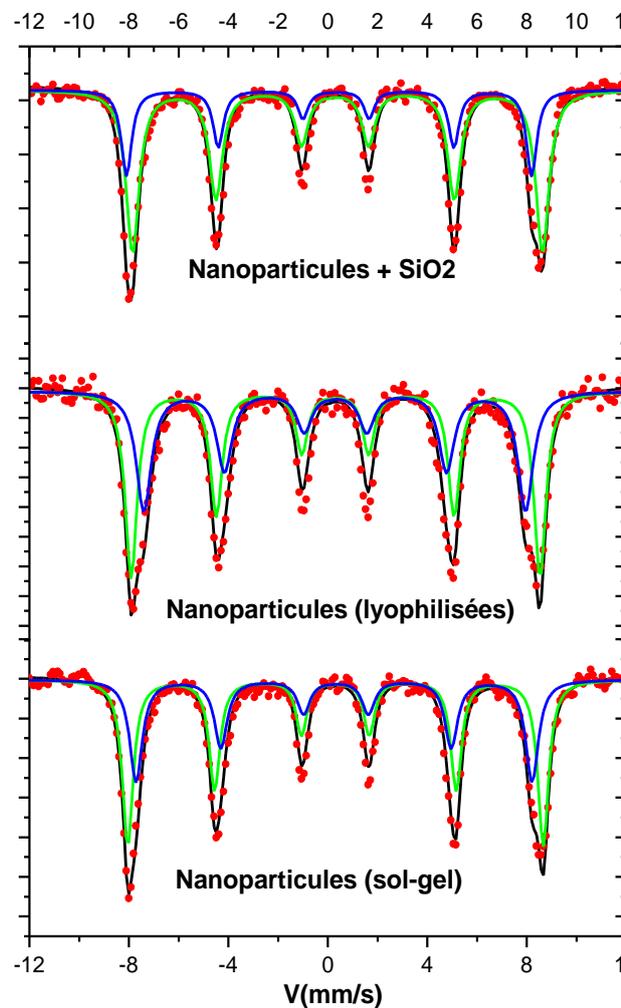


Figure IV-7: Spectre Mössbauer des différentes nanoparticules ($T=4.2K$).

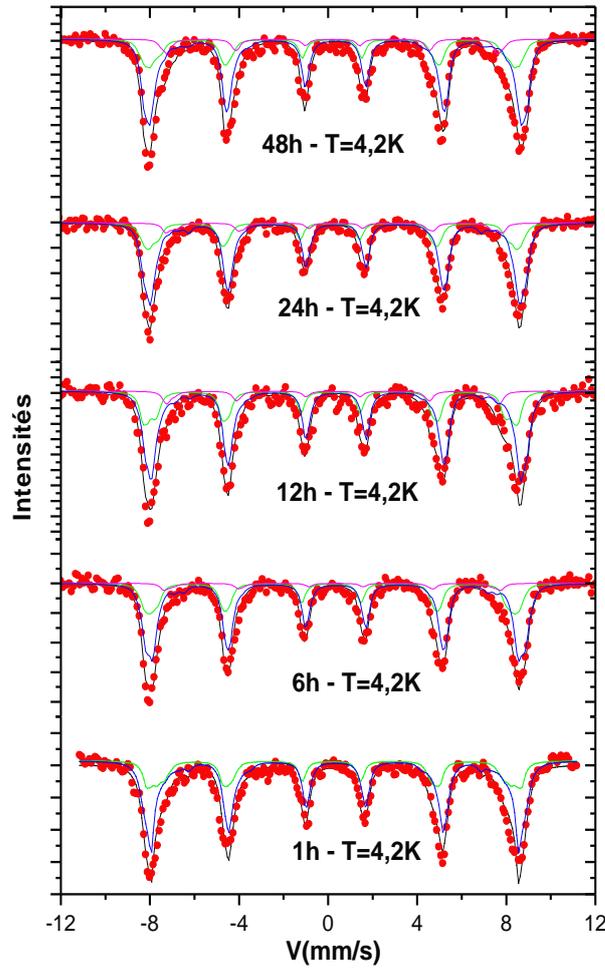


Figure IV-8: Spectres Mössbauer des poudres broyées ($I=8$, $T=4.2K$).

Tous les spectres obtenus à basse température (4.2K) sont des sextuplets présentant des raies larges non lorentziennes. Ils montrent que les poudres broyées et les différentes nanoparticules sont bien ordonnées magnétiquement et les différentes fluctuations thermiques de l'aimantation disparaissent à cette température. La ferrite de zinc à l'état massif est antiferromagnétique au dessous de $T_N=10K$ tandis que les poudres broyées et les différentes nanoparticules affichent un comportement différent à 4.2K où un ordre magnétique (ferromagnétique ou ferrimagnétique) est présent. La forme des spectres obtenus dans le cas des poudres broyées ou des nanoparticules (les raies sont larges et asymétriques) suggère que les atomes de fer occupent plusieurs environnements.

De par la nature des spectres Mössbauer obtenus sur nos différents échantillons pour cette température ($T=4.2\text{K}$), il est important de souligner que l'ajustement de ces spectres est très complexe. A cet effet, plusieurs approches ont été utilisées pour l'affinement: *(i)* deux sextuplets, *(ii)* trois sextuplets, *(iii)* plusieurs sextuplets et *(iv)* deux distributions de champ hyperfin. Les qualités d'ajustement résultantes restent insuffisantes pour décrire clairement les différentes configurations magnétiques. Ces spectres seront ajustés conjointement avec les spectres réalisés sous champ magnétique $B=6\text{T}$ et 8T et $T=10\text{K}$ car l'application d'un champ magnétique permettra de séparer les différentes contributions. Il est important de souligner qu'une explication détaillée du choix du modèle d'ajustement sera explicitée dans le chapitre suivant. Par conséquent, les distributions de champ hyperfin issues de l'ajustement du spectre sous champ magnétique permettront alors de faciliter l'affinement des spectres hors champ magnétique ($T=4.2\text{K}$). Le chapitre suivant décrivant les expériences Mössbauer en présence d'un champ magnétique ainsi que la méthodologie d'ajustement des spectres permettra de solutionner de manière substantielle les difficultés rencontrées lors des ajustements des spectres à $T=4.2\text{K}$.

En demeurant dans l'esprit même de ce chapitre, notre objectif réside dans une présentation complète des résultats découlant de l'approche Mössbauer hors champ magnétique afin de *(i)* visualiser les spectres Mössbauer obtenus hors champ magnétique, *(ii)* discuter des caractéristiques intrinsèques de ces spectres, et *(iii)* procéder à une étude comparative du comportement magnétique entre les nanoparticules et poudres broyées (figures IV-7 et IV-8). A cet effet, une présentation brève des résultats obtenus est illustrée.

Les spectres Mössbauer des nanoparticules ont été ajustés avec deux composantes, la première (seconde) a été attribuée aux atomes de Fe^{3+} occupant le site tétraédrique (octaédrique). Les valeurs faibles (valeurs plus élevées) du champ hyperfin et du déplacement isomérique sont caractéristiques du site tétraédrique (octaédrique). Les valeurs numériques des déplacements isomériques et des champs hyperfins résultant des affinements sont en accord avec ceux décrits dans la littérature [9]. Notons que dans le cas des particules lyophilisées, les valeurs de champs hyperfins obtenues sont inférieures à celles des différentes nanoparticules.

Trois composantes ont été utilisées pour ajuster les spectres Mössbauer des poudres broyées. La première (seconde) a été attribuée aux atomes de Fe^{3+} occupant le site

tétraédrique (octaédrique). La troisième composante a été attribuée aux atomes de fer occupant la zone désordonnée entre les grains (joints de grains). Les valeurs de champs hyperfins et de déplacement isomérique les plus importantes sont caractéristiques du site octaédrique. La valeur du champ hyperfin des joints de grains est inférieure à celles du site octaédrique et tétraédrique, tandis que leur valeur de déplacement isomérique est supérieure à celle du site tétraédrique et inférieure à celle du site octaédrique.

Les tableaux IV-5, IV-6 décrivent respectivement les valeurs des différents paramètres hyperfins obtenus à T=4.2K pour les nanoparticules et poudres broyées.

Nanoparticules	Site	DI \pm 0.01 (mm/s)	2 ϵ \pm 0.01 (mm/s)	$\langle B_{hyp} \rangle \pm 2$ (T)	Prop. ± 1 (%)
Sol-gel	Fe ³⁺ (A)	0.41	0	50.7	28
	Fe ³⁺ (B)	0.49	0	51	72
Lyophilisées	Fe ³⁺ (A)	0.44	0	47.1	37.50
	Fe ³⁺ (B)	0.48	0	49.5	63.50
Enrobées dans la silice	Fe ³⁺ (A)	0.37	0	50.5	30
	Fe ³⁺ (B)	0.48	0	50.9	70

Tableau IV-5: Paramètres hyperfins des nanoparticules (T=4.2K).

Durée de broyage (h)	Site	DI \pm 0.01 (mm/s)	2 ϵ \pm 0.01 (mm/s)	$\langle B_{hyp} \rangle \pm 2$ (T)	Prop. ± 1 (%)
1	Fe ³⁺ (A)	0.36	0.10	49.5	28
	Fe ³⁺ (B)	0.48	-0.05	50.4	72
6	Fe ³⁺ (A)	0.32	0.03	50.4	29
	Fe ³⁺ (B)	0.48	-0.04	50.9	66
	Fe ³⁺ (A)	0.43	0.09	45.9	5
12	Fe ³⁺ (A)	0.35	0	50.3	27
	Fe ³⁺ (B)	0.48	0	50.9	66
	Fe ³⁺ (A)	0.43	0	45.7	7
24	Fe ³⁺ (A)	0.40	0.10	50.6	26
	Fe ³⁺ (B)	0.49	-0,08	50.9	66
	Fe ³⁺ (A)	0.47	-0.04	45.6	8.
48	Fe ³⁺ (A)	0.32	0	50.2	30.
	Fe ³⁺ (B)	0.46	0	51.4	60.5
	Fe ³⁺ (A)	0.37	0.08	46.3	9.5

Tableau IV-6: Paramètres hyperfins des poudres broyées (T=4.2K).

IV-8: Evolutions du champ hyperfin moyen en fonction du temps de broyage et de la taille des grains pour différentes températures.

Il est bien établi que l'augmentation du temps de broyage entraîne une diminution de la taille des grains engendrant ainsi une augmentation de l'inversion cationique. Cette inversion peut induire l'apparition d'interactions magnétiques plus importantes. Dans le cas présent de notre étude, les investigations par la diffraction X ont révélé une augmentation de l'inversion cationique lorsque la taille des grains diminue, alors que la spectrométrie Mössbauer hors champ a justifié uniquement l'existence de cette inversion. Afin de confirmer ces différentes propriétés et ainsi vérifier l'augmentation de cette inversion, nous avons illustré les évolutions du champ hyperfin moyen en fonction du temps de broyage (figure IV-9) et de la taille des grains (figure IV-10) pour différentes températures (T=300K, 77K et 4.2K).

Pour T=300K et T=77K, le champ hyperfin moyen croît avec l'augmentation du temps de broyage confirmant ainsi l'existence et l'augmentation de l'inversion cationique. Avec l'augmentation du temps broyage, les cations de Fe^{3+} migrent du site octaédrique au site tétraédrique engendrant ainsi une augmentation du taux d'inversion. A partir d'un temps de broyage $t > 12$ heures, la valeur du champ ne subit pas de variation importante justifiant ainsi la faible variation de la taille des grains (figure IV-9). La question qui demeure posée est de connaître l'évolution de l'inversion cationique en fonction de la taille des grains? Dans cette perspective, nous avons représenté le champ hyperfin moyen en fonction de la taille de grains (Figure IV-10) pour les mêmes températures. Ainsi, le champ hyperfin est inversement proportionnel à la taille des grains impliquant une augmentation de l'inversion cationique avec la diminution de la taille des grains. L'augmentation de cette inversion induit alors une augmentation des interactions de super-échange $\text{Fe}^{3+}(\text{A})\text{-O-Fe}^{3+}(\text{B})$ entre les deux sites (A) et (B) (augmentation du champ hyperfin). A T=4.2K, l'effet est moins visible car les effets de relaxation disparaissent et les interactions magnétiques deviennent plus importantes donnant alors naissance à des valeurs importantes du champ hyperfin.

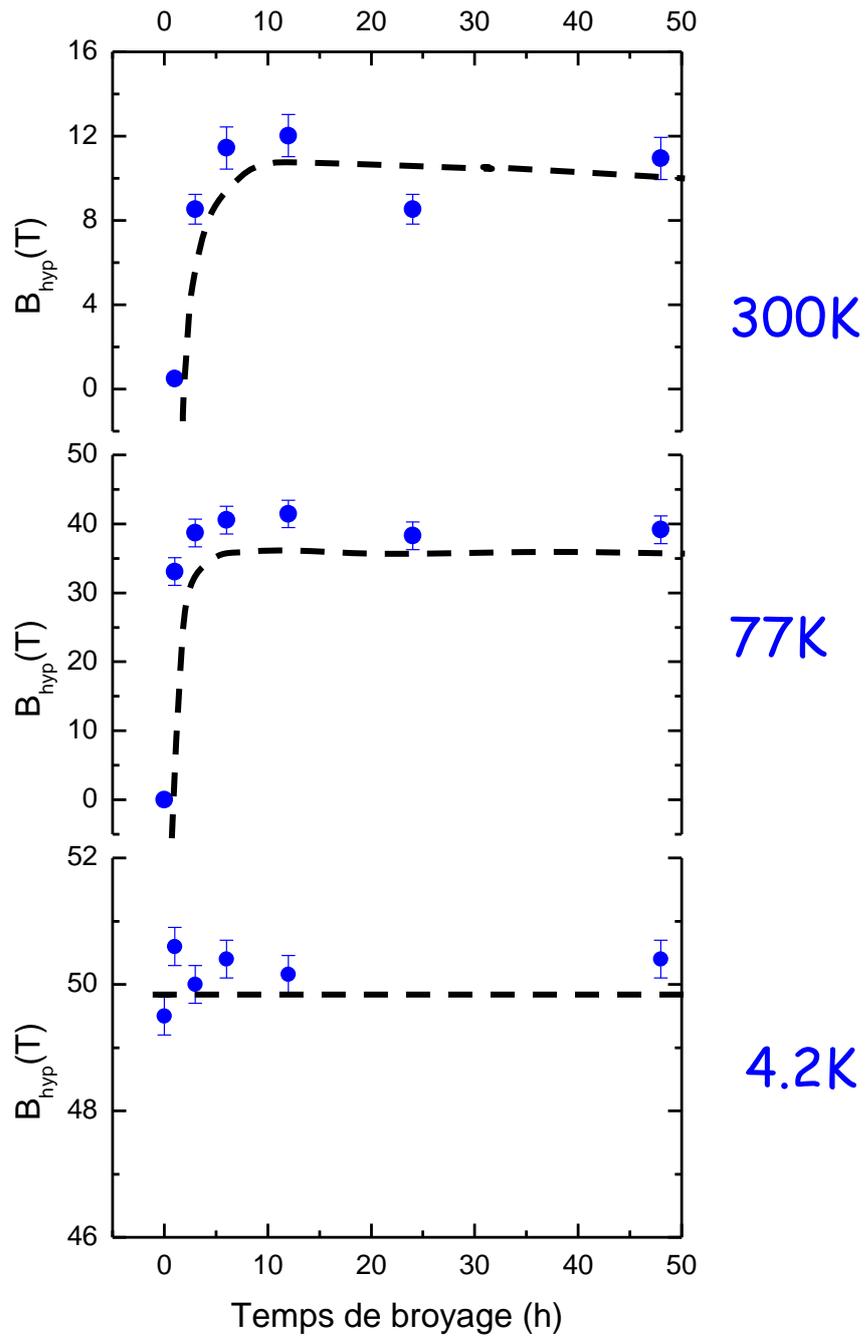


Figure IV-9: Variation du champ hyperfin des poudres broyées en fonction du temps de broyage ($T=300K$, $77K$ et $4.2K$).

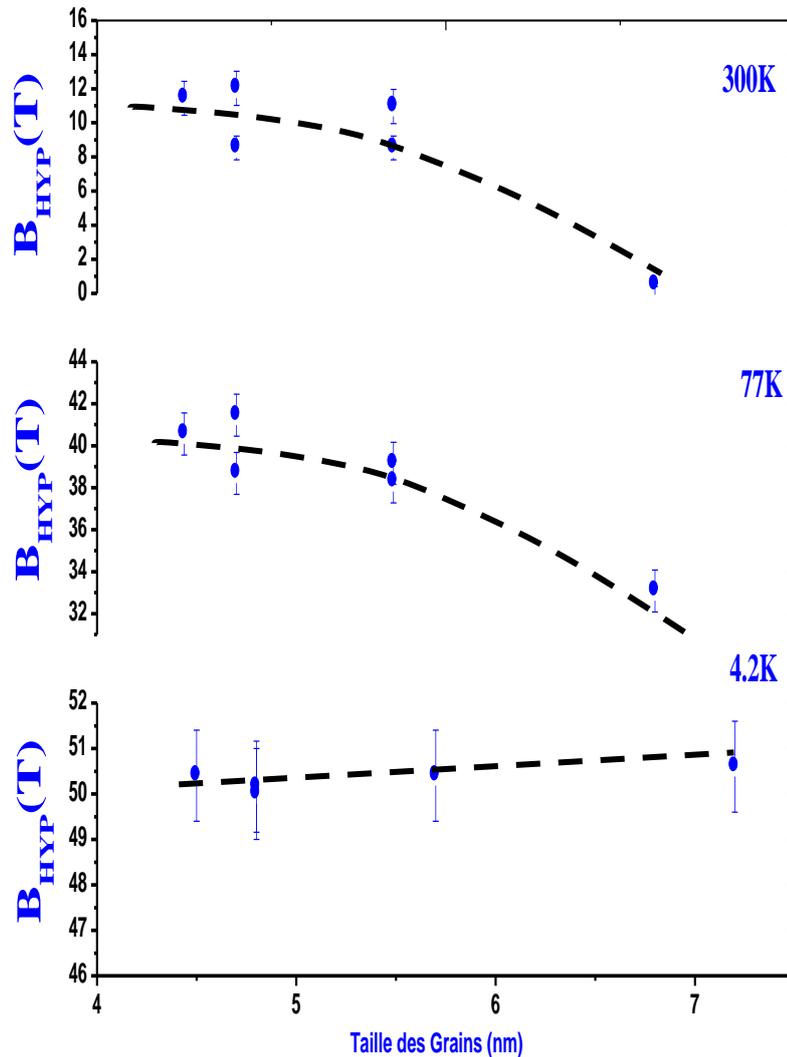


Figure IV-10: Variation du champ hyperfin des poudres broyées en fonction de la taille des grains ($T=300$, 77 et $4.2K$).

L'enregistrement de spectres réalisé à $T=300K$, $77K$ et $4.2K$ sur les nanoparticules et poudres broyées montre un comportement magnétique différent entre les deux. Pour les nanoparticules, on remarque qu'elles sont magnétiques aux environs de $T=77K$, tandis que les spectres des poudres broyées sont déjà magnétiques à température ambiante. A basse température, l'ajustement des spectres a confirmé cette différence dans le comportement où seules deux composantes ont été utilisées pour ajuster les spectres des différentes nanoparticules, alors que trois composantes ont été nécessaires pour affiner les spectres des

poudres broyées. Les interactions dans les nanoparticules sont des interactions particule-particule tandis que dans les poudres broyées, les interactions concernent les grains-grains ou grains-joints de grains.

IV-9: Spectres Mössbauer en fonction de la température.

La figure VI-11 montre l'évolution des spectres Mössbauer en fonction de la température de la poudre broyée ($t=12h$) avec une intensité $I=8$. Pour des températures croissantes on observe une diminution des intensités relatives ainsi qu'un épaulement croissant des raies magnétiques alors que l'absorption au centre du spectre augmente, pour devenir la seule signature observable à température ambiante (le doublet observé à $T=300K$ est une composante paramagnétique). L'ajustement des différents spectres a été réalisé en procédant selon la méthodologie suivante: le spectre à basse température ($T=4.2K$) a été ajusté en utilisant trois composantes, tandis que pour les autres spectres (réalisés de $T=77K$ jusqu'à $T=240K$), l'affinement a été effectué en utilisant une distribution de champ hyperfin de $35,4T$ à $1,8T$ (pas $1.6T$, largeur de raie $0.36mm$, DI commun et libre). Le spectre à $T=300K$ a été ajusté avec une distribution décrite précédemment pour les spectres à $T=300K$ des poudres broyées. L'utilisation des distributions du champ hyperfin traduit l'existence de plusieurs environnements de fer. Le tableau IV-7 recense les valeurs des paramètres hyperfins obtenues pour différentes températures.

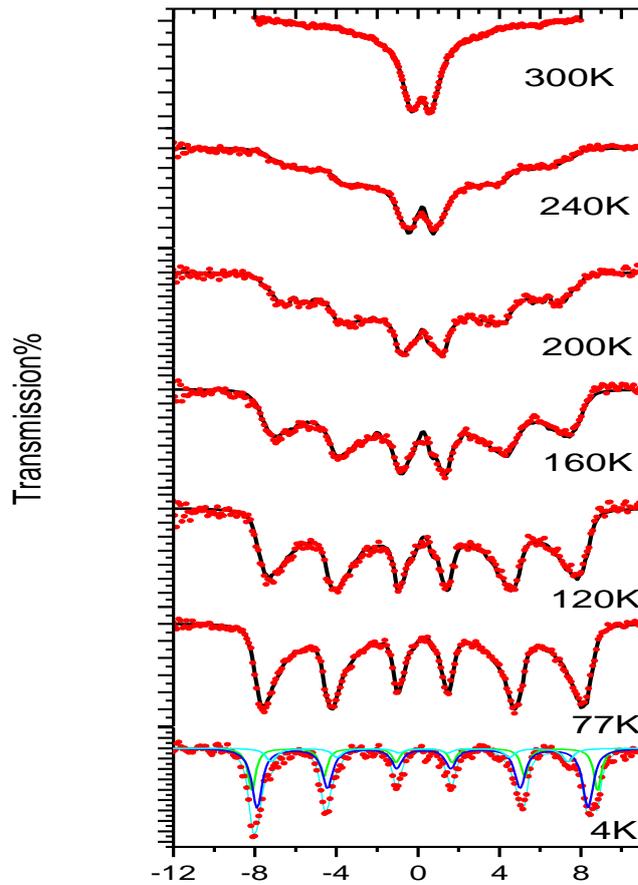


Figure IV-11: Spectres Mössbauer de la poudre broyée (t=12h) pour différentes températures.

Température (K)	DI ± 0.01 (mm/s)	$\langle B_{\text{hyp}} \rangle$ (Tesla)
4.2	0.42	49.8 ± 2
77	0.42	41.5 ± 2
120	0.42	36.5 ± 1
160	0.35	31.3 ± 1
200	0.33	26.8 ± 1
240	0.33	22.9 ± 1
300	0.31	12.0 ± 2

Tableau IV-7: Paramètres hyperfins de la poudre broyée (t=12h) pour différentes températures.

Nous avons représenté l'évolution du champ hyperfin de la poudre broyée $t=12h$ en fonction de la température (figure IV-12). En augmentant la température, les interactions magnétiques entre les grains diminuent entraînant alors une diminution des valeurs du champ hyperfin.

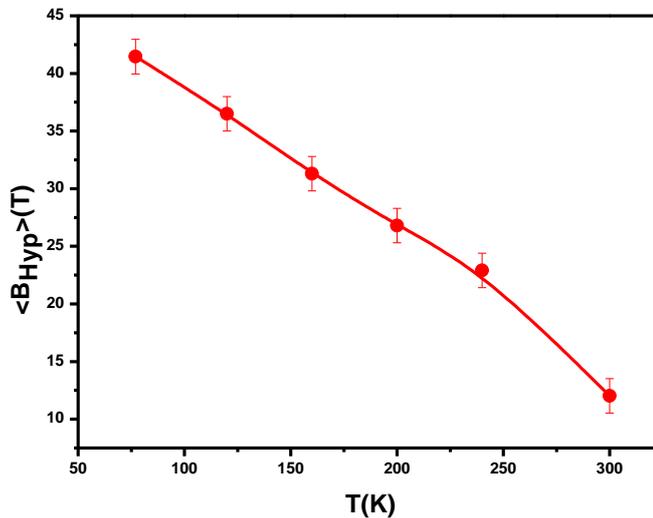


Figure IV-12: Variation du champ hyperfin en fonction de la température pour la poudre ($t=12h$).

IV-10 : Spectre du $ZnFe_2O_4$ broyé à basse énergie.

Les spectres Mössbauer enregistrés à 300K pour le $ZnFe_2O_4$ broyé à basse énergie sont représentés sur la figure IV-13(a). Contrairement aux spectres obtenus pour les poudres broyées à haute énergie, ces spectres affichent un comportement non magnétique à température ambiante. En accord avec les valeurs publiées dans la littérature, l'échantillon massif a été ajusté avec un seul doublet quadripolaire ayant un déplacement isomérique $IS \approx 0.34 \text{ mms}^{-1}$ et une séparation quadripolaire $QS \approx 0.33 \text{ mms}^{-1}$ [28, 29]. Avec l'augmentation du temps de broyage, les doublets deviennent de plus en plus larges et on remarque l'apparition d'un sextuplet au niveau de la ligne de base. Cet élargissement peut-être associé à plusieurs effets induits par le broyage. Avec la diminution de la taille des grains, la fraction du désordre causé par le broyage augmente et le changement dans la distribution cationique des atomes de fer Zn^{2+} et Fe^{3+} ainsi que le changement dans les longueurs et angles de liaison des

sites tétraédriques et octaédriques se produit en accord avec les résultats obtenus dans la littérature [14, 24, 30]. L'ajustement des différents spectres a été obtenu en utilisant deux doublets quadripolaires et un sextuplet. Le premier doublet a été attribué aux atomes de fer occupant le site octaédrique, le deuxième doublet reflète les effets induits par le broyage tandis que le sextuplet caractérise la composante magnétique apparue après le broyage.

Les spectres Mössbauer enregistrés à 77 K sont illustrés sur la figure IV-13(b). Un doublet quadripolaire et un sextuplet magnétique décrivent le spectre du ZnFe_2O_4 broyé une heure. Le doublet quadripolaire (composante magnétique) diminue (augmente) avec l'augmentation de la durée de broyage. La présence d'un doublet quadripolaire signifie l'existence d'un comportement superparamagnétique des petites particules. Pour la poudre broyée 72h, la proportion de la composante magnétique $\approx 97\%$ est plus importante par rapport à celle des autres poudres broyées, ceci est une preuve claire de l'augmentation du paramètre d'inversion avec la diminution de la taille des grains confirmant le résultat obtenu par la diffraction des rayons-X. L'affinement des différents spectres a été réalisé avec une distribution du champ hyperfin et un doublet quadripolaire. Le doublet quadripolaire a été attribué aux atomes de Fe^{+3} occupant le site octaédrique tandis que la distribution du champ hyperfin reflète les différents environnements d'atomes de fer. L'ordre magnétique est dû aux interactions de super-échange entre les atomes de fer occupant le site octaédrique et aux ayant migré vers le site tétraédrique pendant le processus de broyage. Les valeurs du déplacement isomérique et la séparation quadripolaire sont caractéristiques des atomes de Fe^{3+} . Cela est une évidence de la non présence d'ions Fe^{2+} à cause des lacunes d'atomes d'oxygène produites par le broyage. Le champ hyperfin moyen augmente avec l'augmentation du temps de broyage, ceci est une indication de l'augmentation du degré d'inversion et des interactions de super-échange avec le broyage ou avec la réduction de la taille des grains [14]. Les valeurs des paramètres hyperfins obtenues sont résumées dans le tableau IV-11.

Temps de broyage (h)	$DI \pm 0.02$ (mm/s)	$SQ \pm 0.03$ (mm/s)	$\langle B_{Hyp} \rangle \pm 1$ (T)	Prop ± 2 %
0	D ₁ : 0.44	0.35	0	100
1	D ₁ : 0.44 C ₂ : 0.34	0.33	12.1	73.1 26.9
6	D ₁ : 0.44 C ₂ : 0.46	0.35	21.1	48.6 51.4
12	D ₁ : 0.44 C ₂ : 0.40	0.36	26.8	34.4 65.6
24	D ₁ : 0.43 C ₂ : 0.43	0.35 -	- 31.6	23.4 76.6
48	D ₁ : 0.43 C ₂ : 0.41	0.39	38.2	9 91
72	D ₁ : 0.45 C ₂ : 0.42	0.52	40.4	3 97

Tableau IV-8 : Paramètres hyperfins des spectres Mössbauer obtenus à T=77K.

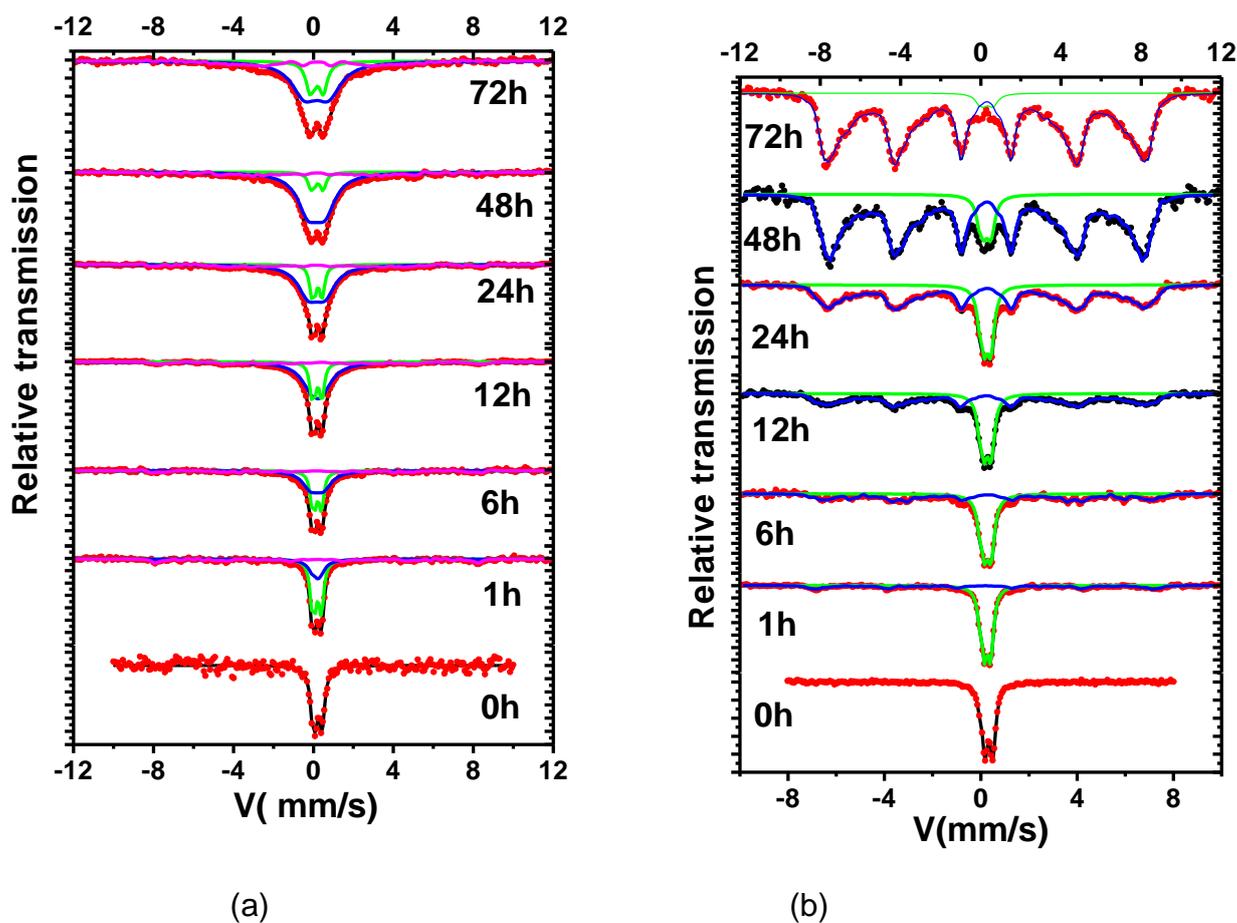


Figure IV-13 : Spectre Mössbauer du ZnFe₂O₄ broyé à basse énergie (a) 300K, (b) 77K

IV-11: Conclusion.

La lecture des spectres Mössbauer montre que le comportement magnétique des nanoparticules est différent de celui des poudres broyées. De plus, les deux comportements sont aussi différents de celui de massif (à l'échelle nanométrique, les ferrites de zinc sont ferrimagnétiques). L'existence supposée d'une inversion cationique aussi bien dans les nanoparticules que dans les poudres broyées a été mise en évidence en utilisant la spectrométrie Mössbauer hors champ magnétique. Cependant, d'autres techniques sont nécessaires pour confirmer l'existence et préciser la nature de cette inversion cationique. L'application d'un champ magnétique est nécessaire pour séparer les différentes composantes et estimer les proportions des atomes de Fe^{3+} dans chaque site. L'existence ou non des joints de grains reste toujours d'actualité dans nos poudres broyées. La spectrométrie Mössbauer sous champ magnétique va permettre de répondre de manière assez subtile à cette question.

Bibliographie.

- [1] C. Janot. *L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique*. Ed. Masson (1972).
- [2] J. P. Eymery et J. Teillet. *Spectrométrie Mössbauer*. Technique de l'ingénieur (1975).
- [3] V. Sepela, K. Tkakova, V.V. Boldyrev, S. Wibmann, K. D. Becker, *Physica B*, 234-236, 617 (1997).
- [4] S. Morup. *Mössbauer applied to inorganic chemistry*, ed. G. J. Long, Plenum Press, New York 2 (1987).
- [5] Van Wieringen, *Phys. Lett. A* 26, 370(1968).
- [6] Roth. S, Hörl, *Phys. Lett. A* 25, 299 (1967).
- [7] U. Kionig, E. F. Bertaut, Y. Gros, M. Mitrikov, G. Chol, *Solid. State. Commun.* 8, 759 (1970).
- [8] V. A. M. Brabers, *Progress in spinel ferrite research*, Coll. Handbook of Magnetic Materials. Elsevier Science, North Holland, Vol 8 (1995).
- [9] C. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpondian, K. Chattopadhyay, H. Guérault, J. M. Greneche, *J. Phys. Cond. Matter* 12, 7795(2000).
- [10] F. J. Burghart, W. Potzel, G. M. Kalvius, E. Schreier, G. Grosse, D. R. Noakes, W. Schafer, W. Kockelmann, S. J. Campbell, W. A. Kaczmarek, A. Martin, M. K. Krause, *Physica B*, 289-290, 286 (2000).
- [11] J. F. Hochepped, P. Bonville, M. Pileni, *J. Phys. Chem. B* 104, 905(2000).
- [12] M. R. Anantharaman, S. Jagatheesan, K. A. Malini, S. Sindhu, A. Narayanasamy, C. N. Chinnasamy, J. P. Jacobs, S. Reijne, K. Seshan, R. H. H. Smits, H. H. Brongersma, *J. Magn. Mater.* 189, 83 (1998).
- [13] H. Ehrhardt, S. J. Campbell, M. Hofmann, *Scripta Materialia* 48, 1141(2003).
- [14] C. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. ponpondian, K. Chattopadhyay, *Mater. Sci. Eng. A* 304-306, 983 (2001).
- [15] H. Ehrhardt, S. J. Campbell, M. Hofmann, *Journal of Alloys and Compounds* 339, 255 (2002).
- [16] M. Jean, V. Nachbaur, *Journal of Alloys and Compounds* 454, 432 (2008).
- [17] F. Li, H. Wang, L. Wang, J. Wang, *J. Magn. Mater.* 309, 295(2007).
- [18] T. M. Clark, B. J. Evans, *IEEE Trans. Magn.* 33, 3745 (1999).
- [19] H. ST. O'Neill, *Eur. J. Mineral.* 4, 571 (1992).

- [20] F. S. Li, L. Wang, J. B. Wang, Q. G. Zhou, X. Z. Zhou, H. P. Kunkel, G. Williams, J. Magn. Magn. Mater. 268, 332 (2004).
- [21] V. Sepelak, A. Y. Rogachev, U. Steinike, D. C. Uecker, F. Krumeich, S. Wisseman, K. D. Becker, Mater. Sci. Forum 235-238, 139 (1997).
- [22] M. Maletin, G. Evangelia. Moshopoulou, A. G. Kontos, E. Devlin, A. Delimitis, V. T. Zaspalis, L. Nalbandian, V. V. Srdic, J. of the European Ceramic Society 27, 4391(2007).
- [23] D. Basset, P. Matteazzi, F. Miani, Mater. Sci. Eng. A 174, 71 (1994).
- [24] P. Druska, U. Steinike, V. Sepelak, J. Solid State Chem. 146, 13 (1999).
- [25] V. Nachbaur, G. Tauvel, T. Verdier, M. Jean, J. Jurasek, D. Houvet, Journal of Alloys and Compounds 473, 303 (2009).
- [26] S. J. Stewart, S. J. A. Figuera, M. B. Sturla, R. B. Scorzelli, F. Garcia, F. G. Requejo, Physica B 389, 155 (2007).
- [27] J. P. Singh, R. C. Srivastara, H. M. Agrawal, R. Kumar, V. R. Reddy, A. Gupta, J. Magn. Magn. Mater. 322, 1701 (2010).
- [28] G. F. Goya, H. Rothenberg. J. Magn. Magn. Mater. 196, 191 (1999).
- [29] A. Kundu, C. Upadhyay, H. C. Verma, Physics Letters A 311, 410-415 (2003).
- [30] V. Sepelak, S. Wißmann, K. D. Becker. J. Magn. Magn. Mater. 203, 135-137 (1999).

Chapitre V :

Spectrométrie Mössbauer en présence d'un champ magnétique.

Chapitre V

Spectrométrie Mössbauer en présence d'un champ magnétique.

V-1: Introduction.

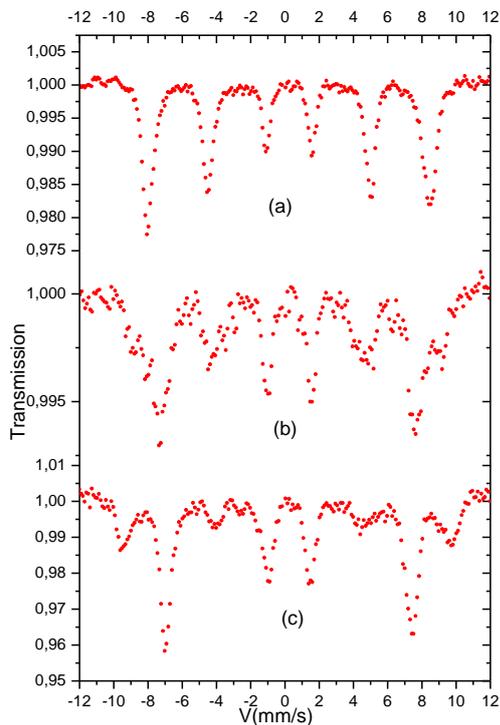
Les spectres Mössbauer obtenus à basse température ($T=4.2\text{K}$) sur les différentes nanoparticules et poudres broyées sont des sextuplets, synonyme d'un état magnétique montrant un comportement différent de celui du massif. Ces spectres présentent une faible résolution spectrale à cause d'un très fort recouvrement entre les différentes raies. Ainsi, l'estimation exacte des différentes contributions reste difficile à obtenir. Ce recouvrement est clairement illustré en particulier sur le spectre hors champ magnétique ($T=4.2\text{K}$) pour les nanoparticules lyophilisées (figure V-1.a). Pour séparer les différentes contributions (site tétraédrique, site octaédrique, joints de grains) et estimer leurs proportions respectives, la réalisation de spectres Mössbauer en présence d'un champ magnétique s'avère indispensable. De plus, cela a pour effet d'augmenter le champ hyperfin du site tétraédrique et de diminuer celui correspondant au site octaédrique. Initialement, nous avons enregistré un spectre ($T=10\text{K}$) en présence d'un champ magnétique $B=6\text{T}$, mais sa résolution reste insuffisante (figure V-1.b). Par conséquent, nous avons décidé d'appliquer un champ appliqué B de 8T . Cette valeur permet une bonne résolution des spectres et une non distorsion de structure (figure V-1.c).

Les effets de surface dans le cas des nanoparticules et les interactions grains-grains ou grains-joints de grains dans le cas des poudres broyées doivent se traduire par une distribution du canting. Ce canting se reflète sur le spectre sous champ magnétique par la non disparition des raies intermédiaires 2 et 5. L'ajustement des différents spectres Mössbauer s'est avéré très délicat à cause du fort recouvrement entre les raies. Les essais d'ajustement avec deux sextuplets, trois sextuplets et deux distributions de champs hyperfins ne sont pas satisfaisants car les résultats obtenus ne reflètent pas la réalité physique en rapport avec la lecture de ces spectres.

Dans la première partie de cet exposé, nous rendons compte du choix du modèle physique capable d'ajuster les spectres Mössbauer et ainsi de procéder au traitement adéquat

des données expérimentales obtenues. Ce modèle consistera dans l'utilisation d'une distribution de champs effectifs corrélée à une distribution d'angles pour ajuster les spectres sous champ puis remonter à la distribution du champ hyperfin afin de traiter les spectres hors champ. Le programme d'ajustement ne peut pas utiliser cette corrélation: aussi nous faut-il la déterminer en liaison avec la structure et la microstructure du matériau. Dans cette optique, un des objectifs de ce chapitre est de décrire les différentes procédures qui ont conduit à la détermination de ces deux distributions et leur corrélation.

Dans une première étape, nous avons appliqué ce modèle pour ajuster les spectres Mössbauer hors champ magnétique ($T=4.2\text{K}$, $B=0\text{T}$) et sous champ magnétique ($T=10\text{K}$, $B=6$ et 8T) enregistrés sur les nanoparticules de ferrite de zinc (ZnFe_2O_4) élaborées par différentes méthodes chimiques de synthèse ainsi que sur les poudres broyées ($t=1\text{h}$, 6h , 12h , 24h , 48h). Dans la deuxième partie nous exposerons les différents résultats obtenus que nous ferons suivre d'une discussion détaillée relatant leurs interprétations.



FigureV-1: Spectres Mössbauer expérimentaux des particules lyophilisées. (a) ($B=0\text{T}$, $T=4.2\text{K}$). (b). ($B=8\text{T}$, $T=10\text{K}$). (c). ($B=6\text{T}$, $T=10\text{K}$).

V-2: Procédure expérimentale et nature des spectres Mössbauer obtenus sous champ magnétique.

Initialement, nous avons réalisé des spectres Mössbauer en présence d'un champ magnétique ($B=6T$, $T=10K$) sur des nanoparticules sol-gel, lyophilisées ainsi que sur des poudres broyées ($t=12h$, $I=8$). La figure V-2 illustre le spectre expérimental obtenu sous champ magnétique ($B=6T$, $T=10K$) pour des particules lyophilisées. Le faible déplacement des raies externes vers l'extérieur traduit une insuffisance dans la résolution spectrale et ne permet pas ainsi de distinguer les deux sites occupés par le fer. Le même comportement a été observé sur les deux autres spectres (nanoparticules sol-gel et poudre broyée $t=12h$). Afin de s'affranchir de cette difficulté, nous avons réalisé une série de spectres Mössbauer en augmentant le champ magnétique à $B=8T$ (l'utilisation d'un champ plus fort peut endommager la structure).

Nous présentons ici une revue de tous les spectres Mössbauer ($T=10K$) réalisés avec application d'un champ magnétique extérieur sur:

- Les nanoparticules sol-gel ($B=6$ et $8T$).
- Les nanoparticules lyophilisées ($B=6$ et $8T$).
- Les nanoparticules enrobées dans une matrice de silice ($B=8T$).
- Les poudres broyées ($t=12h$, $I=8$) ($B=6$ et $8T$).
- Les poudres broyées ($t=1h$, $6h$, $24h$, $48h$, $I=8$) ($B=8T$).

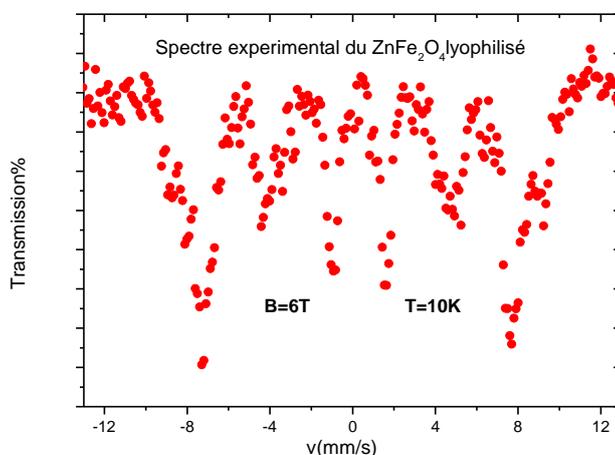


Figure V-2: Spectre expérimental de la nanoparticule lyophilisée sous champ magnétique $B=6T$ et $T=10K$.

Avant d'aborder l'interprétation des résultats décrivant ces spectres, il est important de rappeler brièvement ceux obtenus à basse température ($B=0T$, $T=4.2K$). Ces spectres sont des sextuplets larges confirmant l'état magnétique [1, 2, 3] des poudres contrairement au massif qui est antiferromagnétique à cette même température (chapitre IV). De plus, ils sont asymétriques, synonyme de l'existence de plusieurs environnements de fer. L'application d'un champ magnétique $B=8T$ a permis le déplacement des raies externes vers l'extérieur et la diminution des intensités des raies intermédiaires 2 et 5. La figure V-3 montre le spectre sous champ magnétique ($B=8T$, $T=10K$) enregistré sur les nanoparticules sol-gel. Les valeurs des déplacements isomériques et les valeurs de champs hyperfins obtenues ainsi que leurs orientations respectives par rapport au champ appliqué permettent ainsi d'identifier clairement les deux principales composantes. L'une correspond au site tétraédrique (faible valeur du déplacement isomérique, champ effectif important) tandis que l'autre définit le site octaédrique (valeur du déplacement isomérique grand, champ effectif moins important). Ceci révèle la présence d'un comportement ferrimagnétique de ces nanoparticules. La même conclusion s'impose pour les autres nanoparticules ainsi que pour les poudres broyées en accord avec les résultats décrits dans la littérature [4, 5, 6].

Il est évident que pour une structure ferrimagnétique colinéaire, les raies intermédiaires 2 et 5 disparaissent complètement lors de l'application d'un champ magnétique. Cependant, lors de notre étude, seule une diminution des intensités des raies intermédiaires a été observée. Cette remarque reste valable pour tous les spectres Mössbauer enregistrés (nanoparticules et poudres broyées). Ceci est significatif de l'existence d'un canting de spin attribué aux effets de surface dans le cas des nanoparticules et aux interactions grains-grains et/ou grains-joints de grains dans les poudres broyées [7, 8, 9].

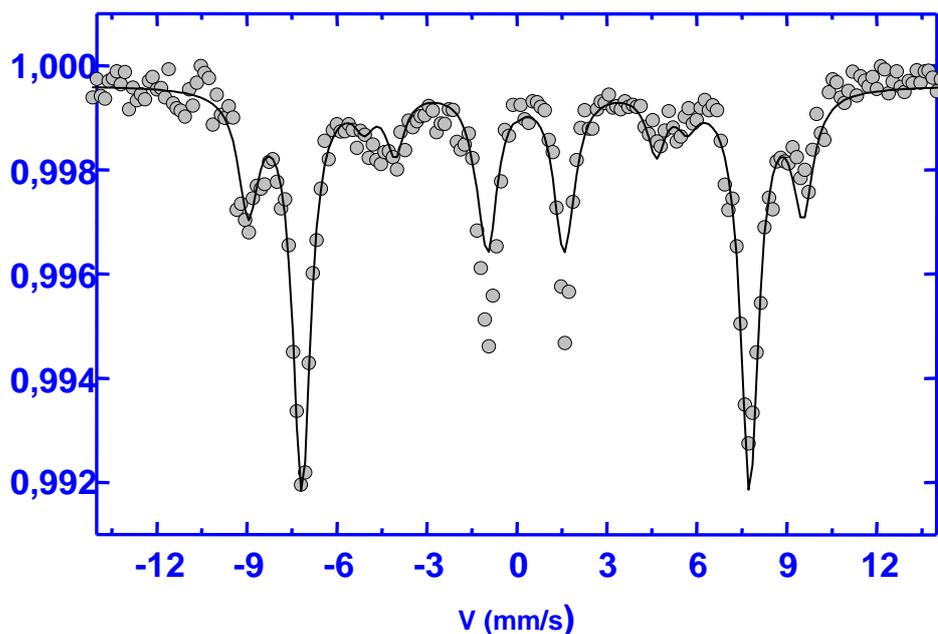


Figure V-3: Spectre de nanoparticules sol-gel ($B=8T$ et $T=10K$).

V-3: Conditions et procédure d’ajustement approprié des spectres Mössbauer obtenus avec l’application d’un champ magnétique.

Lors du choix du modèle d’ajustement, les résultats produits peuvent ne pas refléter une réalité physique. A cet effet, un certain nombre de conditions doivent-êtré respectées pour assurer une optimisation de la qualité de l’affinement. Dans le cas des nanoparticules, elles se décrivent alors par:

- 1) $\Delta DI = DI_{\text{octa}} - DI_{\text{tétra}} \approx 0.1$.
- 2) Le champ hyperfin du site octaédrique $B_{\text{hyp}} \approx 51T$.
- 3) Le champ hyperfin du site tétraédrique $B_{\text{hyp}} \approx 50T$.
- 4) Largeur de raies raisonnable $\approx 0.36\text{mm/s}$.

Dans le cas des poudres broyées, le spectre sous champ magnétique est ajusté avec trois composantes. En plus de celles correspondantes aux sites tétraédriques et octaédriques, une troisième composante attribuée aux joints de grains est nécessaire pour rendre compte de la forme du spectre Mössbauer obtenu. En supplément des quatre conditions citées ci-dessus,

deux contraintes doivent-êre ajoutées à l'effet de réaliser une bonne séparation des trois composantes. Elles sont matérialisées par les conditions suivantes:

- 1) $DI_{\text{tétra}} < DI_{\text{troisième composante}} < DI_{\text{octa}}$.
- 2) Le champ hyperfin de la troisième composante $B_{\text{hyp}} \approx 47\text{T}$.

Afin de tenir compte des effets de surface (anisotropie de surface, brisure de symétrie, frustration...) mis en évidence par la non disparition des raies intermédiaires dans les spectres Mössbauer sous champ magnétique, nous avons testé plusieurs modèles d'ajustement (deux sextuplets, distributions de champs pour chaque site,...etc.). Le choix de ces modèles s'est avéré non satisfaisant car les résultats obtenus décrivent une interprétation physique non adéquate. Il est à noter que si on calcule les valeurs de champ hyperfin à partir des valeurs de champ effectifs, pour les deux sites, nous ne sommes pas capable de retrouver le spectre hors champ d'où la question ? Nous avons alors opté pour une technique d'affinement qui consiste à utiliser simultanément une distribution de champs effectifs corrélée à une distribution d'angles. Le spectre hors champ magnétique sera alors affiné par une distribution de champs hyperfins extrapolée de celle du spectre sous-champ. Ainsi, cette procédure nous a permis de mettre en évidence l'existence d'une troisième composante attribuée aux joints de grains (cas des poudres broyées). Cette troisième composante présente une proportion maximale à $t=48\text{h}$ et inexistante à $t=1\text{h}$. Afin d'explicitier cette technique d'ajustement, nous décrirons ci-dessous la méthodologie permettant d'ajuster le spectre de la poudre broyée pendant $t=48\text{h}$, et ensuite nous la généraliserons aux autres spectres obtenus à différents temps de broyage (1h, 12h, 6h, 24h). Une procédure similaire sera adoptée pour le cas des différentes nanoparticules.

V-4: Illustration de la procédure d'ajustement du spectre de ZnFe_2O_4 broyé 48h.

V-4-1: Ajustement du spectre sous champ magnétique ($B=8\text{T}$, $T=10\text{K}$) par une distribution de champ unique.

Le spectre Mössbauer sous champ magnétique ($B=8\text{T}$, $T=10\text{K}$) de ZnFe_2O_4 broyé à $t=48\text{h}$ est ajusté par une distribution de champs effectifs $P(B_{\text{eff}})$ de 59T à 5T (pas 1.5T, demi largeur 0.18mm/s). La figure V-4 illustre la distribution de champ effectif obtenue. On observe l'existence de trois grands pics aux voisinages de $B=59$, 45 et 30T. Le premier pic est attribué au site tétraédrique, le deuxième au site octaédrique alors que le troisième peut être lié à un effet de canting car il correspond à l'écart entre raies intermédiaires.

L'attribution des différents pics aux sites tétraédriques et octaédriques est un abus de langage dont le sens où DI est commun pour toutes les composantes. Les valeurs obtenues pour le champ hyperfin ne sont pas validées par les résultats de la littérature. Ainsi, cet ajustement a juste permis de conclure que l'affinement du spectre sous champ magnétique par une seule distribution est irréaliste mais requiert l'utilisation au minimum de deux distributions (deux environnements de fer différents).

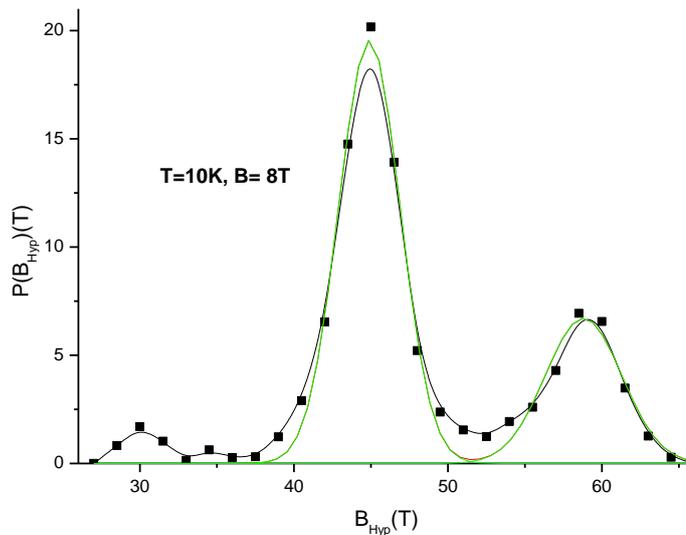


Figure V-4: Distribution du champ effectif de ZnFe_2O_4 broyé ($t=48\text{h}$).

V-4-2: Ajustement par deux distributions de champs effectifs.

V-4-2-1: Angle commun pour chaque site.

Nous avons utilisé deux distributions de champs effectifs corrélées à une distribution d'angles (une pour le site tétraédrique et l'autre pour le site octaédrique). Dans ce modèle, l'angle entre chaque champ effectif et le rayonnement γ est identique pour chaque composante de chaque distribution. Après extrapolation des distributions de champs hyperfins issues des distributions de champs effectifs pour chaque site, le champ hyperfin moyen est alors déduit. Ces distributions extrapolées seront ensuite injectées dans l'affinement du spectre hors champ magnétique. La figure V-5 illustre l'évolution de ces distributions extrapolées du site octaédrique et tétraédrique ainsi que celle déduite de l'ajustement du spectre hors champ magnétique ($B=0\text{T}$, $T=4.2\text{K}$). On relève alors un décalage entre les distributions extrapolées

et celle correspondant à $T=4.2\text{K}$ dénotant la présence d'une distribution d'angles et l'existence d'un angle de canting très important. Une bonne superposition des deux distributions nécessite l'ajout d'une distribution d'angles entre les différentes orientations de moments magnétiques et la direction du rayonnement γ . La plus grande valeur du champ effectif correspond à un angle plus petit dans le cas du site tétraédrique et à un angle plus grand pour le site octaédrique. Ainsi, un bon ajustement est par conséquent tributaire d'une bonne corrélation entre une distribution de champs effectifs et une distribution d'angles.

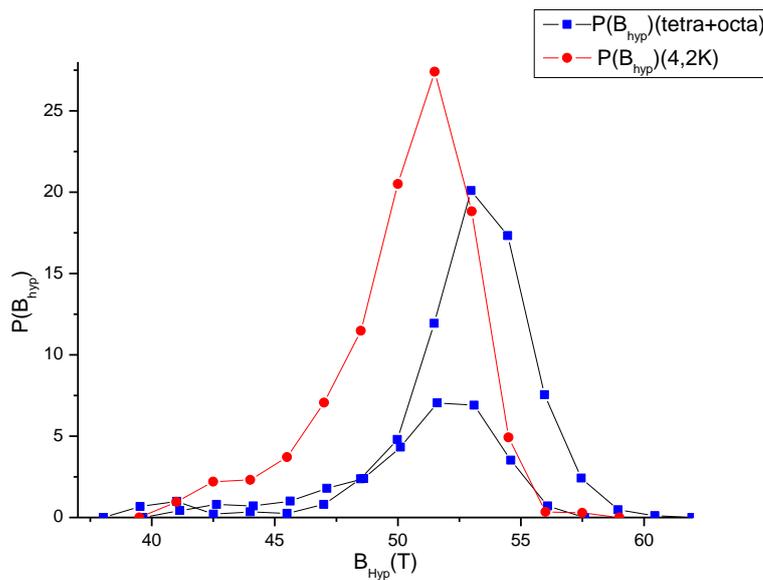


Figure V-5: Distributions de champ hyperfin $P(B_{hyp})$ obtenues en utilisant un angle commun: \blacksquare - $P(B_{Hyp})(Tetra+Octa)$, \bullet - $P(B_{Hyp})(T=4.2K)$.

V-4-2-2: Une distribution de champs effectifs corrélée à une distribution d'angle.

Dans cette procédure, les champs effectifs et les angles sont distribués contrairement à l'ajustement précédent. Chaque champ effectif fait un angle θ avec le champ hyperfin (les plus grandes valeurs d'angles correspondent aux champs effectifs moins importants pour le site tétraédrique et aux champs effectifs plus importants pour le site octaédrique). La figure V-6 explicite clairement ce modèle d'ajustement. Après extrapolation des distributions des champs hyperfins des sites tétraédriques et octaédriques, nous les avons additionnées puis on a établi une comparaison avec celle obtenue à $T=4.2\text{K}$ (une bonne superposition des distributions justifiera une bonne qualité d'ajustement). Les figures V-7 et V-8 illustrent respectivement les différentes distributions obtenues avant et après l'addition. La figure V-8 montre que la superposition n'est pas parfaite (région située entre 42 et 46T pour les hauts

champs). Pour y remédier (avec la condition que l'ajustement soit optimal), nous avons éliminé quelques composantes des hauts champs du site octaédrique permettant ainsi de décaler la distribution du site octaédrique vers les bas champs. Ceci a pour effet d'assurer une bonne superposition des deux distributions.

↑ Champ effectif ; ↑ champ hyperfin ; ↑ champ appliqué

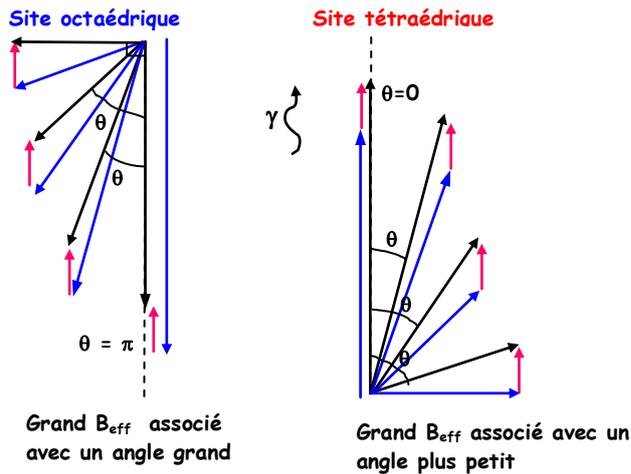


Figure V-6: Configuration de moments magnétiques du site tétraédrique et octaédrique avec une distribution d'angles.

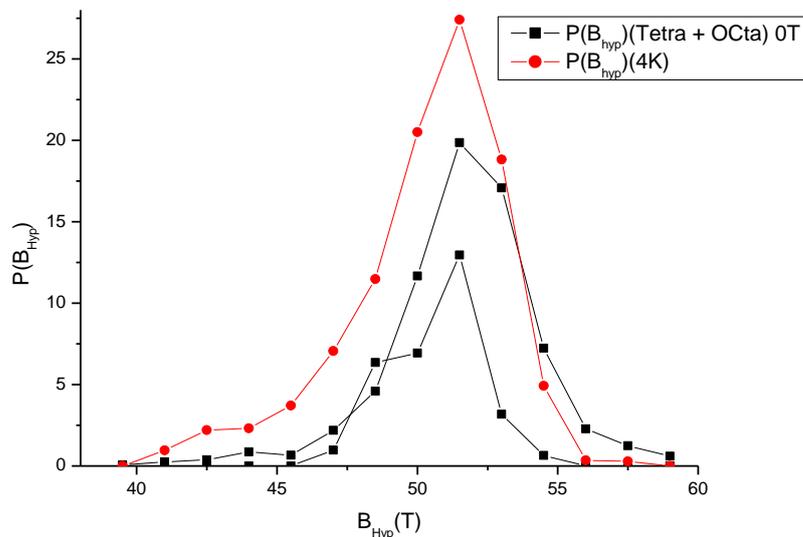


Figure V-7: Distributions de champs hyperfins $P(B_{\text{Hyp}})$ des sites tétraédriques et octaédriques —■— $P(B_{\text{Hyp}})$ (Tetra+Octa)(0T), —●—: $P(B_{\text{Hyp}})$ (T=4.2K).

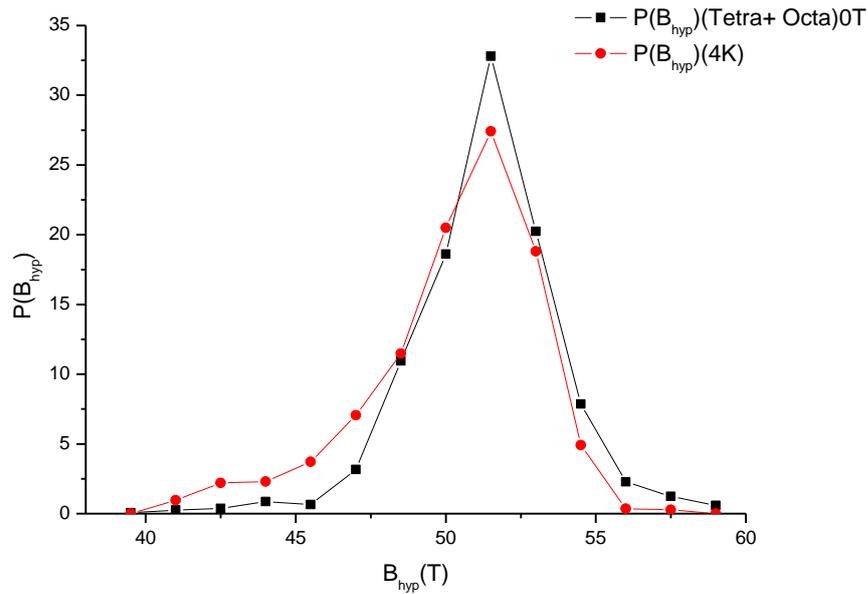


Figure V-8: Distributions de champs hyperfins $P(B_{hyp})$ de $ZnFe_2O_4$ broyé ($t=48h$) en utilisant une distribution d'angle: \blacksquare — $P(B_{Hyp})(Tetra+Octa)(0T)$, \bullet —: $P(B_{Hyp})(T=4.2K)$.

Comme explicité ci-dessus, nous avons reproduit le même ajustement que précédemment mais avec comme particularité la suppression d'une composante des grands champs du site octaédrique. Les figures V-9 et V-10 illustrent les évolutions des distributions de champs hyperfins obtenues après cet affinement. On observe alors une superposition parfaite dans les grands champs attestant que les moments magnétiques ont un champ effectif et un canting moins important. Cependant, dans le domaine des bas champs (42 à 46T), un manque de superposition subsiste toujours et la présence d'un pic dans cette zone peut-être attribuée à une troisième composante (joints de grains). Des études antérieures effectuées sur les ferrites de zinc ont montré que l'irradiation de $ZnFe_2O_4$ par des ions lourds, donne naissance à une zone amorphe désordonnée avec un champ hyperfin situé entre 42-46T [10], correspondant au même domaine de non superposition des deux distributions dans le cas présent de notre étude.

A la lumière des limites évidentes de la distribution d'angles, un compromis adéquat entre les intensités des raies intermédiaires et les distributions d'angles doit-être trouvé. L'ajustement a alors consisté à introduire une troisième composante dont la valeur du champ hyperfin est située entre 42 et 46 T et une valeur de déplacement isomérique différente pour les sites tétraédriques et octaédriques. L'introduction de cette composante a permis de bien ajuster le spectre Mössbauer sous champ magnétique. Sa proportion de 10% (moins de 15%) confirme ainsi les résultats obtenus par la diffraction aux rayons X. L'extrapolation de la

distribution du champ hyperfin a permis aussi de bien affiner le spectre Mössbauer hors champ magnétique ($T=4.2K$). La figure V-10 montre une bonne superposition entre les différentes distributions confirmant ainsi l'excellente qualité des ajustements. A cet effet, la figure V-11 présente les deux spectres hors champ et sous champ magnétique ajustés en utilisant une distribution d'angles corrélée à une distribution de champs hyperfins.

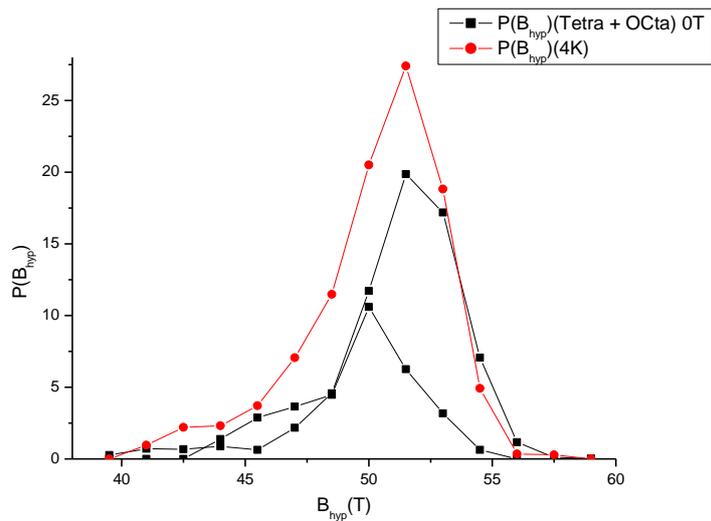


Figure V-9: Distribution de champs hyperfins $P(B_{Hyp})$ des sites tétraédriques et octaédriques: \blacksquare $P(B_{Hyp})(Tetra+Octa)(0T)$, \bullet $P(B_{Hyp})(T=4.2K)$.

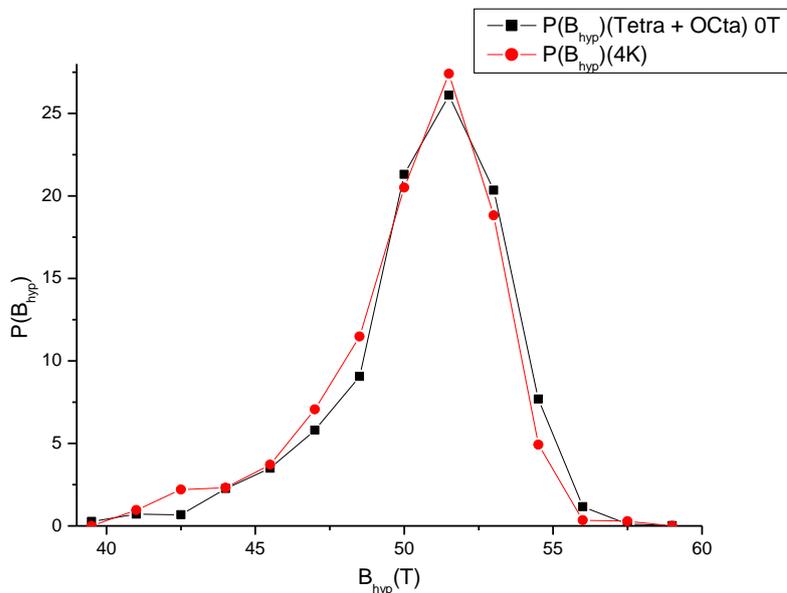


Figure V-10: Distribution finale obtenue en utilisant une distribution d'angles corrélée à une distribution de champs hyperfins: \blacksquare $P(B_{Hyp})(Tetra+Octa)$, \bullet $P(B_{Hyp})(T=4.2K)$.

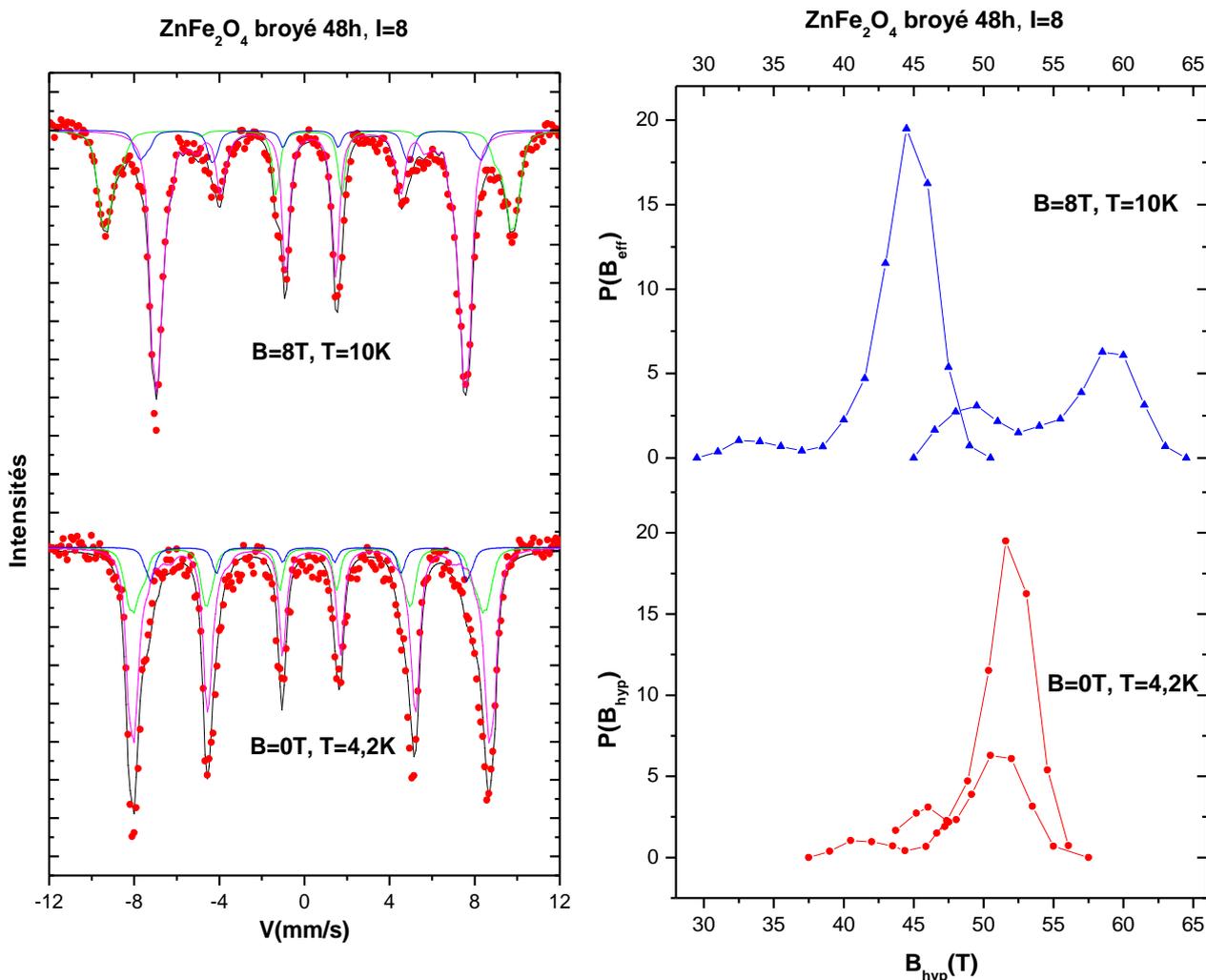


Figure V-11: Spectres Mössbauer hors champ et sous champ magnétique du ZnFe_2O_4 broyé ($t=48\text{h}$) et leurs distributions de champs hyperfins et effectifs.

V-5: Généralisation.

Nous avons généralisé la méthodologie d'ajustement décrite précédemment pour procéder à l'affinement des spectres Mössbauer hors et sous champ magnétique pour différents temps de broyage ($t=1\text{h}$, 6h , 12h , 24h). L'existence d'un pic dans la distribution (entre 42 et 46T) dépend du temps de broyage (pour $t=1\text{h}$ ce pic est inexistant). Pour ce temps de broyage, nous avons alors ajusté le spectre sous champ magnétique en utilisant seulement deux distributions de champs effectifs corrélées à deux distributions d'angles. Cependant, pour $t>6\text{h}$, une troisième composante est introduite. Sa proportion varie de manière proportionnelle au temps de broyage. La figure V-12 et le tableau V-1 représentent

respectivement les différents spectres Mössbauer obtenus hors et sous champ magnétique et les valeurs des différents paramètres hyperfins issus de l'affinement.

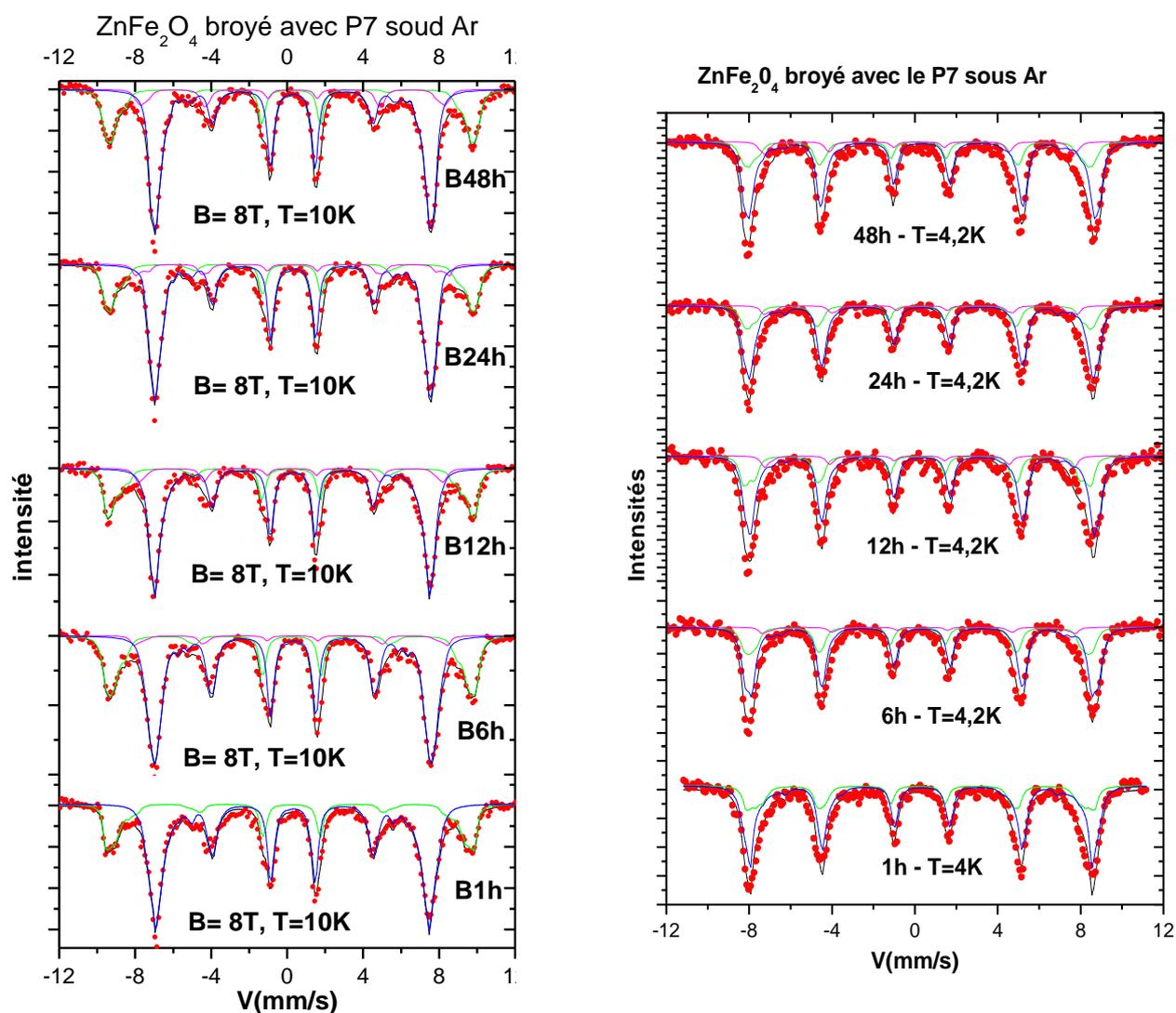


Figure V-12: Spectres Mössbauer sous champ magnétique (B=8T, T=10K) pour différents temps de broyage.

Broyage (h)	Site	$\langle DI \rangle \pm 0.01$ (mm/s)	$\langle 2\varepsilon \rangle \pm 0.01$ (mm/s)	$\langle H_{hyp} \rangle \pm 2$ (T)	$\langle \Theta \rangle \pm 2$ (degrés)	Prop. ± 1 (%)
1	Fe ³⁺ (A)	8T-10K: 0.38 0T-4.2K: 0.36	-0.07 0.10	49.5	27	28
	Fe ³⁺ (B)	8T-10K: 0.46 0T-4.2K: 0.48	-0.03 -0.05	50.4	34	72
6	Fe ³⁺ (A)	8T-10K: 0.40 0T-4.2K: 0.32	-0.04 0.03	50.4	23	29
	Fe ³⁺ (B)	8T-10K: 0.48 0T-4.2K: 0.48	-0.02 -0.04	50.9	38.	66
	Fe ³⁺ (A)	8T-10K: 0.41 0T-4K: 0.43	-0.02 0.09	45.9	49	5
12	Fe ³⁺ (A)	8T-10K: 0.35 6T-10K: 0.36 0T-4.2K: 0.35	-0.01 0	50.3	24	27
	Fe ³⁺ (B)	8T-10K: 0.44 6T-10K: 0.46 0T-4.2K: 0.48	-0.01 0	50.9	32	66
	Fe ³⁺ (A)	8T-10K: 0.36 6T-10K: 0.38 0T-4.2K: 0.43	-0.04 0	45.7	59	7
24	Fe ³⁺ (A)	8T-10K: 0.41 0T-4.2K: 0.40	-0.04 0.10	50.6	22	26
	Fe ³⁺ (B)	8T-10K: 0.48 0T-4.2K: 0.49	0 -0.08	50.9	23	66
	Fe ³⁺ (A)	8T-10K: 0.46 0T-4.2K: 0.47	-0.02 -0.04	45.6	59	8
48	Fe ³⁺ (A)	8T-10K: 0.39 0T-4.2K: 0.32	-0.06 0	50.2	27	30
	Fe ³⁺ (B)	8T-10K: 0.48 0T-4.2K: 0.46	-0.01 0	51.4	33	60.5
	Fe ³⁺ (A)	8T-10K: 0.41 0T-4.2K: 0.37	0 0.08	46.3	57	9.5

Tableau V-1: Recensement des valeurs des paramètres hyperfins pour différents temps de broyage. (B=0T, 8T) et (T=4.2K, 10K).

V-6: Ajustement des spectres Mössbauer pour les nanoparticules.

L'ajustement des spectres Mössbauer sous champ magnétique pour les différentes nanoparticules a été réalisé avec la même procédure décrite précédemment. Contrairement aux poudres broyées et dans le cas présent, seules deux composantes attribuées respectivement aux sites tétraédriques et octaédriques sont requises pour procéder à l'ajustement des spectres. Chaque composante (distribution) traduit un continuum de valeurs de champs et d'angles attribuable à une distribution d'environnements. Pour chaque mode de synthèse de nanoparticules ainsi que les spectres Mössbauer correspondants, les différentes

valeurs utilisées pour décrire les deux distributions de champs hyperfins corrélées à une distribution d'angles sont détaillées dans les paragraphes suivants. Les distributions de champs hyperfins issues des ajustements de spectres en présence d'un champ magnétique seront alors utilisées pour affiner le spectre Mössbauer hors champ magnétique à $T=4.2\text{K}$. Cette procédure est ainsi appliquée pour les différentes nanoparticules obtenues selon le mode de synthèse correspondant.

V-6-1: Cas des nanoparticules sol-gel.

La distribution de champs effectifs pour le site tétraédrique varie de 62T à 53T (pas 1.5T, largeur de raie 0.36mm/s, DI commun et libre pour toutes les composantes), la distribution d'angle $0 \leq \theta \leq 50^\circ$. Pour le site octaédrique, la distribution de champs effectifs varie de 49 à 40T (pas 1.5T, largeur de raie 0.36 mm/s, DI commun et libre pour toutes les composantes), la distribution d'angle $0 \leq \theta \leq 52^\circ$. Dans les deux cas, les angles sont fixes pour chaque composante. Quand le spectre Mössbauer sous champ ($B=8\text{T}$) est bien affiné, nous utiliserons alors les valeurs des paramètres hyperfins obtenus pour ajuster le spectre sous champ ($B=6\text{T}$) avec l'obtention d'un angle de canting plus important que celui obtenu pour $B=8\text{T}$.

V-6-2: Cas des nanoparticules lyophilisées.

La distribution de champs effectifs pour le site tétraédrique couvrira des champs de 60.5T à 47T (pas 1.5T, largeur de raie 0.36mm/s, DI commun et libre pour toutes les composantes), la distribution d'angle $0 \leq \theta \leq 90^\circ$. Pour le site octaédrique, la distribution varie de 50.5T à 37T (pas 1.5T, largeur de raie 0.36 mm/s, DI commun et libre pour toutes les composantes), la distribution d'angle $0 \leq \theta \leq 75^\circ$. Dans les deux cas, les angles sont fixes pour chaque composante. Une procédure d'ajustement analogue à celle effectuée pour les nanoparticules sol-gel a été entreprise conduisant alors aux mêmes résultats concernant l'angle de canting.

V-6-3: Cas des nanoparticules enrobées dans la silice.

Dans le cas des particules enrobées dans la silice, nous avons réalisé seulement deux spectres Mössbauer: sous champ magnétique ($B=8\text{T}$, $T=10\text{K}$) et un autre hors champ

magnétique ($B=0T$, $T=4.2K$). Pour le site tétraédrique, nous avons utilisé une distribution de champs effectifs en l'absence de canting variant de $62.5T$ à $53.5T$ (pas $1.5T$, largeur de raie 0.36 mm/s, DI commun et libre pour toutes les composantes). Pour le site octaédrique, la distribution varie de $46T$ à $38.5T$ (pas $1.5T$, largeur de raie 0.36 mm/s, DI commun et libre pour toutes les composantes), la distribution d'angle $0 \leq \theta \leq 25^\circ$.

Les figures V-13, V-14 et V-15 illustrent les différents spectres Mössbauer ainsi que les distributions de champs hyperfins et effectifs correspondantes. L'utilisation du modèle d'ajustement des spectres décrit précédemment a pu reproduire de manière qualitative les différents spectres hors et sous champ magnétique. L'obtention de résultats significatifs (ces résultats seront discutés dans le paragraphe suivant) est relevée. De plus, ce modèle d'affinement reproduit l'asymétrie des différents spectres traduisant l'existence d'environnements magnétiques différents. Les valeurs des différents paramètres hyperfins obtenues sont résumées dans les tableaux V-2, V-3 et V-4.

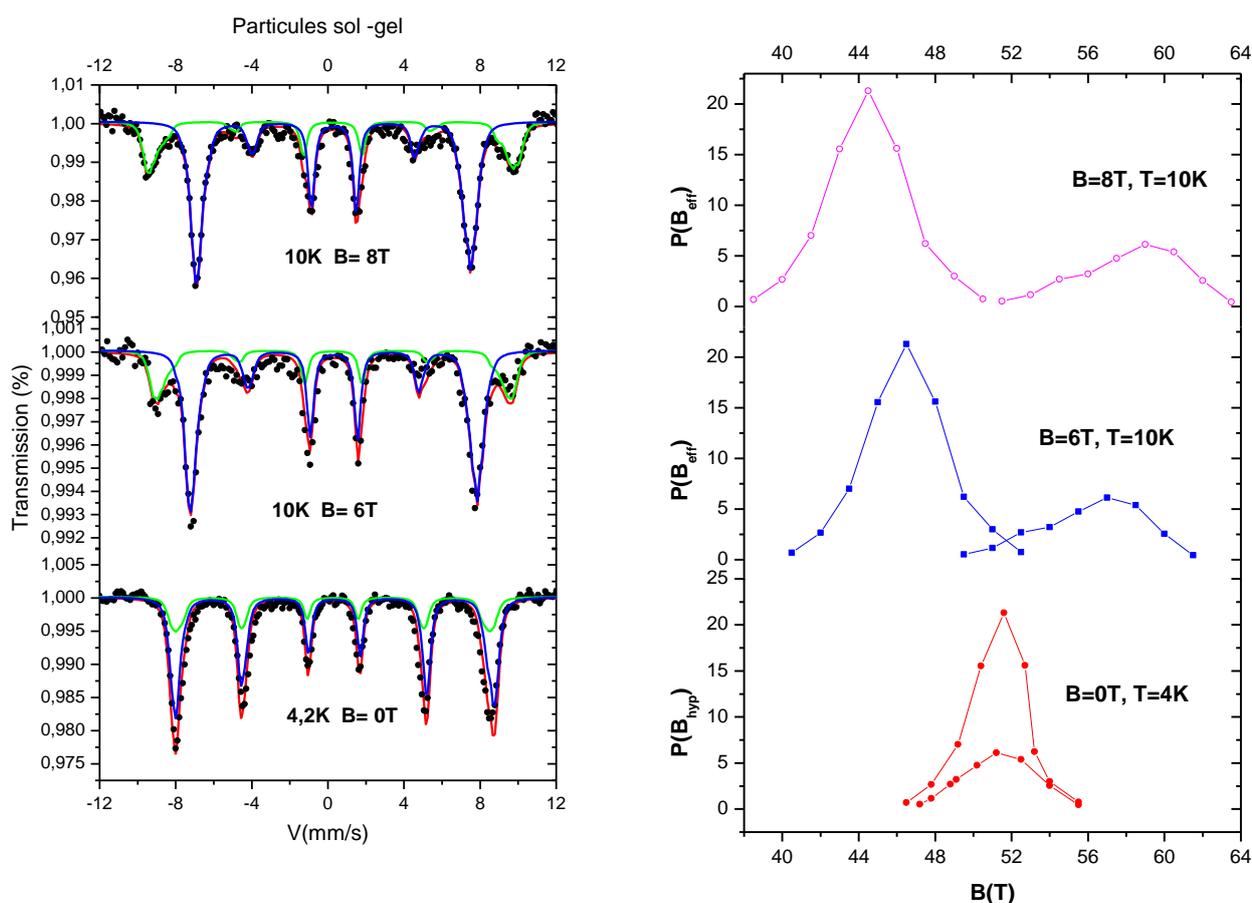


Figure V-13: Spectres Mössbauer des nanoparticules sol-gel ($B=0, 6$ et $8T$). Distributions de champs effectifs et hyperfins.

Site	$\langle DI \rangle \pm 0.01$ (mm/s)	$\langle 2\varepsilon \rangle \pm 0.01$ (mm/s)	$\langle B_{\text{hyp}} \rangle \pm 2$ (T)	$\langle \Theta \rangle \pm 2$ (degrés)	Prop. ± 1 (%)
Fe ³⁺ (A)	8T-10K:0.42	0	50.7	28	28
	6T-10K:0.44	0	50.7	26	28
	0T-4.2K:0.41	0	50.7	0	28
Fe ³⁺ (B)	8T-10K:0.49	0	51	31	72
	6T-10K:0.47	0	51	29	72
	0T-4.2K:0.46	0	51	0	72

Tableau V-2: Paramètres hyperfins des nanoparticules sol-gel (B=0, 6 et 8T; T=4.2K, 10K).

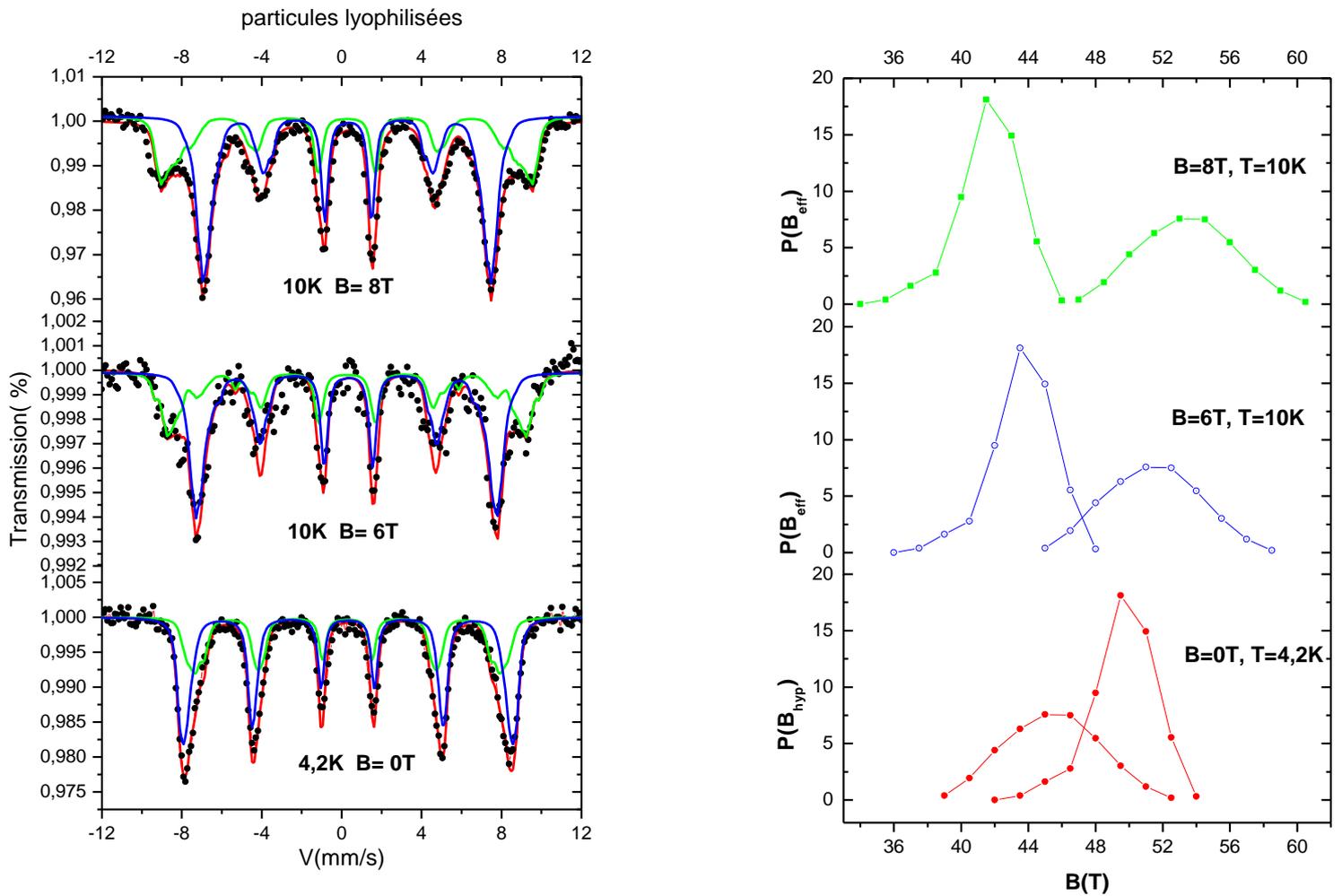


Figure V-14: Spectres Mössbauer de nanoparticules lyophilisées (B=0, 6 et 8T). Distributions de champs effectifs et hyperfins.

Site	$\langle DI \rangle \pm 0.01$ (mm/s)	$\langle 2\varepsilon \rangle \pm 0.01$ (mm/s)	$\langle B_{\text{hyp}} \rangle \pm 2$ (T)	$\langle \Theta \rangle \pm 2$ (degrés)	Prop. ± 1 (%)
Fe ³⁺ (A)	8T-10K: 0.44	-0.06	47.1	41	37.5
	6T-10K: 0.42	0	47.1	44	37.5
	0T- 4.2K: 0.44	0	47.1	0	37.5
Fe ³⁺ (B)	8T-10K: 0.48	0.02	49.5	33	63.5
	6T-10K : 0.47	0	49.5	39	63.5
	0T- 4.2K: 0.48	0	49.5	0	63.5

Tableau V-3 : Paramètres hyperfins des nanoparticules lyophilisées (B=0, 6 et 8T; T=4.2K, 10K).

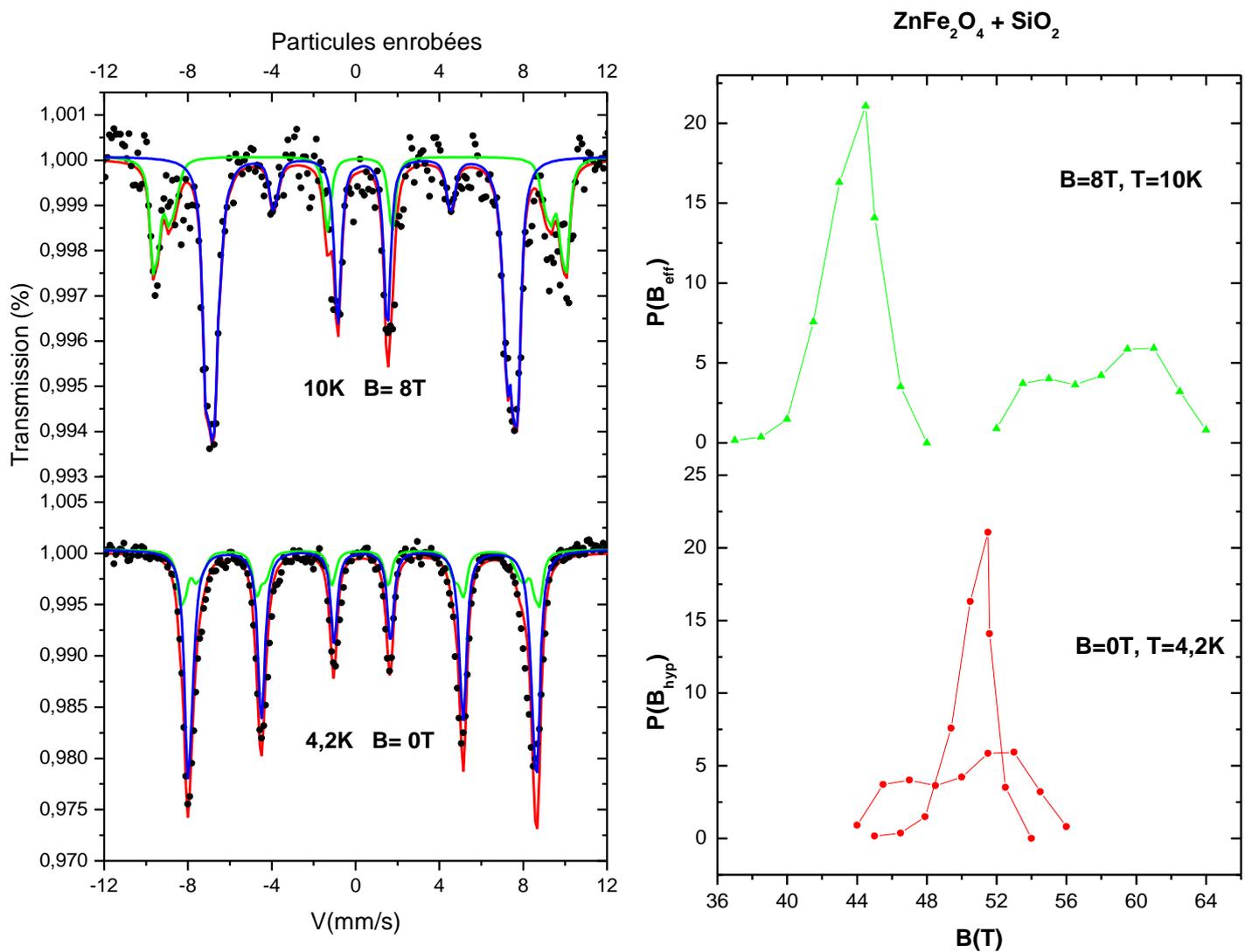


Figure V-15: Spectres Mössbauer de nanoparticules enrobées dans la silice (B=0, 6 et 8T). Distributions des champs effectifs et hyperfins.

Site	$DI \pm 0.01$ (mm/s)	$2\varepsilon \pm 0.01$ (mm/s)	$\langle B_{\text{hyp}} \rangle \pm 2$ (T)	$\Theta \pm 2$ (degrés)	Prop. ± 1 (%)
Fe ³⁺ (A)	8T-10K:0.37	-0.06	50.5	0	30
	0T- 4.2K: 0.37	0	50.5	0	30
Fe ³⁺ (B)	8T-10K:0.48	0.02	50.9	24	70
	0T- 4.2K:0.48	0	50.9	0	70

Tableau V-4: Paramètres hyperfins de nanoparticules enrobées dans la silice (B=0, 6 et 8T; T=4.2K, 10K).

V-7: Discussion et interprétation des résultats.

Les spectres Mössbauer pour les différentes nanoparticules et poudres broyées (1h, 6h, 12h, 24h, 48h) réalisés avec un champ magnétique (B=6T, 8T, T=10K), appliqué parallèlement à la direction du rayonnement γ sont illustrés sur les figures V-12 à V-15. Les valeurs des déplacements isomériques obtenues sont caractéristiques de ZnFe₂O₄. Les structures hyperfines révèlent un déplacement des raies externes. La première et la sixième raie affichent un double-pic contrairement à celles obtenues sur les spectres Mössbauer réalisés à basse température et hors champ (B=0T, T=4.2K) où à la même position, les raies 1 et 6 affichent un seul pic. En effet, comme l'orientation du champ hyperfin est parallèle au champ appliqué dans le site A et antiparallèle dans le site B, un déplacement des sous spectres des sites A et B est alors observé.

Dans le cas des nanoparticules, seules deux composantes ont été nécessaires pour affiner les différents spectres. L'identification de ces deux composantes est liée à l'ordre de grandeur des valeurs de champs effectifs ainsi que leurs orientations respectives par rapport au champ magnétique appliqué et également à l'ordre de grandeur des valeurs des déplacements isomériques. Ainsi, la composante associée à la plus petite valeur de déplacement isomérique (plus faible coordinance) et à la valeur la plus élevée du champ effectif (parce que le champ hyperfin est opposé au moment) est attribuée sans ambiguïté aux sites de Fe tétraédriques. Par conséquent, l'autre composante est attribuée aux sites de Fe octaédriques.

Dans le cas des poudres broyées, une troisième composante a été introduite dans l'affinement pour rendre compte de la forme des spectres. Cette composante présente une valeur de champ hyperfin inférieure aux valeurs des champs hyperfins du site tétraédrique et

octaédrique, et une valeur du déplacement isomérique intermédiaire à celles qui correspondent aux sites tétraédriques et octaédriques. En effet, la valeur du déplacement isomérique du site octaédrique est supérieure à celle du site tétraédrique alors que celle identifiant les joints de grains se situe entre les deux valeurs affectant ces deux sites en accord avec les conditions de réalisation d'un bon ajustement définies précédemment. Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature [11]. De plus, une étude minutieuse des spectres Mössbauer enregistrés en présence d'un champ magnétique appliqué (aussi bien pour le cas des nanoparticules que pour les nanostructures) révèle une diminution des intensités des raies intermédiaires 2 et 5. Leur non disparition remarquée dans les différents spectres met clairement en évidence l'existence d'un canting de spin dans les sites A et B.

Comme nous l'avons déjà souligné auparavant, l'application d'un champ $B=6T$ était insuffisante pour séparer les contributions octaédriques et tétraédriques. Les acquisitions de spectres sous un champ magnétique $B=8T$ a permis d'avoir une meilleure résolution spectrale. Cette remarque est accentuée dans le cas des nanoparticules élaborées par lyophilisation où le recouvrement est très fort (figure V-2) se traduisant par une distribution d'angles de canting (non disparition des raies intermédiaires). On remarque que la valeur de cet angle est plus importante dans le cas des nanoparticules lyophilisées que celles estimées dans le cas des nanoparticules sol-gel ou enrobées dans la silice. Ainsi, on montre que l'augmentation du canting est lié la diminution de la taille des nanoparticules. En effet, Li *et al.* (cas des nanoparticules de 6 et 20 nm élaborées par sol-gel et présentant un degré d'inversion de 20%) ainsi que Wang *et al.* ont montré que l'angle de canting augmente avec la diminution de la taille des grains [1,12]. Les résultats obtenus pour les différentes nanoparticules montrent clairement que l'angle de canting est fortement affecté par la contribution de l'effet de surface (lequel augmente quand la proportion surface/volume augmente et quand la taille des nanoparticules diminue). Nous avons estimé l'épaisseur de la couche cantée en supposant un modèle Core-Shell (chapitre I), les différents résultats sont récénces dans le tableau V-5.

Nanoparticule	Taille (nm)	Epaisseur (nm)
Sol-gel	3.6	0.2
lyophilisée	2.3	0.26
Enrobée dans la silice	10	0.4

Tableau V-5: Epaisseur de la couche cantée des différentes nanoparticules.

Il est important de se focaliser brièvement sur l'étude des nanoparticules enrobées dans la silice. Dans ce cas, le canting est moins important par comparaison aux autres nanoparticules. Les moments magnétiques du site tétraédrique sont colinéaires contrairement à ceux du site octaédrique. Les moments du site tétraédrique sont localisés en grande partie dans le cœur alors que ceux du site octaédrique se localisent plus en surface. La matrice de silice a diminué la proportion surface/volume et par conséquent, elle ne favorise pas le désordre ou un défaut de structure. Notons que le canting est plus important sous un champ $B=6T$ que pour un champ $B=8T$.

Les valeurs du champ hyperfin moyen obtenues pour les nanoparticules sol-gel, lyophilisées ou enrobées dans une matrice de silice, sont caractéristiques de celles déterminées pour des nanoparticules de ferrites de zinc. Cependant la valeur du champ hyperfin moyen des nanoparticules lyophilisées est légèrement inférieure à celle des autres nanoparticules. Les figures V-16 et V-17 illustrent la superposition des distributions des sites tétraédriques et octaédriques pour des nanoparticules élaborées par sol-gel et lyophilisation. Le décalage observé entre les courbes des champs hyperfins traduit les proportions obtenues pour chacun des sites. Dans les particules élaborées par sol-gel, un atome de fer dans le site tétraédrique possède plus de voisins d'atomes de fer dans le site octaédrique contrairement à la configuration de nanoparticules élaborées par lyophilisation (par conséquent un champ hyperfin du site tétraédrique plus important dans les nanoparticules sol-gel). Cependant un atome de fer en site octaédrique a plus de voisins d'atomes de fer en même site dans le cas des nanoparticules élaborées par sol-gel que celles élaborées par lyophilisation (par conséquent un champ hyperfin du site octaédrique plus important dans le cas des nanoparticules sol-gel). La faible valeur du champ hyperfin observée dans les nanoparticules lyophilisées laisse supposer l'existence probable d'une couche organique ou d'eau au niveau de la surface, mais nous ne possédons pas d'arguments sérieux pour confirmer ou infirmer une telle supposition.

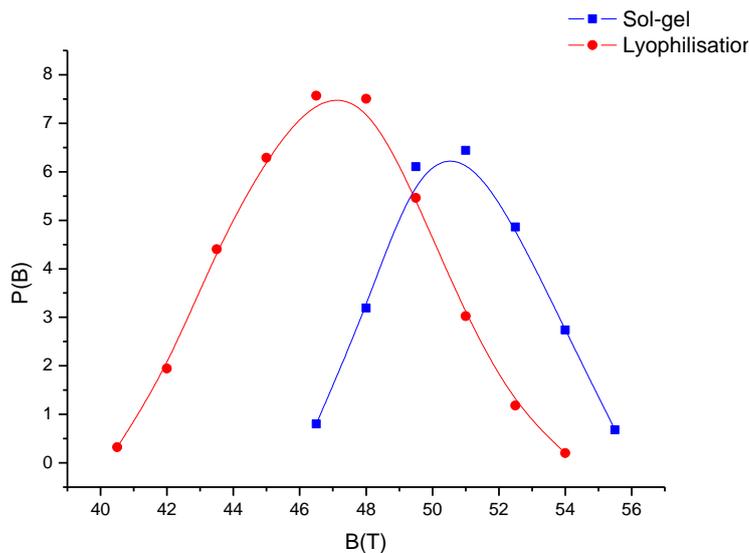


Figure V-16: Superposition des distributions de champs hyperfins des sites tétraédriques.

■: Sol-gel —●— : Lyophilisation.

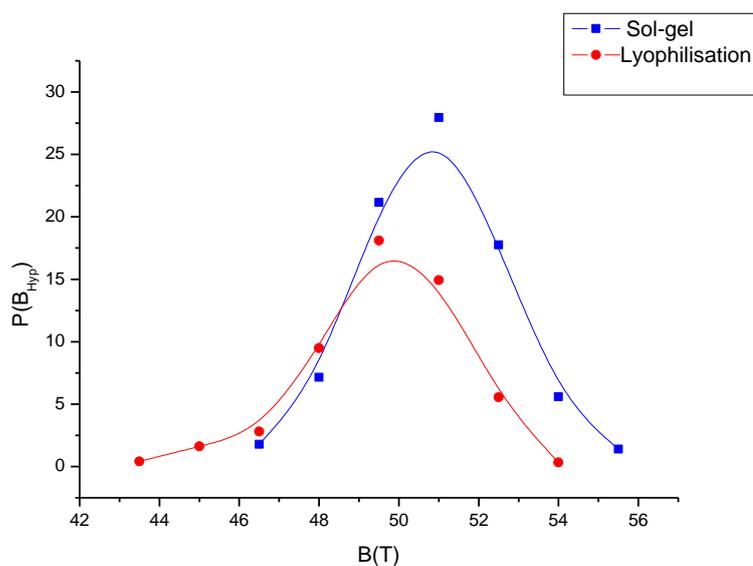


Figure V-17: Superposition des distributions de champs hyperfins pour des sites octaédriques: ■ : Sol-gel, —●— : Lyophilisation.

Dans le cas des poudres broyées, les valeurs estimées des champs hyperfins pour les différents sites sont caractéristiques de ZnFe_2O_4 [13,14]. Chinnasamy *et al.* ont déterminé des valeurs de champs hyperfins de 50.5T, 50.3T et 46.1T sur ZnFe_2O_4 broyé (t=7h) et ont été attribuées respectivement aux sites tétraédriques, octaédriques et joints de grains [11]. De

plus, il est important de rappeler que l'existence d'une zone amorphe avec un champ hyperfin de l'ordre de 42-46T a été déjà identifiée [10]. Ce domaine de valeurs correspond à celui attribué aux zones désordonnées ou joints de grains lors de nos ajustements.

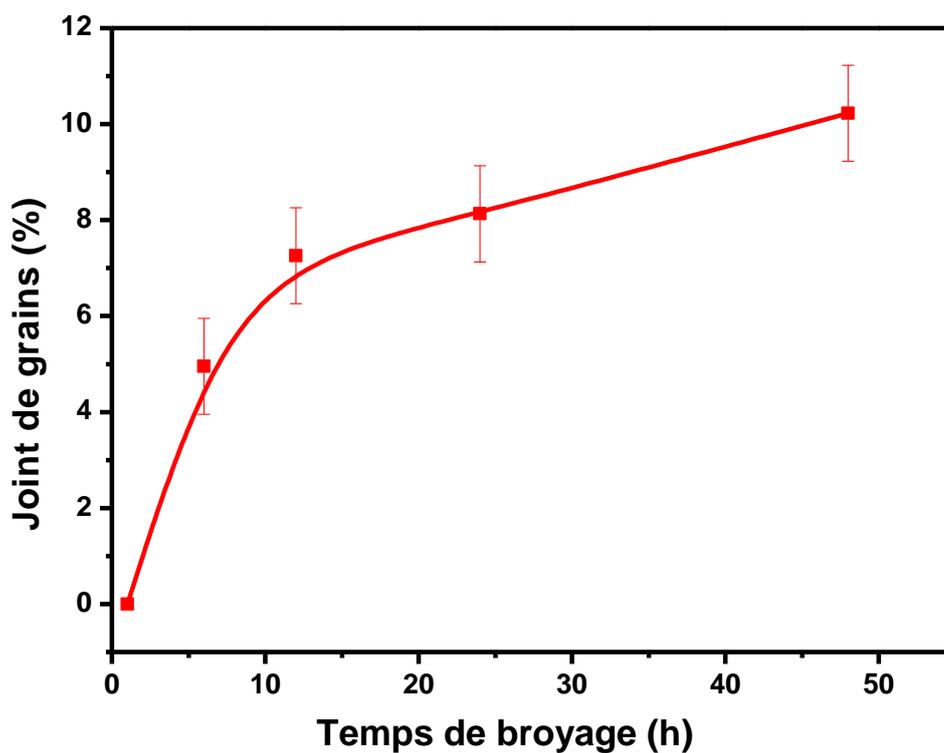
Comme explicité ci-dessus, trois composantes ont été utilisées pour ajuster les différents spectres Mössbauer des poudres broyées. En plus des composantes des sites tétraédrique et octaédrique, la troisième composante est attribuée aux joints de grains. Une exception est détectée pour ZnFe_2O_4 broyé ($t=1\text{h}$) où l'injection de deux composantes a été suffisante pour bien affiner le spectre. Contrairement au massif, la présence de sites tétraédriques et octaédriques implique l'existence d'une inversion cationique. Les proportions des différents sites varient faiblement (site tétraédrique: 26% à 30%. Site octaédrique: 70% à 74%). Ces variations montrent que l'inversion cationique s'effectue dans les deux sens, c'est-à-dire du site octaédrique vers le site tétraédrique puis l'inverse en fonction de l'évolution du temps de broyage.

Nous avons illustré l'évolution de la proportion des joints de grains en fonction du temps de broyage (Figure V-18). On détecte une augmentation de cette proportion avec la durée de broyage mais demeure inférieure à 15% quelque soit cette durée. Ce résultat est en parfait accord avec les résultats obtenus par la diffraction X. Il est impératif de mentionner ici que la diffraction X n'a pu mettre en évidence l'existence d'une phase désordonnée identifiant alors les joints de grains.

Une lecture plus approfondie des spectres démontre la non disparition des raies intermédiaires 2 et 5 révélant ainsi l'existence d'un canting de moments magnétiques. Les angles de canting augmentent lorsque la proportion surface/volume augmente et/ou lorsque la taille des grains diminue [4]. D'autres études ont montré que pour des nanoparticules obtenues par mécanosynthèse, l'angle de canting augmente quand la cristallinité des particules diminue. Dans cette configuration, le canting est fortement affecté par le désordre structural résultant des conditions d'élaboration (broyage mécanique). L'augmentation de ce désordre favorise alors les créations de défauts [4].

Les grandes valeurs de l'angle de canting dans le site tétraédrique et octaédrique peuvent-être argumentées par l'existence de deux origines différentes: *(i)* Présence de compétitions d'interactions antiferromagnétiques dû au désordre Zn-Fe dans les sites A et B. *(ii)* Anisotropie due à l'existence de joints de grains dans le matériau. L'angle de canting des joints de grains

présente une valeur de 57° voisine de l'angle magique (54.7°). Par conséquent, la distribution des moments magnétiques dans la zone désordonnée est probablement isotrope. Peut-être mais c'est surtout lié à la nature des cations voisins. Nous avons supposé une distribution de champ (une distribution de voisinage). Le champ hyperfin diminue ce qui implique que le nombre de voisin en zinc augmente (le zinc est un élément diamagnétique) en plus le canting doit varier entre la surface et le cœur. Par conséquent, le gradient de concentration de Zn et de Fe dans la nanoparticule varie du centre vers la périphérie.



FigureV-18: Variation de la proportion des joints de grain en fonction du temps de broyage.

V-8: Comparaison avec les résultats obtenus sur ZnFe_2O_4 broyé ($t=48\text{h}$, $I=4$).

Nous avons suivi la même méthodologie d'affinement pour ajuster les spectres Mössbauer de ZnFe_2O_4 broyé ($t=48\text{h}$, $I=4$). Les figures V-20 représentent les spectres enregistrés hors champ magnétique ($B=0$, $T=4.2\text{K}$) et sous champ magnétique ($B=8\text{T}$, $T=10\text{K}$) ainsi que les distributions correspondantes de champs hyperfins et effectifs.

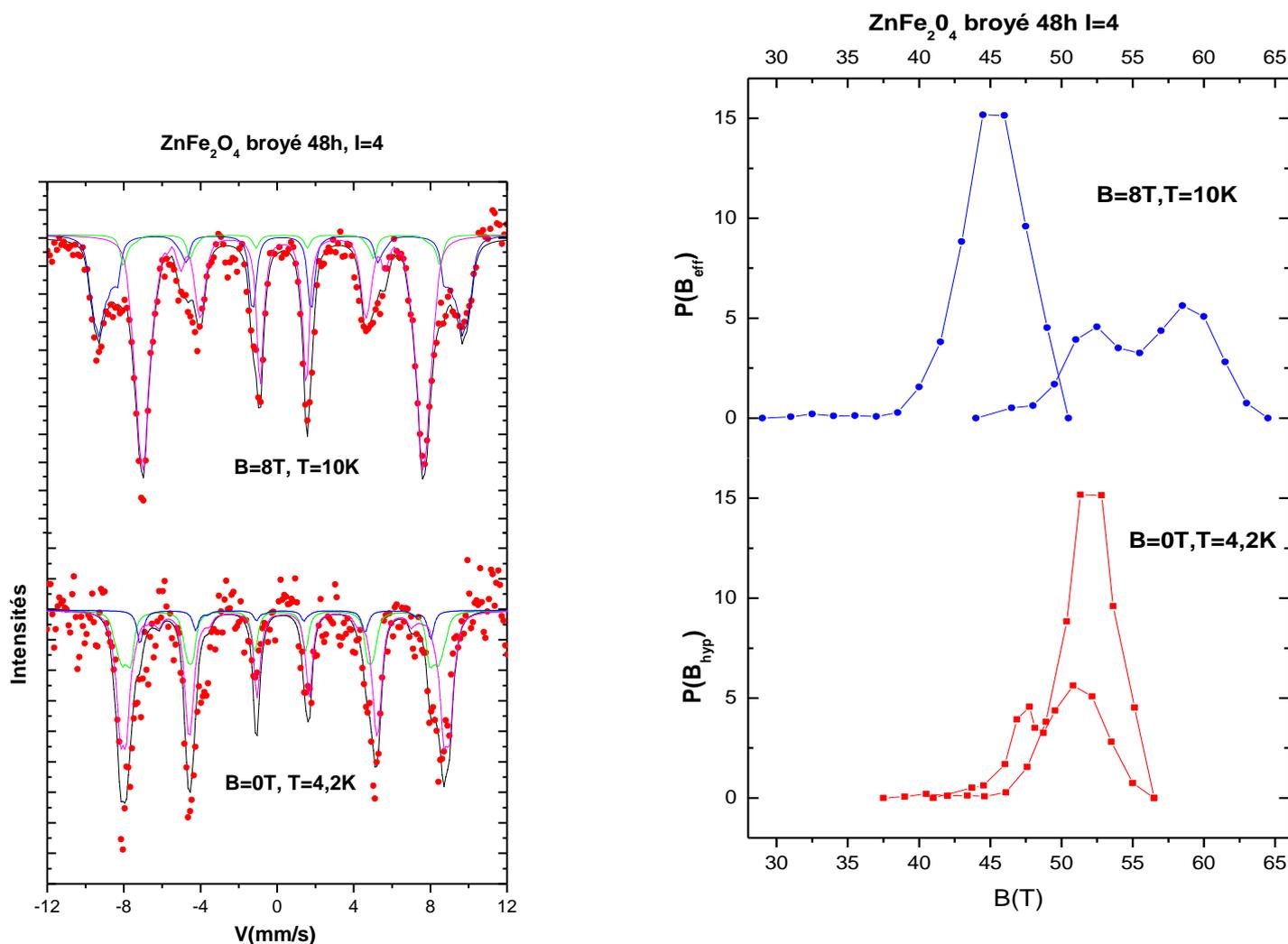


Figure V-20: Spectres Mössbauer hors et sous champ magnétique de ZnFe_2O_4 broyé à ($t=48\text{h}$, $I=4$) ($B=0$ et 8T ; $T=4.2$ et 10K). Distributions correspondantes de champs hyperfins et effectifs.

Ces spectres sont similaires à ceux obtenus pour une intensité $I=8$ (sextuplets à raies larges). Le même procédé d'affinement a été entrepris car leurs ajustements ne sont pas simples. Ils ont été ajustés par trois composantes (site tétraédrique, site octaédrique, joints de grains). Ces trois composantes sont caractérisées par les trois pics observés sur les différentes distributions. La proportion des joints de grains pour ZnFe_2O_4 broyé ($t=48\text{h}$, $I=4$) est

inférieure à celle obtenue avec le même temps de broyage mais à I=8. Par conséquent, le broyage à haute intensité favorise la création de zones désordonnées (joints de grains). Cependant, le champ hyperfin des joints de grains pour ZnFe₂O₄ broyé (t= 48h, I=4) ainsi que la valeur moyenne de l'angle de canting (de l'ordre de 57°) sont similaires à ceux estimés lorsque I=8. Par conséquent, la distribution isotrope des moments magnétiques de la troisième composante est confirmée. Ce désordre dans les moments magnétique peut engendrer un état de "verre de spin". C'est un modèle simple qui donne un résultat physiquement "sensé". En fait, la situation est plus complexe car on doit avoir un empilement aléatoire de sites tétraédriques et octaédriques comme dans un amorphe. La topologie cationique doit introduire une frustration des interactions antiferromagnétiques. Par conséquent, il faut un modèle prenant deux composantes opposées spémagnétiques. Car on peut imaginer une distribution isotrope de moments tétraédriques et octaédriques. A ce stade l'affinement est possible mais on ne pouvait réellement rendre compte précisément de telles situations pour les arrangements magnétiques au sein des joints de grains. Le tableau V-6 recense les valeurs des paramètres hyperfins issues des ajustements.

composantes	DI±0.01 (mm/s)	2ε±0.01 (mm/s)	<B _{hyp} >±2 (T)	Θ±2 (°)	Prop.±1 (%)
Fe ³⁺ (A)	8T-10K:0.22 0T-4.2K: 0.16	-0 .06 0	50.2	27	30.1
Fe ³⁺ (B)	8T-10K:0.31 0T-4K:0.35	- 0 .01 0	51.4	33	63.2
J-Grains	8T-10K:0.24 0T-4.2K: 0.22	0 0.08	46.3	57	6.7

Tableau V-6: Paramètres hyperfins de ZnFe₂O₄ broyé (t=48h, I=4) (B=0 et 8T; T=4.2K et 10K).

V-9: Conclusion.

L'étude par spectrométrie Mössbauer sous champ magnétique effectuée sur les différentes nanoparticules et poudres broyées de ZnFe₂O₄ a confirmé l'état magnétique de ses poudres à l'échelle nanométrique. À basse température l'ordre ferrimagnétique est présent contrairement au massif qui est antiferromagnétique au dessous de T_N=10K.

L'application d'un champ magnétique a permis la séparation des différentes contributions avec l'estimation de la proportion de chacune d'elle et a pu mettre en évidence

l'existence d'une troisième composante attribuée aux joints de grains (cas des poudres broyées). Sa proportion inférieure à 15% confirme ainsi les résultats obtenus par la diffraction de rayons X.

L'orientation des moments magnétiques dans les deux sites a révélé un canting de spin (moments magnétiques non collinaires) très important. Aussi bien pour les nanoparticules que pour les poudres broyées, ce canting augmente avec la diminution de la taille des grains. Dans le cas des nanoparticules, il est lié aux effets de surface alors que dans les poudres broyées, il est dû aux interactions grain-grains ou grains-joints de grains. La présence d'états de surface et/ou de zones désordonnées dans les ferrites spinelles peut engendrer un désordre dans l'orientation des moments magnétiques conduisant à un état "verre de spin". Les mesures magnétiques permettront alors de détecter la présence ou non de ces états. A cet effet, une description qualitative et quantitative de ces mesures sont développées dans le chapitre suivant.

Bibliographie.

- [1] F. S. Li, L. Wang, J. B. Wang, Q. G. Zhou, X.Z. Zhou, H. P. Kunkel, G. Williams, J. Magn. Magn. Mater. 268, 332 (2004).
- [2] H. Ehrhardt, S. J. Campbell, M. Hofmann, Journal of Alloys and Compounds 339, 255 (2002).
- [3] G. F. Goya, H. R. Rechenberg, M. Chen, W. B. Yelon, J. Appl. Phys. 87, 11 (2005).
- [4] S. Ammar, N. Jouini, F. Fiévet, Z. Beji, L. Smiri, P. Moliné, M. Danot, J. M. Grenèche J. Phys. Condens. Matter 18, 9055 (2006).
- [5] S. A. Oliver, H. H. Hamdeh and J. C. Ho, Phys.Rev. B 60, 3400 (1999).
- [6] T. Sato, K. Haneda, M. Seki, T. Lijima, Appl. Phys. A 50, 13 (1990).
- [7] S. Ammar, N. Jouini, F. Fiévet, O. Stephane, C. Marhic, M. Richard, F. Villain, F. Cartier, S. Brice, P. Saintavit P, J. Non-Cryst. Solids 245/246, 673 (2004).
- [8] A. H. Morrish , K. Haneda, J. Appl. Phys. 52, 2496 (1981).
- [9] J. F. Hochepped, P. Bonville, M. Pileni. J. Phys. Chem. B104, 905 (2000).
- [10] F. Studer, Ch. Houpert, D. Groult, J. Yun Fan, A. Meftah, M.Toulemonde, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Volume 83, Issue 4, 513(1993).
- [11] C. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpondian, K. Chattopadhyay, H.Guérault and J. M. Grenèche , J. Phys, Condens. Matter 12, 7795 (2000).
- [12] L. Wang, Q. Zhou, F. S. Li, Phys. Status Solidi b, 241, 377 (2004).
- [13]S. J. Stewart, S. J.A. Figueroa, M. B. Sturla, R. B. Scorzelli, F. Garcia, F. G. Requejo, Physica B 389, 155 (2007).
- [14] V. Nachbaur, G. Tauvel, T. Verdier, M. Jean, Journal of Alloys and Compounds. 473, 303 (2009).

Chapitre VI:

Mesures magnétiques

Chapitre VI: Mesures Magnétiques.

VI-1: Introduction.

Les résultats obtenus par spectrométrie Mössbauer hors champ magnétique révèlent un comportement magnétique différent entre les nanoparticules élaborées par des méthodes chimiques de synthèse et les poudres obtenues par broyage mécanique. Dans le cas des nanoparticules, elles sont magnétiques au dessous de 50K tandis qu'un comportement magnétique à température ambiante est signalé dans les poudres. La spectrométrie Mössbauer sous champ magnétique a révélé que les propriétés magnétiques des nanoparticules sont étroitement liées aux effets de surface alors que dans le cas des poudres broyées, elles dépendent principalement de l'épaisseur et de la structure des joints de grains.

Afin de compléter les résultats déjà obtenus sur les propriétés magnétiques, nous avons entrepris la réalisation de mesures magnétiques à l'aide d'un magnétomètre de type SQUID. Cette étude permettra de satisfaire une démarche corrélant propriétés structurales et magnétiques au mode de synthèse et d'élaboration des échantillons. Le comportement magnétique des particules dépend du temps de mesure expérimental qui est alors quantifié par rapport au temps de relaxation des nanoparticules. En effet, chaque technique expérimentale explore une gamme de temps bien définie. La spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe permet une étude des phénomènes dynamiques dont les temps de relaxation sont compris entre 10^{-7} à 10^{-9} s. Les mesures magnétiques permettent d'explorer des gammes de temps de relaxation plus étendus (10^{-4} à 10^2 s), moyennant les effets liés aux distributions de temps de relaxation (dus aux tailles de grains et interactions entre grains).

Les mesures magnétiques présentées dans ce chapitre sont obtenues à partir de mesures $M_{\text{FC}}(T)$ (Field Cold) et $M_{\text{ZFC}}(T)$ (Zéro Field Cold). L'échantillon est refroidi sous champ ou sans champ magnétique à partir d'une température élevée dans la région superparamagnétique pour laquelle il n'y a pas d'irréversibilité. Le domaine de température 4K-300K utilisé dans cette procédure expérimentale ne fournit pas les conditions idéales pour effectuer les mesures de $M_{\text{ZFC}}(T)$ et $M_{\text{FC}}(T)$ des poudres broyées (température de blocage très élevée avoisinant 300K). Ainsi, ce handicap expérimental ne nous permet pas d'explicitier de manière précise et claire les phénomènes observés. Afin d'y remédier, des mesures à hautes températures ont été réalisées sur les poudres broyées à $I=8$. De plus, les valeurs du champ

fournies par la bobine (de -1.1T à 1.1T) sont très faibles pour assurer une bonne saturation des cycles d'hystérésis réalisés dans la gamme de température 5K-300K. Malgré ces restrictions imposées par les conditions expérimentales, nous avons tenté d'obtenir des éclairages sur la nature des interactions magnétiques présentes ainsi que le rôle et l'influence des joints de grains sur ces interactions.

VI-2: Mesures expérimentales.

Les mesures magnétiques ont été effectuées à l'aide d'un VSM (Vibrating Sample Magnetometer) à l'Institut de Physique de Varsovie (Académie des Sciences Pologne). Ces mesures ont concerné les nanoparticules sol-gel, lyophilisées, enrobées dans une matrice de silice ainsi que les poudres broyées à une intensité $I=8$ ($t=1h, 12h, 48h$). Le processus opératoire suivant a été utilisé pour chaque échantillon:

- Refroidissement à partir de 300K jusqu'à 4K sous champ magnétique $M_{FC}(T)$ et l'aimantation thermo-rémanente ($M_{TRM}(T)$) ou sans champ magnétique $M_{ZFC}(T)$.
- Mesure de l'aimantation sous un champ de 50 Oe $M_{FC}(T)$ et $M_{ZFC}(T)$ pendant la montée en température (2K/min) jusqu'à l'ambiante.
- Mesure de l'aimantation sans champ $M_{TRM}(T)$ pendant la montée en température (2K/min) jusqu'à l'ambiante.
- Mesure de cycles d'hystérésis pour des champs allant de -1.1T à 1.1T. La gamme de température choisie est $5K \leq T \leq 300K$ (pas de 20K).

D'autres mesures supplémentaires décrites selon le cycle opératoire ci-après ont été effectuées sur les poudres broyées à $I=8$ (1h, 12h, 48h) à l'effet d'analyser leur comportement magnétique à haute température.

- Refroidissement des échantillons à partir de 400°C jusqu'à 0°C puis mesure de l'aimantation avec augmentation de la température.
- Mesure de l'aimantation simultanément avec le refroidissement des échantillons à partir de 400°C jusqu'à 0°C.

Nous exposons ci-dessous les différents résultats obtenus (mesures $M_{ZFC}(T)$ - $M_{FC}(T)$, cycles hystérésis, champ coercitif, mesure de l'aimantation, et mesures à hautes températures) sur les différents échantillons.

VI-3-1: Mesures de $M_{FC}(T)$ et $M_{ZFC}(T)$.

Les mesures $M_{FC}(T)$ et $M_{ZFC}(T)$ sont des mesures simples et permettent de mettre en évidence le phénomène de relaxation superparamagnétique, l'irréversibilité, la température de blocage. Cependant des particularités peuvent provenir de phénomènes dépendants du processus expérimental et de l'échantillon à savoir l'anisotropie, distribution de taille des particules et l'arrangement des particules.

L'aimantation $M_{ZFC}(T)$ est l'aimantation mesurée lorsque l'échantillon a été refroidi sous un champ nul. L'aimantation $M_{FC}(T)$ est celle mesurée sous un champ non nul après refroidissement. Dans les deux cas, le refroidissement s'effectue à partir d'une température très élevée (région superparamagnétique) jusqu'à une température très basse (4K dans notre cas). Les mesures sont réalisées en température croissante (2K/min).

Dans les mesures $M_{FC}(T)$, les moments magnétiques des particules sont préférentiellement orientés et gelés dans la direction du champ après refroidissement sous un champ magnétique constant. Lorsque la température augmente, ces moments relaxent et l'aimantation diminue. Pour $M_{ZFC}(T)$, les moments magnétiques s'orientent aléatoirement après le refroidissement. A basse température et en appliquant un champ magnétique faible, les moments restent gelés dans des directions aléatoires. Quand la température augmente, les moments relaxent et s'orientent ainsi dans la direction du champ entraînant alors une augmentation de l'aimantation. Comme la taille des particules est distribuée, les moments magnétiques se débloquent progressivement de manière indépendante. Au dessus d'une certaine température (appelée température de blocage T_B), l'aimantation diminue et tous les moments magnétiques sont complètement débloqués. Ainsi, les courbes $M_{ZFC}(T)$ et $M_{FC}(T)$ coïncident (région paramagnétique).

Concernant les nanoparticules (poudres broyées), le champ magnétique appliqué est 10 et 100Oe (10Oe). Les courbes $M_{FC}(T)$ et $M_{ZFC}(T)$ pour les différentes nanoparticules et poudres sont illustrées respectivement sur les figures VI-1, VI-2, VI-3. Une lecture

superficielle des résultats confirme l'existence de comportements magnétiques distincts entre les nanoparticules et les poudres. Le premier révèle la présence d'interactions magnétiques entre nanoparticules tandis que dans le second cas, la présence d'interactions grains-grains ou grains-joints de grains est détectée. De plus, l'existence du phénomène d'irréversibilité est mise en évidence pour les différentes mesures effectuées.

Dans le cas des nanoparticules, un examen approfondi des courbes $M_{ZFC}(T)$ et $M_{FC}(T)$ montrent une augmentation de l'aimantation jusqu'à une certaine température dite température de blocage (T_B), puis une diminution prononcée. Au dessus de T_B , les deux courbes coïncident. Une exception est cependant relevée, elle concerne les nanoparticules enrobées dans la silice où la phase d'augmentation de la courbe $M_{FC}(T)$ n'est pas observée. De plus, pour les particules élaborées par la méthode sol-gel et pour un champ magnétique appliqué de 1mT, l'intersection des courbes $M_{ZFC}(T)$ et $M_{FC}(T)$ s'effectue pour une température $T \approx 60K$.

Le pic des courbes $M_{FC}(T)$, $M_{ZFC}(T)$ est moins large dans les particules lyophilisées que dans les particules élaborées par la méthode sol-gel (la largeur du pic renseigne sur la distribution des tailles de grains). Aussi différentes tailles de grains peuvent induire différentes températures de blocage [1,2]. Par conséquent, la lecture des courbes montre que contrairement aux particules lyophilisées, la taille des grains est plus distribuée dans les nanoparticules sol-gel. En outre, la température de blocage augmente avec l'augmentation de la taille des grains (cas des nanoparticules sol-gel et lyophilisées) et diminue avec le champ appliqué. Le tableau VI-1 recense les différentes températures de blocage obtenues à 1mT et 10mT pour les différentes nanoparticules.

Nanoparticule	Sol-gel	Lyophilisées	Enrobées dans la silice
Champ appliqué			
1mT	40K ± 2	30K ± 2	17K ± 2
10 mT	32.5K ± 2	25K ± 2	14K ± 2

Tableau VI-1: Température de blocage des différentes nanoparticules.

Dans le cas des poudres broyées, les courbes $M_{ZFC}(T)$ et $M_{FC}(T)$ mettent clairement en évidence l'existence du phénomène d'irréversibilité (comme pour les nanoparticules) ainsi

que la présence d'interactions magnétiques grains-grains ou grains-joints de grains. Les courbes ZFC présentent deux phases d'évolution distinctes: Une croissance franche jusqu'à T_B suivie d'une décroissance moins nette (lié aux limites du dispositif expérimental qui ne permet pas de réaliser des mesures pour des températures $T \geq 300K$). Une évolution similaire est observée pour les courbes $M_{FC}(T)$. Exception faite pour le cas de la poudre broyée $t=12h$, où l'augmentation en fonction de la température n'est pas aussi franche. A haute température, les deux courbes $M_{ZFC}(T)$ et $M_{FC}(T)$ commencent à coïncider.

Il est important de préciser que les mesures magnétiques FC et ZFC réalisées sur nos poudres demeurent incomplètes pour une meilleure exploitation et interprétation des résultats. Les limites du dispositif expérimental ne permettant pas l'exploration pour des températures au-delà de l'ambiante justifient ces insuffisances. A cet effet, nous avons entrepris la réalisation d'autres mesures pour une gamme de température variant de $0^\circ C$ à $400^\circ C$. Les différents résultats sont exposés dans le paragraphe suivant.

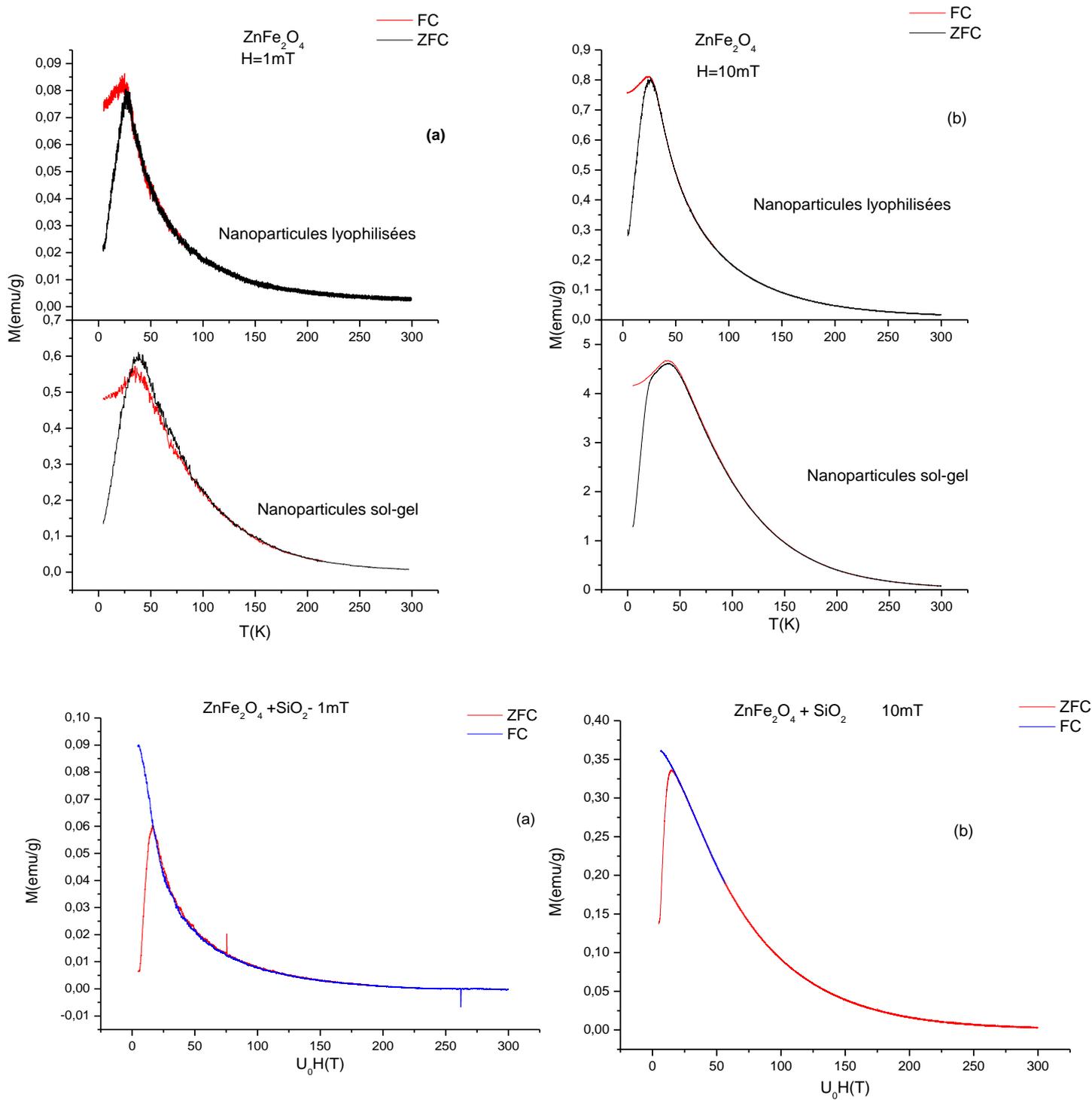


Figure VI-1 : Mesures $M_{\text{ZFC}}(T)$ et $M_{\text{FC}}(T)$ des différentes nanoparticules. (a) 1mT. (b) 10mT.

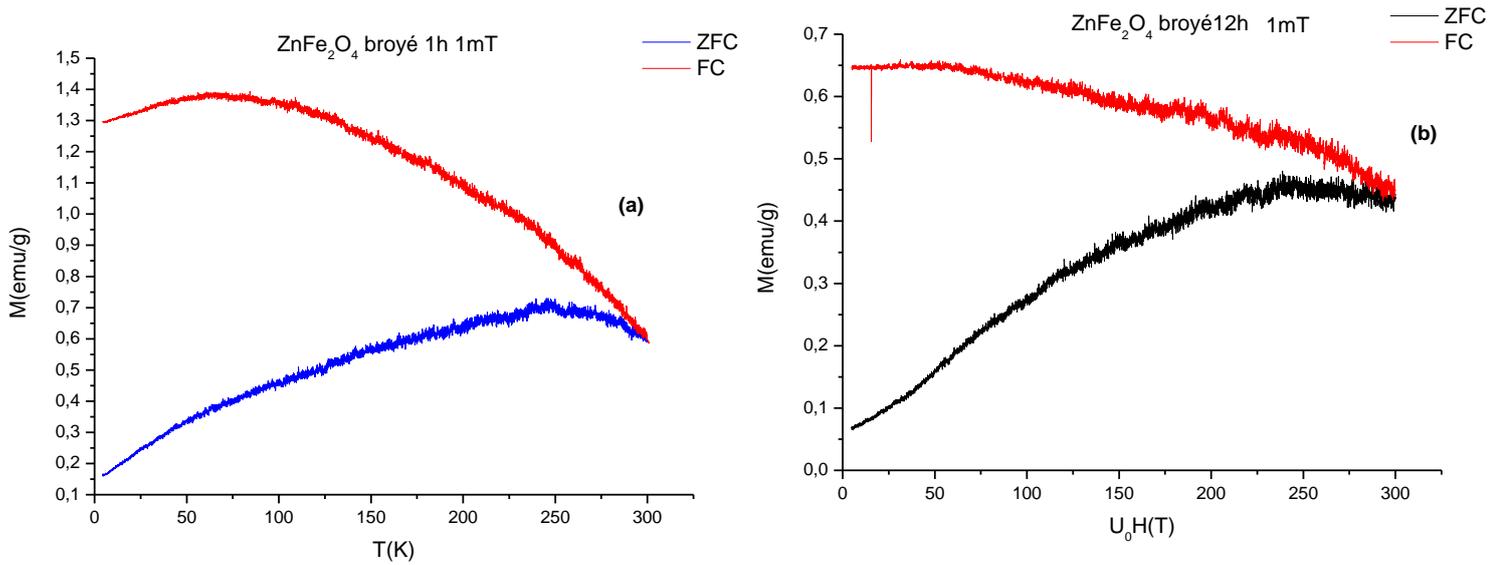


Figure VI-2: Mesures $M_{\text{ZFC}}(T)$ et $M_{\text{FC}}(T)$ des poudres broyées. (a) 1h. (b) 12h.

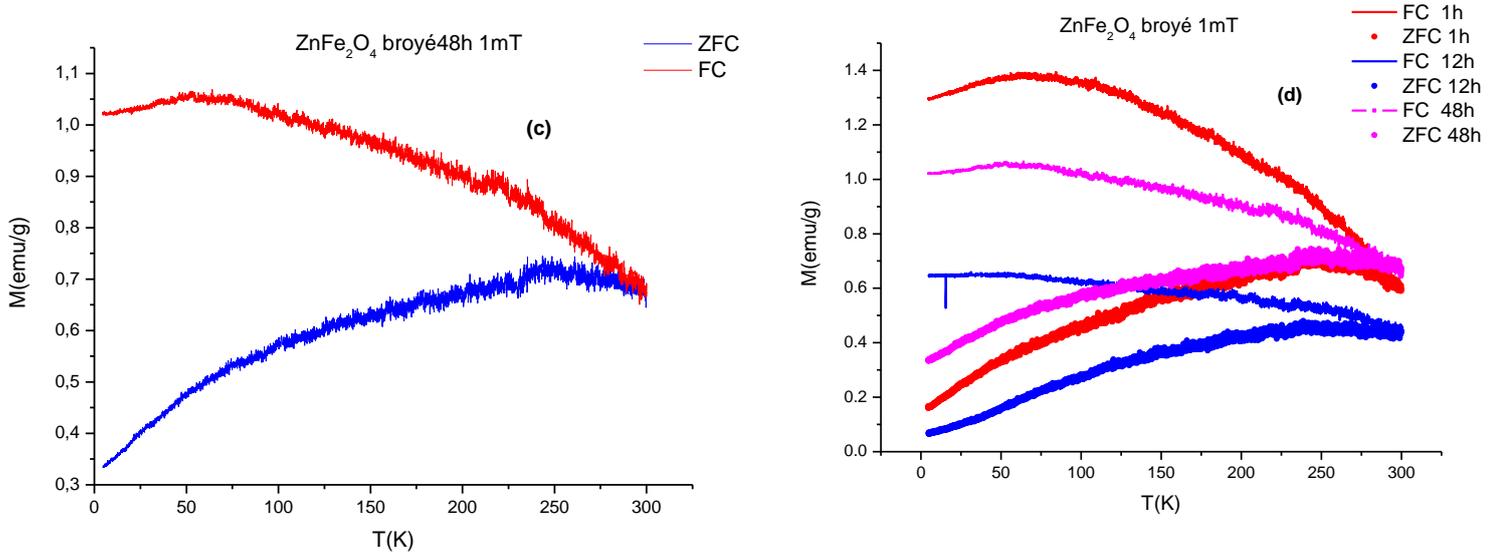


Figure VI-3 : Mesures $M_{\text{ZFC}}(T)$ et $M_{\text{FC}}(T)$ des poudres broyées. (c) 48h., (d) 1h, 12h, 48h.

VI-3-2: Mesures magnétiques à hautes températures.

Les mesures ont été effectuées sur les poudres ($t=1\text{h}$, 12h , 48h) et comportent deux modes opératoires différents. Le premier consiste à maintenir l'échantillon à 400°C puis à mesurer l'aimantation en diminuant la température jusqu'à 0°C . Dans le second, on refroidit

l'échantillon jusqu'à 0°C et l'aimantation est relevée en faisant croître la température jusqu'à 400°C. L'ensemble des résultats est illustré dans les figures VI-4 et VI-5.

La variation de l'aimantation en fonction de la température pour les trois échantillons montre une diminution semblable de l'aimantation. A basse température l'aimantation relevée est approximativement de 13Am²/kg, 23Am²/kg, 25Am²/kg pour des poudres broyées respectivement à t=1h, 12h, 48h (figure VI-4).

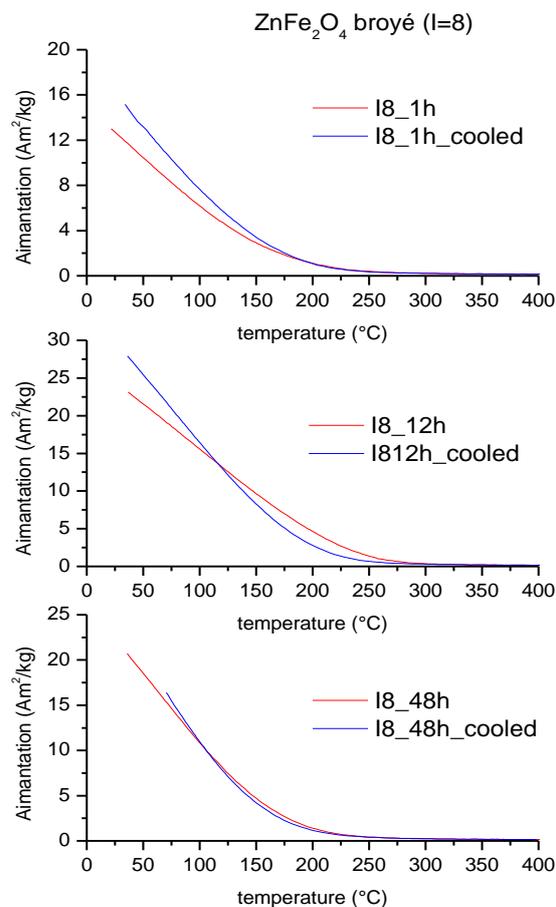


Figure VI-4 Variation de l'aimantation en fonction de la température.

Contrairement aux poudres broyées t=1h, 12h où l'irréversibilité des mesures est assez visible et franche, l'échantillon broyé t=48h présente un comportement différent où les deux courbes semblent presque se confondre. En effet pour le cas de cette poudre, les deux courbes d'aimantation obtenues avec refroidissement ou sans refroidissement sont presque similaires

et présentent la même allure. Le phénomène d'irréversibilité des mesures est alors moins prononcé dans ce cas.

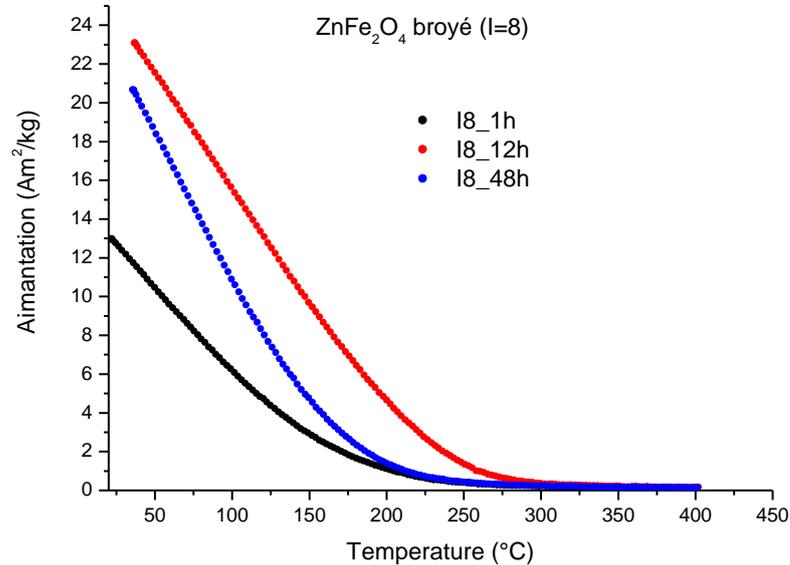


Figure VI-5 : Mesures d'aimantation à hautes températures.

VI-3-3: Discussion des résultats (FC, ZFC, mesures magnétiques hautes températures).

Les courbes $M_{ZFC}(T)$ - $M_{FC}(T)$ révèlent une irréversibilité à basse température pour les nanoparticules et pouvant s'étendre jusqu'aux hautes températures dans le cas des poudres broyées. Dans le cas des nanoparticules, cette irréversibilité est due à la présence de compétition d'interactions d'échange pouvant entraîner un désordre dans l'orientation des moments magnétiques. Ainsi, pendant le refroidissement, les moments magnétiques résultants des différentes interactions d'échange sont gelés dans des directions aléatoires et présentent alors un état dit "verre de spin". Ce résultat corrobore celui obtenu par les analyses de spectrométrie Mössbauer (un effet de surface a été détecté). Un certain nombre de travaux rendent bien compte de l'observation d'un comportement similaire concernant des particules de: (i) Fe₂O₃ [2, 3, 4]. (ii) Zn_xMn_{1-x}Fe₂O₄ [5]. (iii) NiFe₂O₄ [6, 7, 8]. (iv) ZnFe₂O₄ [9, 10, 11].

La courbe d'aimantation $M_{FC}(T)$ des nanoparticules sol-gel et lyophilisées présente un extremum signifiant alors la présence d'un comportement magnétique à la fois inhabituel et inattendu pour le cas des ferrites de zinc. Il est important de mentionner qu'une observation analogue a été rapportée dans la littérature [9, 12, 13, 14] mais son origine physique reste

obscur. Cependant, des tentatives d'interprétation ont été recensées à partir d'un certain nombre de travaux. Pour des particules de Fe_2O_3 , Testa *et al.* [15] ont suggéré que la présence d'un tel maximum est le résultat d'un effet combiné des moments magnétiques bloqués de chaque particule avec les interactions magnétiques entre ces particules. Rappelons aussi que la présence d'un maximum dans la courbe $M_{\text{FC}}(T)$ pour des nanoparticules de ZnFe_2O_4 (taille de grains de 2.8 et 3.7 nm) a été détectée dans les travaux de Hochepeid *et al.* [14]. Il a été attribué à la variation des interactions magnétiques résultant de la substitution du zinc (diamagnétique) par le cobalt (paramagnétique). Ce maximum diminue (disparaît) lorsque le taux de substitution augmente (maximale) [16].

Au dessous de la température de blocage et avec la diminution de la température, la courbe $M_{\text{FC}}(T)$ augmente approximativement selon la loi $f(1/T)$. Ce comportement est similaire à ceux observés par Makhlof *et al.* sur la ferritine [17] ainsi que Chantrell *et al.* sur des clusters de nanoparticules superparamagnétiques sans interactions (non-interacting superparamagnetic nanoparticle ensembles) [18]. Ces auteurs concluent qu'une telle évolution de l'aimantation ne peut-être engendrée uniquement que par l'existence d'interactions entre particules. En accord avec ces différentes observations, nous pouvons conclure que l'existence d'interactions dipôle-dipôle est mise en évidence pour nos nanoparticules sol-gel et lyophilisées. Ces interactions sont alors responsables de ce comportement inhabituel de la courbe $M_{\text{FC}}(T)$ observé au voisinage et en dessous de la température de blocage. La microscopie électronique en transmission confirme cette hypothèse car les différents clichés obtenus montrent que nos nanoparticules (sol-gel et lyophilisées) sont formées en amas en coalescence.

Dans le cas des nanoparticules enrobées dans une matrice de silice, la courbe $M_{\text{ZFC}}(T)$ augmente avec la température puis décroît. Au dessus de la température de blocage, les courbes $M_{\text{FC}}(T)$ et $M_{\text{ZFC}}(T)$ coïncident et le comportement inhabituel de la courbe $M_{\text{FC}}(T)$ n'est pas observé. Ceci dénote de l'inexistence ou alors de la faiblesse d'interactions magnétiques entre particules. Cette hypothèse se trouve confortée par les résultats obtenus par la microscopie électronique qui révèlent que les particules enrobées dans la silice sont des particules isolées. De plus, les températures de blocage enregistrées pour les nanoparticules enrobées dans une matrice de silice sont 17K (14K) pour un champ de 1mT (10mT), demeurent inférieures à celles correspondantes aux nanoparticules de ferrites de zinc. La même observation a été discutée sur les nanoparticules de maghémite Fe_2O_3 isolée enrobée

dans la silice [19]. Ceci conforte l'idée que les interactions magnétiques présentes dans les nanoparticules isolées sont très faibles (voir insignifiantes) par rapport aux interactions dans les nanoparticules sol-gel et lyophilisées.

A partir des courbes $M_{ZFC}(T)$ nous avons calculé la constante d'anisotropie des différentes nanoparticules à partir de l'expression:

$$KV = kT_B \text{Log} \left(\frac{\tau_m}{\tau_0} \right)$$

Où K est la constante d'anisotropie, V le volume de la particule, k la constante de Boltzmann, T_B représente le maximum de la courbe $M_{ZFC}(T)$, $\tau_m = 100\text{s}$ et $\tau_0 = 10^{-10}\text{s}$.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant:

Nanoparticules	Taille de grains (nm)	T_B (Température de blocage) (K)	$K \pm 0.3$ (erg/cm^3). 10^5
Sol-gel	3.6 ± 0.4	40 ± 2	3,2
Lyophilisées	2.3 ± 0.3	30 ± 2	9,4
Enrobées dans la silice	10 ± 1	22 ± 2	1

Tableau VI-2: Constante d'anisotropie des différentes nanoparticules.

On remarque une augmentation de la constante d'anisotropie lorsque la taille des grains diminue. Un résultat analogue a été rapporté dans la littérature concernant des nanoparticules de ZnFe_2O_4 [14] et de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [20]. De plus, l'ordre de grandeur des valeurs de constante d'anisotropie recensées est supérieur à celle déterminée dans le cas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ massif ($\approx 5.10^4 \text{erg/cm}^3$) [14]. Cette référence au composé massif et le grand écart dans l'ordre de grandeur des valeurs obtenues permet alors de conclure que dans le cas des nanoparticules, une forte contribution de l'anisotropie de surface est présente [21, 22].

Dans le cas des poudres broyées, les courbes mettent en évidence la présence d'irréversibilité et un comportement magnétique très différent de celui observé dans les nanoparticules. Les grandes valeurs des températures de blocage T_B (comparées à celles des

nanoparticules) dénotent de la présence d'interactions magnétiques très fortes entre grains ou grains-joints de grains. Ces valeurs sont répertoriées dans le tableau VI-3.

Durée de broyage (h)	T_B (K)
1	255 ± 5
12	301 ± 5
48	270 ± 5

Tableau VI-3: Températures de blocage des poudres broyées (t= 1h, 12h, 48h) ($T=15K$).

Les mesures magnétiques réalisées à haute température ont montré un comportement réversible des poudres broyées (excepté pour $T=48h$, la réversibilité est moins prononcée). Afin de déterminer les températures de Curie-Weiss (T_C) pour ces différentes poudres, nous avons représenté la variation de l'inversion de l'aimantation en fonction de la température. La figure VI-6 illustre cette évolution. De plus, nous nous sommes intéressés au profil de variation de la température de Curie en fonction de la taille des grains et du degré d'inversion. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau VI-4 et la température de Curie augmente avec l'augmentation du degré d'inversion δ (Figure VI-7). En effet, lorsque l'inversion cationique augmente, les interactions de super-échange des cations Fe^{3+} entre les deux sites sont favorisées. Ainsi, une augmentation de la température de transition est engendrée. Un comportement analogue est rapporté par Stewart *et al.* [23] sur $ZnFe_2O_4$ massif broyé à $t=1h$ et $t=10h$. De plus, les températures de Curie déduites par extrapolation de la courbe (figure VI-6) sont du même ordre de grandeur que celles décrites par la spectrométrie Mössbauer.

Durée de broyage (h)	Taille de grains (Å)	Degré d'inversion δ	T_C (°C)
1	76 ± 5	0.40 ± 0.03	140 ± 5
12	42 ± 5	0.58 ± 0.03	225 ± 5
48	51 ± 5	0.51 ± 0.03	165 ± 5

Tableau VI-4: Taille des grains, degré d'inversion et température de Curie des poudres broyées.

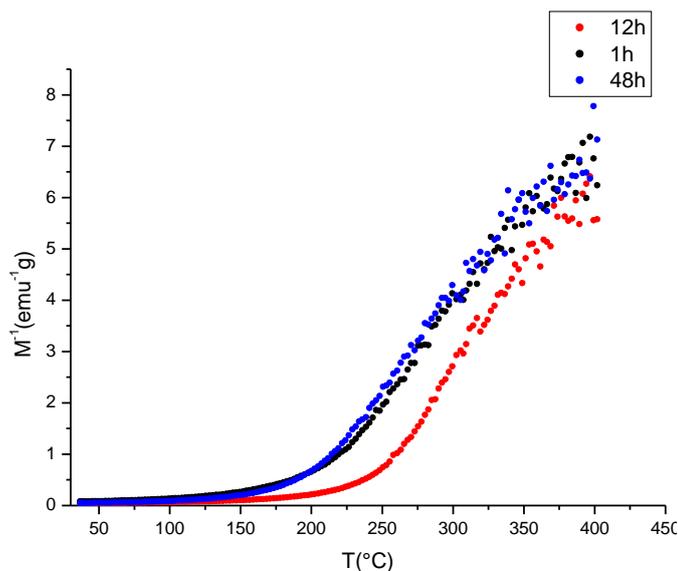


Figure VI-6: Variation de $1/M$ en fonction de la température.

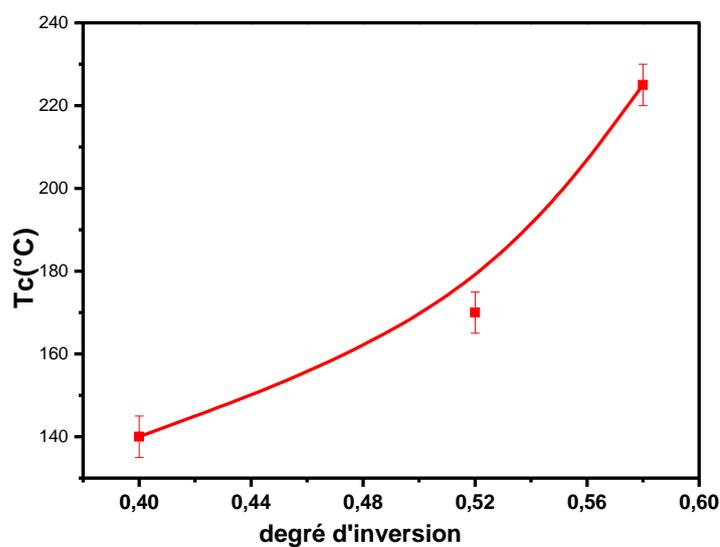


Figure VI-7: Variation de la température de Curie en fonction du degré d'inversion.

VI-4-1: Mesures de cycles d'hystérésis (Champ coercitif, aimantation rémanente et à saturation)

Les figures VI-8, VI-9, VI-10, VI-11, VI-12 illustrent les cycles d'hystérésis des différentes nanoparticules et poudres broyées. Ces cycles ont été réalisés dans la gamme de température (5K-300K) et de champ magnétique [-1.1T;1.1 T]. Un manque de saturation des différents cycles est observé en raison de la trop faible valeur du champ appliqué.

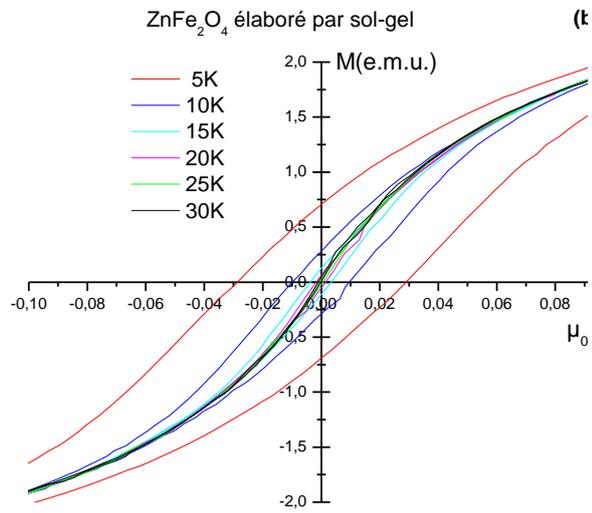
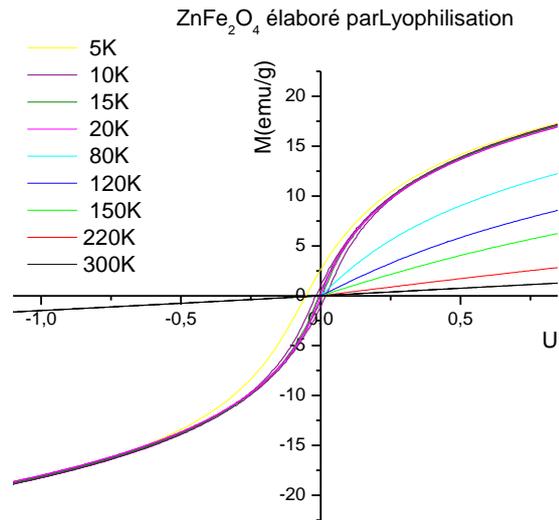


Figure VI-8: Cycles d'hystérésis des nanoparticules. (a) Lyophilisées. (b) Sol-gel.

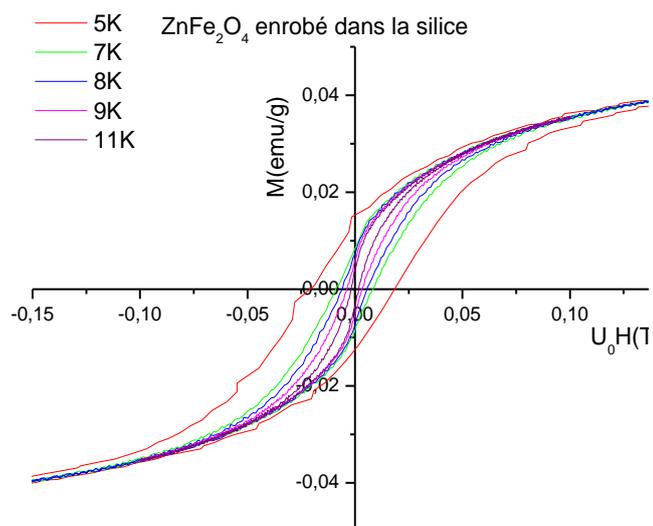


Figure VI- 9: Cycles d'hystérésis des nanoparticules enrobées dans la silice.

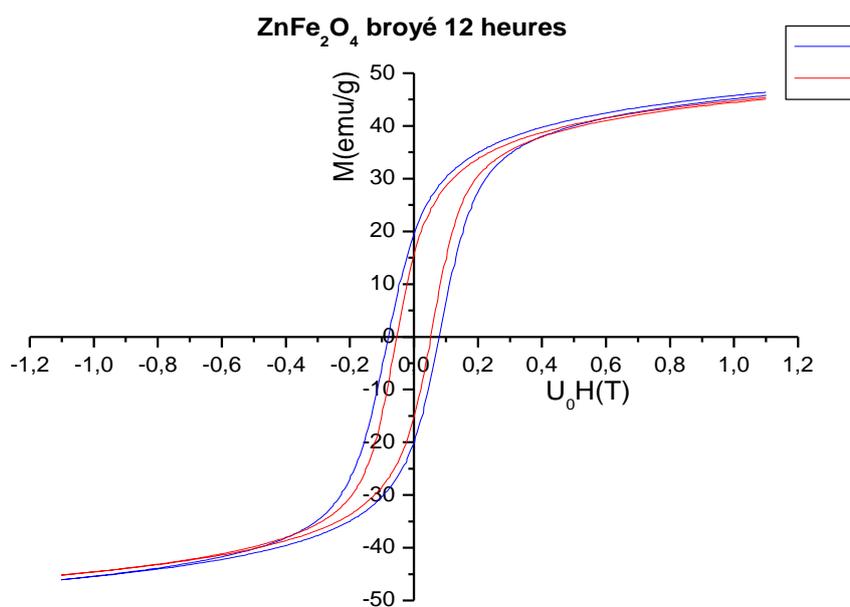


Figure VI- 10: Cycles d'hystérésis de la poudre broyée t=12h (T=15K et T=30K).

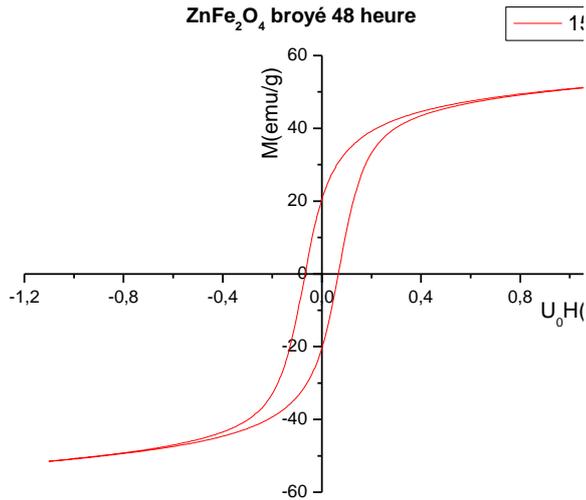


Figure VI-11: Cycle d'hystérésis de la poudre broyée $t=48h$, ($T=15K$).

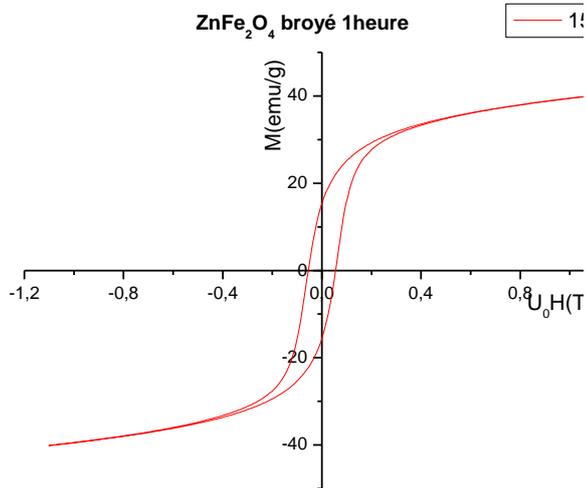


Figure VI-12: Cycle d'hystérésis de la poudre broyée $t=1h$, ($T=15K$).

VI-4-2: Analyse du champ coercitif, de l'aimantation rémanente et à saturation.

L'exploitation graphique de chaque cycle a permis d'extrapoler les valeurs des aimantations rémanentes (M_r) et à saturation (M_{sat}) et aussi de déterminer celles correspondantes au champ coercitif (H_c). Les évolutions de H_c et M_r en fonction de la température sont illustrées respectivement sur les figures VI-13 et VI-14. On remarque que le champ coercitif et l'aimantation rémanente diminuent (réduction du couplage magnétique) lorsque la température croît. De plus, la variation du champ coercitif en fonction de la taille des grains (données recueillies pour un cycle d'hystérésis réalisé pour une température

T=15K) est représentée sur la figure VI-15. Cette représentation sur un même graphique concerne à la fois les nanoparticules et les poudres broyées. L'écart des valeurs du champ coercitif résultant du graphe atteste d'une différence notable dans le comportement magnétique des nanoparticules et des poudres broyées de $ZnFe_2O_4$.

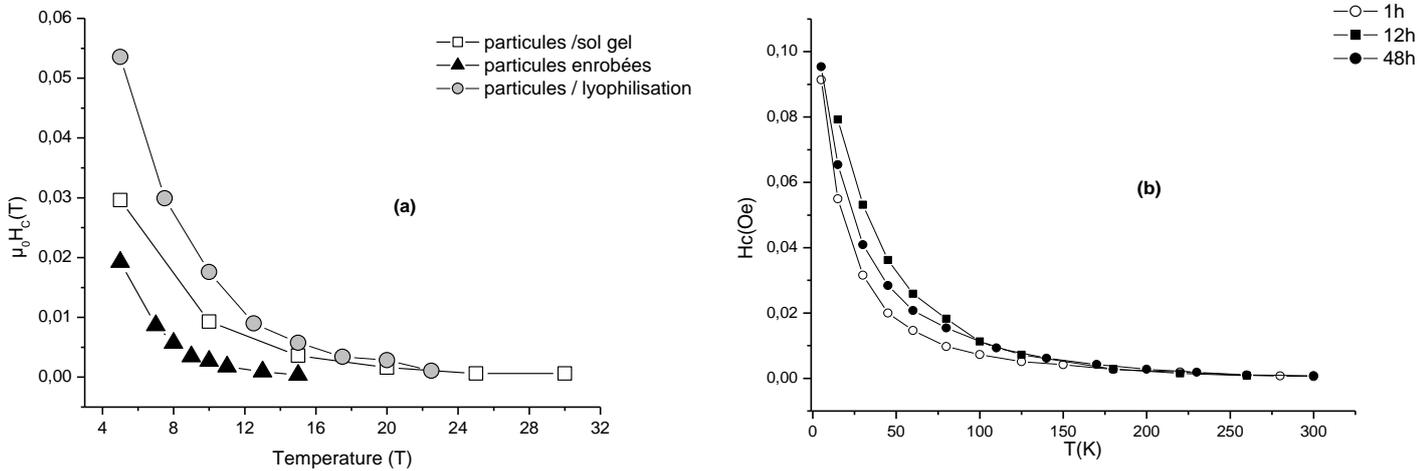


Figure VI-13: Champ coercitif en fonction de la température. **(a)** Différentes nanoparticules. **(b)** Poudres broyées.

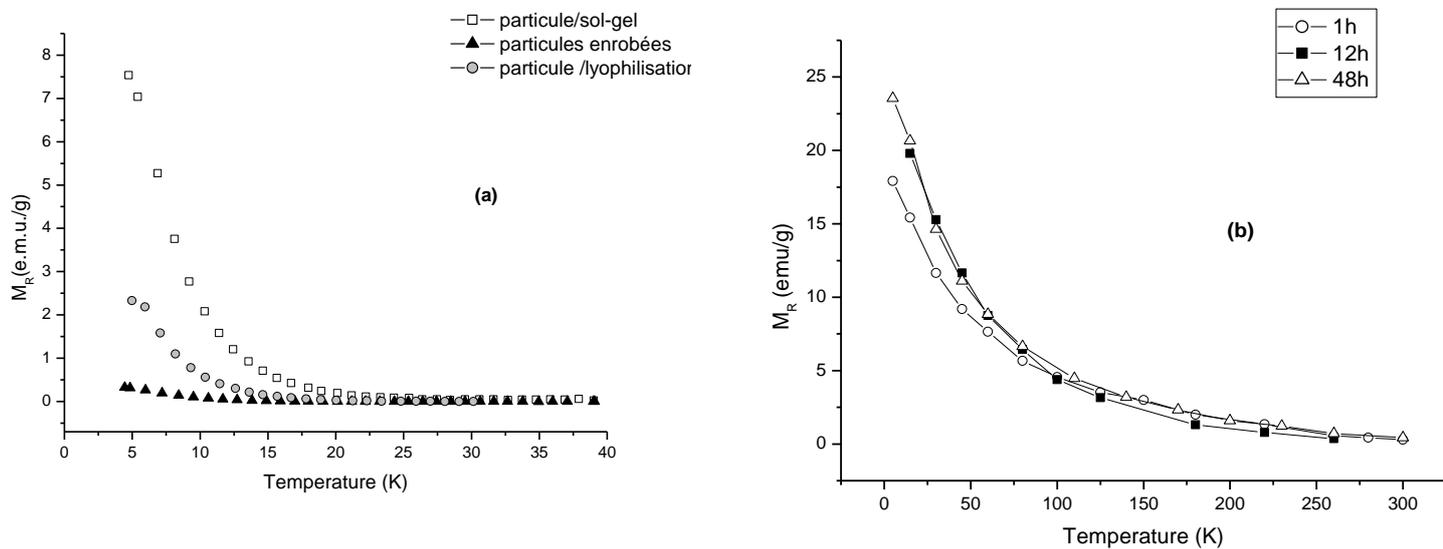


Figure VI-14: Variation de l'aimantation rémanente en fonction de la température. **(a)** Différentes nanoparticules. **(b)** Poudres broyées.

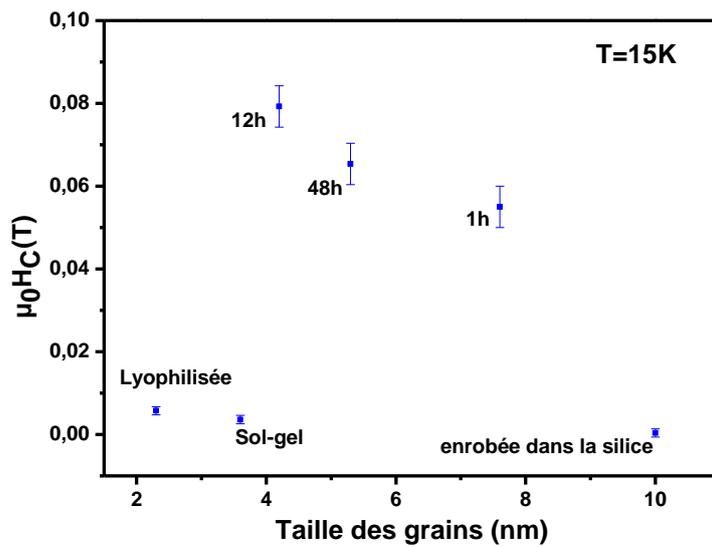


Figure VI-15: Champ coercitif des nanoparticules et poudres broyées ($T=15K$).

Le tableau VI-5 résume les valeurs numériques des champs coercitifs obtenus à $T=15K$ sur les nanoparticules et poudres broyées ($t=1h, 12h, 48h$). On remarque que les valeurs des champs coercitifs des poudres broyées sont plus importantes que celles des différentes nanoparticules. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par la spectrométrie Mössbauer où les interactions grains-grains et grains-joints de grains prédominent dans les poudres broyées, alors que dans le cas des nanoparticules, l'effet de surface est prépondérant.

Une lecture approfondie de la figure VI-15 montre que le champ coercitif est d'autant plus grand que la taille des grains est petite. Notons que, comme la coercivité, la rémanence M_r est avant tout sensible à la taille des nanograins. Une diminution de la taille des grains entraîne un effet de surface plus important d'où une augmentation du champ coercitif. Ce comportement est contraire à celui observé pour des particules de NiO [24] ou MnO [25]. Dans notre cas d'étude, et en accord avec nos conclusions signalées dans le chapitre précédent, la présence d'un canting entre les deux sous-réseaux perturbe le schéma habituel d'interactions magnétiques (structure colinéaire). Ainsi, la contribution de volume (ou intrinsèque au matériau) étant plus importante que celle liée à la non compensation des moments en surface.

Poudres broyées Durée de broyage (h)	Hc ± 0.005 (Oe)	Nanoparticules	Hc ± 0.001 (Oe)
1	0.055	Sol-gel	0,0036
12	0.078	Lyophilisées	0,0058
48	0.065	Enrobée dans la silice	3,5505E-4

Tableau VI-5: Valeurs numériques des champs coercitifs obtenues à partir d'un cycle d'hystérésis pour T=15K.

Pour chaque cycle d'hystérésis, nous avons déterminé l'aimantation à saturation M_{sat} correspondante en extrapolant la courbe $M(1/H)$ à $1/H=0$. Pour T= 5K, M_{sat} est de l'ordre de 42 emu/g (sol-gel), 19emu/g (lyophilisées) et 1.5emu/g (enrobées dans la silice). Ces valeurs sont comparables à celles obtenues dans la littérature [26,27]. Des études antérieures réalisées sur $ZnFe_2O_4$ massif élaboré par coprécipitation (taille de grains ≈ 96 nm) ont conduit à une estimation de $M_{sat}=13.5$ emu/g [28]. L'écart dans les valeurs de l'aimantation à saturation entre le composé massif et les nanoparticules peut-être liée à la présence d'une distribution cationique et/ou à l'augmentation d'un effet de surface dans les nanoparticules. Afin de donner un aperçu assez explicite sur l'influence des paramètres physiques dans les ferrites de zinc, nous avons jugé utile de dresser un « état de l'art » sur cette problématique. A cet effet, le tableau VI-6 résume les différentes aimantations à saturation obtenues sur les ferrites de zinc en tenant compte du degré d'inversion, de la température de blocage et de la méthode de synthèse [29].

Des études concernant des nanoparticules enrobées dans une matrice de silice recuites à 900°C puis séchées à 150, 110 et 25°C ont conduit à une estimation des valeurs de l'aimantation à saturation qui sont respectivement de l'ordre de 12.6, 8.6 et 4.7 emu/g [30]. Cette remarquable différence dans l'aimantation à saturation des trois échantillons est attribuée par les auteurs à la présence d'une distribution cationique associée à l'existence d'un effet de surface des nanoparticules.

Reference	Synthesis method	Size (nm)	δ (%)	Method of determination of the local structure	M_{sat} (emu g ⁻¹)
This work, [14]	Polyol method	6.6	25	In 6 T field—Mössbauer spectroscopy at 10 K	78.0 (5 K)
		14.8	18		53.9 (5 K)
[8]	Supercritical sol-gel + drying at 513 K	8.1	22	Rietveld refinement on x-ray diffraction	22 (5 K)
	Supercritical sol-gel + drying at 513 K + ball milling for 10 h	10.3	10.3	Rietveld refinement on x-ray diffraction	73 (10 K)
[33]	Hydrothermal in supercritical methanol	5–20	0	Mössbauer spectroscopy at RT	38 (4.2 K)
[34]	Hydrothermal in ammonia solution	300	≠0	Cationic inversion suspected	61.2 (80 K)
[17]	Ball milling	36	7	Rietveld refinement on neutron diffraction	20.7 (4.2 K)
	Ball milling + calcination at 773 K	50	16	Rietveld refinement on neutron diffraction)	40.3 (4.2 K)
[13]	Ball milling	11	36	In 6 T field—Mössbauer spectroscopy at 10 K	10 (300 K)
		14	24	In 6 T field—Mössbauer spectroscopy at 10 K	7.5 (300 K)
[21]	Ball milling	9	43	Rietveld refinement on neutron diffraction	58 (5 K)
[3, 15]	Co-precipitation at 373 K	5.5	≠0	EXAFS analysis at Zn K edge	35 (4.2 K)
	Co-precipitation at 373 K + calcination at 973 K	96.0	11	In 6 T field—Mössbauer spectroscopy at 10 K	Not given
[16]	Co-precipitation at 373 K	5.5	≠0	Cationic inversion suspected	46.9 (5 K)
		29	7	Rietveld refinement on neutron diffraction	26.4 (5 K)

Tableau VI-6: Résumé bibliographique liant l'aimantation à saturation, le degré d'inversion, la température de blocage et la méthode d'élaboration (source [29]).

La variation thermique de l'aimantation à saturation suit la loi de Bloch (figures VI-16 et VI-17) $M_s(T) = M_s(0) [1 - (T/T_0)^\alpha]$ où $M_s(0)$ est l'aimantation à saturation à $T=0\text{K}$. T_0 correspond à la température où l'aimantation à saturation est nulle, $T_0 = 334\text{K}$ (sol-gel) $T_0 = 320\text{K}$ (lyophilisées). α est l'exposant de Bloch et est similaire à celui du massif ($\alpha=1.5$) lorsque le cœur et la surface de la nanoparticule présentent une structure identique. Dans le cas contraire, il est utile de souligner que dans certaines nanoparticules, la nature du matériau de cœur, la nature du matériau de revêtement de surface ainsi que la taille de la nanoparticule peuvent contribuer à une valeur de α différente de 1.5 [31].

Dans notre étude et contrairement aux résultats de Hochepped *et al.* [14], l'aimantation à saturation diminue avec l'augmentation de la taille des grains (diminution de canting). La

valeur du canting, l'effet de surface qui en résulte ainsi que la nature des interactions magnétiques entre particules influencent fortement l'aimantation à saturation.

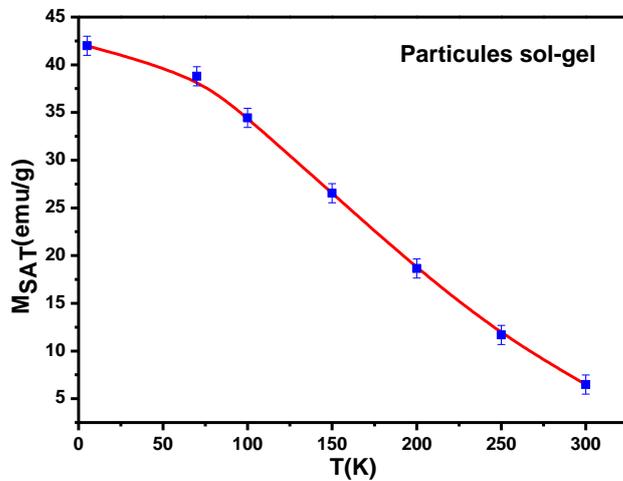


Figure VI-16: Variation de l'aimantation à saturation en fonction de la température pour les nanoparticules sol-gel.

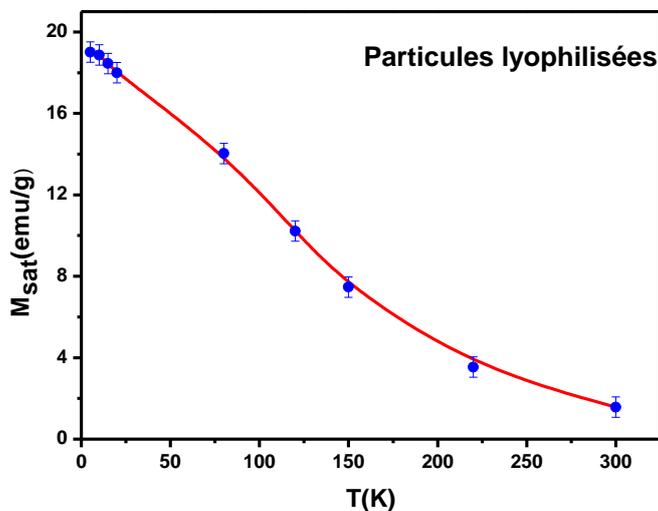


Figure VI-17: Variation de l'aimantation à saturation en fonction de la température pour les nanoparticules lyophilisées.

Dans le cas des poudres broyées, le manque de saturation observé dans la plupart des cycles est du, comme signalé précédemment, à la faible valeur du champ appliqué. Une autre origine de non saturation de nos cycles peut-être provoquée par la présence de fortes valeurs d'anisotropie comme décrit par Chinnasamy *et al.* en considérant des ferrites de cadmium

[32]. De plus, en référence aux travaux de Goya *et al.* [33,34], l'existence d'un canting de spin (structures non colinéaires) peut aussi engendrer une insaturation de cycles.

La figure VI-18 et le tableau VI-7 décrivent respectivement la superposition de cycles d'hystérésis mesurés ($T=15K$) sur les poudres broyées ($t=1h, 12h, 48h$) et les valeurs des aimantations à saturation correspondantes.

Durée de broyage (h)	M_{sat} (emu/g)
1	40 ± 1
12	51 ± 2
48	46 ± 1

Tableau VI-7: Valeurs des aimantations à saturation des poudres broyées ($T=15K$).

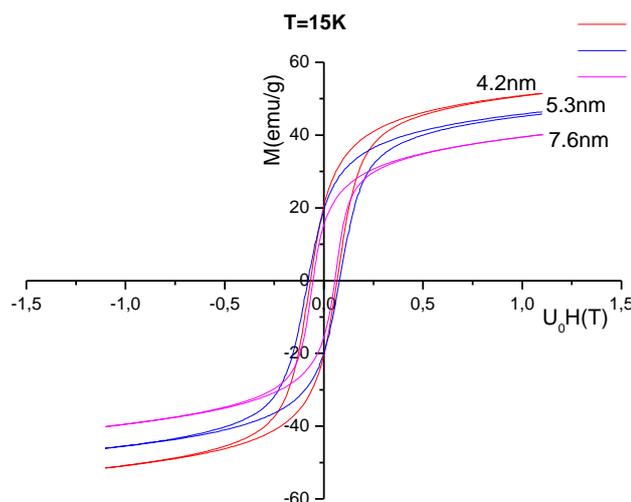


Figure VI-18: Superposition des cycles d'hystérésis pour des poudres broyées ($T=15K$).

Les figures VI-19 et VI-20 illustrent respectivement la variation de l'aimantation à saturation en fonction de la taille des grains et du degré d'inversion. On y décèle une décroissance (croissance) de cette aimantation lorsque la taille des grains (degré d'inversion) augmente en accord avec les résultats obtenus par Stewart *et al.* [23]. Il est bien établi que dans les ferrites de zinc, les cations Fe^{3+} se substituent aux cations Zn^{2+} dans le site tétraédrique lorsque le temps de broyage augmente. Cette redistribution cationique dans les sites A et B a pour effet l'augmentation de l'intégrale d'échange J_{AB} et par conséquent de

l'aimantation à saturation. En outre, cette augmentation conforte les résultats obtenus par la spectrométrie Mössbauer sous champ magnétique (l'augmentation du temps de broyage induit une augmentation des proportions des phases joints de grains). En effet, cette augmentation du pourcentage des proportions se traduit par la diminution des épaisseurs entre les grains, laquelle contribue à l'augmentation des interactions magnétiques entre grains et grains-joints de grains. Par conséquent, une augmentation de l'aimantation à saturation est alors provoquée.

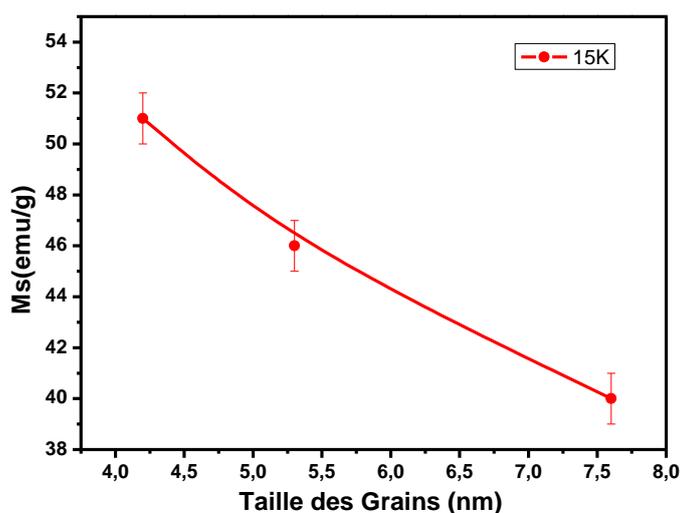


Figure VI-19: Variation de l'aimantation à saturation en fonction de la taille des grains (T=15K).

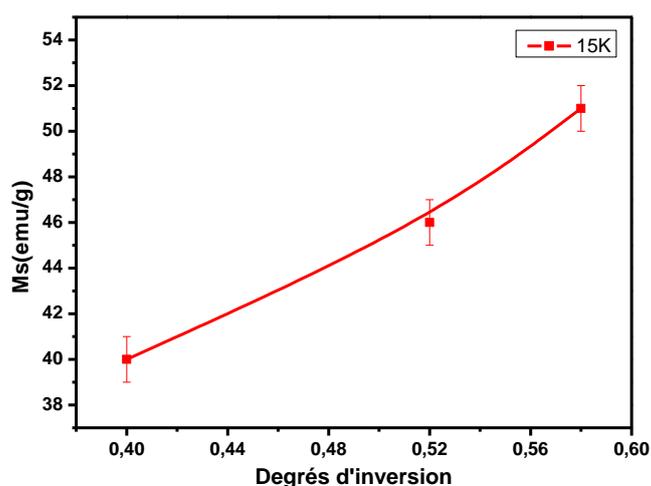


Figure VI-20 Variation de l'aimantation à saturation en fonction de degré d'inversion (T=15K).

VI-5: Conclusion.

A la lumière des résultats présentés dans ce chapitre, une différence notable dans le comportement magnétique des nanoparticules et poudres broyées apparaît. Dans le cas des nanoparticules, les mesures magnétiques ont montré l'existence d'un état de verre de spin dans les particules sol-gel et lyophilisées. Pour les nanoparticules enrobées dans la silice, la présence d'interactions magnétiques très faibles est signalée ce qui est synonyme de la formation de particules isolées en coalescence dans ces échantillons en accord avec les résultats de la microscopie électronique à transmission.

La courbe d'aimantation $M_{FC}(T)$ des nanoparticules sol-gel et lyophilisées présente un extremum au voisinage et en dessous de la température de blocage signifiant alors la présence d'un comportement magnétique à la fois inhabituel et inattendu. L'existence d'interactions dipôle-dipôle mise en évidence pour nos nanoparticules sol-gel et lyophilisées peut constituer la cause principale de ce comportement. La microscopie électronique en transmission a confirmé cette hypothèse car les différents clichés obtenus ont montré que nos nanoparticules obtenues par sol-gel et lyophilisation sont formées d'amas en coalescence.

Dans le cas des poudres broyées, les mesures $M_{ZFC}(T)-M_{FC}(T)$ ont montré que les interactions magnétiques sont au contraire très fortes. Le champ coercitif augmente avec la diminution de la taille des grains alors que l'aimantation à saturation et la température de Curie augmentent lorsque le degré d'inversion augmente. En outre, l'augmentation de l'aimantation à saturation avec la diminution de la taille des grains conforte les résultats obtenus par la spectrométrie Mössbauer sous champ magnétique. En effet, l'augmentation du temps de broyage induit une augmentation des proportions des phases « joints de grains » se traduisant par une diminution des épaisseurs entre les grains. Cette diminution engendre une augmentation d'interactions magnétiques responsable d'une aimantation à saturation plus importante.

Une étude comparative des valeurs de champ coercitif pour des nanoparticules et poudres révèle que ces valeurs sont plus importantes pour les poudres broyées contrairement aux nanoparticules. En complément des enseignements apportés par la spectrométrie Mössbauer où les interactions grains-grains et grains-joints de grains prédominent dans les poudres broyées, alors que dans le cas des nanoparticules, l'effet de surface est prépondérant.

Les mesures magnétiques, quand à elles confirment ce qui a été décrit précédemment et montre par l'intermédiaire de l'augmentation du champ coercitif une diminution de taille et un effet de surface plus important.

De plus, il devient maintenant évident que le temps de broyage, la taille des grains, l'inversion cationique ainsi que l'épaisseur et la structure des joints de grains influencent de façon considérable les propriétés magnétiques de ces nanostructures. Ainsi, il devient évident qu'une investigation approfondie de ces propriétés nécessite une méthodologie d'approche très rigoureuse au vu de la richesse et de la complexité de ces paramètres d'influence.

Bibliographie

- [1] C. Upadhyay, H. C. Verma, V. Sathe, A. V. Pimpale, *J. Magn. Magn. Mater.* 312, 271 (2007).
- [2] S. Morup, F. Bodker, P. V. Hendriksen, S. Linderoth, *Phys. Rev. B* 52, 287 (1995).
- [3] B. Martinez, X. Obrados, Li. Balcells, A. Rouanet, C. Moty, *Phys. Rev. B* 80, 181 (1998).
- [4] D. Fiorani, J. L. Dormann, R. Cherkaoui, E. Tronc, F. Lucari, F. D'Orazio, L. Spinu, M. Nogues, A. Garcia and A. M. Testa, *J. Magn. Magn. Mater.* 196-197, 143 (1999).
- [5] D. Zins, K. Nakatsuka, F. Gendron, M. Rivoire, *J. Magn. Magn. Mater.* 201, 84 (1999).
- [6] R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff, Jr, S. Fonner, *Phys. Rev. Lett.* 77, 394 (1996).
- [7] R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff, Jr, S. Fonner, *J. Appl. Phys.* 81, 5552, (1999).
- [8] R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. B* 59, 6321 (1999).
- [9] F. Grasset, N. Labhsetwar, D. Li, D. C. Park, N. Saito, H. Haneda, O. Cador, T. Roisnel, S. Mornet, E. Duguet, J. Portier, J. Etourneau, *Langmuir* 18, 8209 (2002).
- [10] M. A. Hakim, M. Manjurul Haque, M. Huq, P. Nordblad, *Physica B* 406, 48(2011)
- [11] T. Ishikawa, S. Ebisu, S. Nagata, *Physica B: Condens. Matter* 405, 1881(2010).
- [12] G. F. Goya, H. R. Rechenberg, M. Chen, W.B. Yelon, *J. Appl. Phys* 87, 8005 (2000).
- [13] J. A. Lopez Perez, M. A. Lopez Quintela, J. Mira, J. Rivas, S. W. Charles, *J. Phys. Chem. B* 101, 8045 (1997).
- [14] J. F. Hochepped, P. Bonville, M. P. Pileni, *J. Phys. Chem. B* 104, 905 (2000).
- [15] R. D. Zysler, D. Fiorani, A. M. Testa, *J. Magn. Magn. Mater.* 224, 5 (2001).
- [16] J. F. Hochepped, M. P. Pileni, *J. Appl. Phys.* 87, 2472 (2000).
- [17] S.A. Makhlof, F. T. Parker, A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. B* 55, 14717(1997).
- [18] S. W. Chantrell, N. Walmsley, J. Gore, M. Marylin, *Phys. Rev. B* 64, 24410(2000).
- [19] P. Prené, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, France (1995).
- [20] P. Prené, E. Tronc, J. P. Jolivet, J. Livage, R. Cherkaoui, M. Nogues, J. L. Dormann, *IEEE Trans. Magn.* 29, 2658 (1993).
- [21] S. Morup, F. Bodker, S. Linderoth, *Phys. Rev. Lett.* 72, 282 (1994).
- [22] F. Gazeau, J. C. Bacri, F. Gendron, R. Perzynski, Y. L. Raikher, V. Stepanov, E. Debois, *J. Magn. Magn. Mater.* 186, 175 (1998).

- [23] S. J. Stewart, I. A. Al-Omari, F. R. Sives, H. M. Widatallah, *Journal of Alloys and Compounds* 495, 506 (2010).
- [24] S. Sako, Y. Umemura, K. Ohshima, M. Sakai, S. Bandow, *J. Phys. Soc. Jpn.* 65, 280 (1995).
- [25] S.A. Makhlof, F.T. Parker, F.E. Spada, A.E. Berkowitz, *J. Appl. Phys.* 31, 5561 (1997).
- [26] T. M. Clark, B. Evans, *IEEE Trans. Magn.* 33, 3745 (1997).
- [27] M. Andres-Verges, M. Martinez, E. Matejevic, *J. Mat. Res.* 8, 2916 (1993).
- [28] M. H. Sousa, F. A. Tourinho, J. Depyrot, G. J. Da Silva, M. C. F. L. Lara, *J. Phys. Chem. B* 105, 1168 (2001).
- [29] S. Ammar, N. Jouini, F. Fiévet, Z. Beji, C. Marhic, L. Smiri, P. Moliné, M. Danot, J. M. Grenèche, *J. Phys. Condens. Matter* 18, 9055(2006).
- [30] Z.H. Zhou, J. M. Xue, H. S. O. Chan, J. Wang, *J. Appl. Phys.* 90, 4169 (2001).
- [31] D. Zhang, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, G. C. Hadjipanayis, *Phys. Rev. B* 58, 14170 (1998).
- [32] C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, R. Justin Joseyphus, K. Chattopadhyay, K. Shinoda, B.Jeyadevan, K.Tohji, K. Nakatsuka, J. M. Grenèche, *J. App. Phys.* 90, 527(2001).
- [33] G. F. Goya, H. R. Rechenberg, *J. Magn. Magn. Mater.* 203, 141(1999).
- [34] G. F. Goya, H. R. Rechenberg, *J. Magn, Magn, Mater.* 196, 191(1999).
- [35] B. Jeyadevan, K. Tohji, K. J. Nakatsuka, *J. Appl. Phys.* 76, 6325 (1994).

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et Perspectives

Dans ce travail de thèse de Doctorat, nous nous sommes intéressés aux investigations microstructurales et magnétiques des nanoparticules et poudres nanostructurées de ferrites de zinc (ZnFe_2O_4). Les nanoparticules qui nous ont été fournies ont été élaborées par différentes méthodes de synthèse (sol-gel, lyophilisation, enrobée dans une matrice de silice). Nous avons procédé à l'utilisation d'un broyage mécanique basse et haute énergie pour obtenir des poudres nanostructurées. Les nanoparticules se présentent sous forme d'amas en coalescence alors que les poudres broyées sont composées de grains nanométriques séparés par des joints de grains.

L'étude et les analyses des propriétés physico-chimiques ont nécessité l'utilisation de plusieurs techniques expérimentales complémentaires telles que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique en transmission, la spectrométrie Mössbauer hors et sous champ magnétique et les mesures magnétiques. Les confrontations et les comparaisons des résultats issus de ces différentes techniques ont permis d'apporter des éclairages substantiels sur les propriétés structurales et magnétiques de ces nanoparticules et poudres nanostructurées.

L'utilisation de trois modèles d'ajustement de spectres de diffraction de rayons X (Franklinite, Franklinite et Trévorite, avec inversion cationique) a permis de reproduire fidèlement les différents diffractogrammes. A cet effet, l'exploitation des résultats expérimentaux a permis une description microstructurale moyenne. Dans le cas des nanoparticules, la microstructure révèle l'existence d'une assemblée de particules s'agglomérant entre elles pour former des agrégats. Elles sont constituées de nanoparticules qui ont une taille de grain de l'ordre de quelques nanomètres. Dans le cas des poudres broyées, la microstructure peut-être décrite par une assemblée de grains nanocristallins (taille de grain de l'ordre de 4nm) de structure cubique orientés aléatoirement et soudés entre eux par des joints de grains de faible épaisseur. L'estimation du pourcentage des joints de grains par la diffraction des rayons X reste difficile. La microscopie électronique à transmission a fourni des informations sur la morphologie des nanoparticules et des grains ainsi que leur taille confirmant ainsi les résultats obtenus par la diffraction des rayons X.

L'existence d'une inversion cationique dans les nanoparticules et poudres broyées a été mise en évidence par la spectrométrie Mössbauer hors champ magnétique. Elle a permis

également de visualiser le caractère magnétique de ces ferrites à l'échelle nanométrique. La spectrométrie Mössbauer sous champ magnétique a précisé l'état ferrimagnétique de ces poudres. De plus, elle a permis d'estimer les différentes proportions correspondantes aux différentes contributions (sites tétraédriques, sites octaédriques et joints de grains) et de mettre en évidence l'existence d'une zone désordonnée appelée joints de grains (non observable par la diffraction des rayons X). De plus, elle a montré l'existence d'un effet de surface dans les différentes nanoparticules. Aussi, la distribution des différents moments magnétiques à l'intérieur des grains et des joints de grains a également été estimée.

Les mesures magnétiques ont constitué un complément d'investigation assez significatif des propriétés magnétiques. Les courbes $M_{ZFC}(T)$ - $M_{FC}(T)$ ont permis une estimation des différentes températures de blocage pour les nanoparticules et différentes poudres broyées. En outre, elles révèlent une irréversibilité à basse température pour les nanoparticules et pouvant s'étendre jusqu'aux hautes températures dans le cas des poudres broyées. Dans le cas des nanoparticules, cette irréversibilité est due à la présence de compétition d'interactions d'échange entre les nanoparticules pouvant entraîner un désordre dans l'orientation des moments magnétiques. Les cycles d'hystérésis obtenus sont insaturés à cause de la faible valeur du champ magnétique appliqué et la présence d'une large anisotropie dans les poudres broyées. Néanmoins, ils permettent d'accéder aux mesures des différentes aimantations à saturation, aimantations rémanentes et champs coercitifs. Les comportements magnétiques des nanoparticules synthétisées par les méthodes de chimie douce et des poudres élaborées par broyage magnétique sont différents. Ainsi, pour les poudres broyées, il est maintenant établi que le temps de broyage, la taille des grains, l'inversion cationique ainsi que l'épaisseur et la structure des joints de grains influencent fortement leurs propriétés magnétiques. Dans les nanoparticules (particulièrement sol-gel et lyophilisées), un état verre de spin est détecté. L'inexistence d'interactions magnétiques (ou intensités d'interactions très faibles) dans les nanoparticules enrobées dans une matrice de silice est également mis en évidence.

A la lumière des différents résultats obtenus lors des investigations microstructurales et magnétiques des nanoparticules et poudres nanostructurées de ferrites de zinc ($ZnFe_2O_4$), plusieurs pistes de réflexion et d'études sont à envisager.

Poursuivre une étude similaire sur une ferrite inverse MFe_2O_4 ($M=Ni, Co$) afin d'établir une comparaison entre les comportements structuraux et magnétiques des spinelles directs et inverses.

Des mesures EXAFS (Extended-X-Ray-Absorption Fine Structure) ou par dichroïsme circulaire nous permettront de réaliser une étude plus fine de la structure et ainsi rendre possible l'estimation du degré d'inversion afin de le comparer à celui déterminé par les techniques expérimentales utilisées précédemment.

Une approche numérique de type Monte-Carlo (recuit simulé) basée sur un potentiel de type «Embedded Atom Method» est envisageable. Elle permettra de décrire une structure granulaire la plus proche de nos modèles afin de déterminer la configuration structurale à l'interface et aussi le rôle imparti aux joints de grains.

Glossaire

DRX : Diffraction des Rayons X.

M.E.T : Microscopie Electronique en Transmission.

Z.F.C : Zero Field Coold.

F.C : Field Coold.

V.S.M: Vibrating Sample Magnetometer.

MAUD: Materials Analysing Using Diffraction.

T_B : Température de Blocage.

M_s: Aimantation à Saturation.

H_c: Champ Coercitif.

M_r: Aimantation Rémanente.

T_N : Température de Néel.

T_C : Température de Curie.

DI : Déplacement Isomérique.

QS : Séparation Quadripolaire.

B_{hyp} : Champ Hyperfin.

B_{eff} : Champ Effectif.

<θ> : Angle de Canting.

δ: Degré d'inversion.

EXAFS : Extended-X-Ray-Absorption Fine Structure.

ZnFe₂O₄ : Ferrites de Zinc.

2ε : Ecart quadripolaire.

γ: Rayonnement Gamma.

Γ: Largeur de raie.

P(B_{eff}, θ) : Distribution du champ effectif corrélé à une distribution d'angle.

P(B_{Hyp}) : Distribution du champ Hyperfin.

a: Paramètre de maille.

k: Constante de Boltzmann.

K : Constante d'anisotropie.

Résumé

Ce travail est consacré à l'étude des propriétés structurales et magnétiques des nanoparticules et nanostructures de ferrites de zinc (ZnFe_2O_4). Les nanoparticules sont élaborées par différentes méthodes chimiques de synthèse (sol-gel, lyophilisation, enrobées dans une matrice de silice) alors que les poudres nanostructurées sont obtenues par broyage mécanique à haute énergie.

L'analyse structurale par la diffraction des rayons X a permis de décrire la nature structurale et microstructurale des ces nanoparticules et nanostructures. De plus, leurs tailles de grains correspondantes (de l'ordre de 4nm) ont été estimées. L'utilisation de la microscopie électronique en transmission a apporté beaucoup d'éclairages sur la morphologie des grains constituant les différents échantillons.

La spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe a révélé l'existence d'une inversion cationique et a montré que les nanoparticules et les poudres nanostructurées sont magnétiques à 40K et 300K respectivement. La spectrométrie Mössbauer sous champ magnétique a montré que les ferrites de zinc à l'échelle nanométrique sont ferrimagnétiques contrairement au massif qui présente un ordre antiferromagnétique. En outre, une estimation des différentes proportions de chaque site (site tétraédrique, site octaédrique, joints de grains) est établie. De même, l'existence d'un canting de spin inhomogène a été mise en évidence.

Les mesures magnétiques confirment les résultats obtenus par spectrométrie Mössbauer. Ces mesures montrent que les propriétés magnétiques sont : (i) régis par la présence d'un effet de surface dans le cas des nanoparticules. (ii) Fortement dépendantes des interactions d'échange grains-grains ou grains-joint de grains dans les poudres nanostructurées.

Mots clés : Nanoparticules, Nanostructures, Broyage mécanique, Effet de surface, Ferrite de zinc, Diffraction de rayons X, Microscopie électronique en transmission, Spectrométrie Mössbauer, Spin canting, Mesures Magnétiques.

Abstract

This work is devoted to the study of the structural and magnetic properties of nanoparticles and nanostructured zinc ferrites (ZnFe_2O_4). Nanoparticles are elaborated with different chemical synthesis methods (sol-gel, lyophilization, embedded in matrix of silica) while nanostructured powders are obtained by high energy.

The structural analysis by X-ray Diffraction allows us to characterize both structural and microstructural nature of these nanoparticles and powders. In addition, the particle grain size has been estimated ($\approx 4\text{nm}$). The use of Transmission Electronic Microscopy gives more informations on the morphology of different samples.

^{57}Fe Mössbauer spectrometry reveals the existence of cationic inversion and shows that nanoparticles and nanostructured powders are magnetic at 40K and 300K respectively. Mössbauer spectrometry under external magnetic field reveals the presence of ferrimagnetic order for nanoscale zinc ferrite in contrast with the bulk which behaves as an antiferromagnetic. Mössbauer spectra under external magnetic field of 8T applied parallel to the gamma rays direction and recorded for all samples depict ferrimagnetic ordering. Also, the relative proportions (%) of different sites (tetrahedral, octahedral and grains boundaries) have been estimated and the existence of spin canting in nanoparticles and nanostructured powders has been evidenced.

Magnetic measurements are consistent with the obtained results using Mössbauer spectrometry. These measurements show that the magnetic properties are: (i) governed by the presence of surface effect in the case of nanoparticles. (ii) Highly dependent of magnetic exchange interactions occurring between grain-grain or grain-grain boundaries in nanostructured powders.

Key words: Nanoparticles, Nanostructured Powders, Mechanical Grinding, Surface Effect, Zinc Ferrite, X-ray Diffraction, Transmission Electronic Microscopy, Mössbauer Spectrometry, Spin canting, Magnetic Measurements.