



**HAL**  
open science

# Synthèse, caractérisation et étude des propriétés magnétiques et diélectriques de nanocomposites Polyaniline/hexaferrite pour l'absorption des micro-ondes

Tayssir Ben Ghzaiel

► **To cite this version:**

Tayssir Ben Ghzaiel. Synthèse, caractérisation et étude des propriétés magnétiques et diélectriques de nanocomposites Polyaniline/hexaferrite pour l'absorption des micro-ondes. Autre. Université Paris Saclay (COMUE); Université de Tunis. Faculté des sciences de Tunis, 2017. Français. NNT : 2017SACLN003 . tel-02442025v2

**HAL Id: tel-02442025**

**<https://theses.hal.science/tel-02442025v2>**

Submitted on 17 Jan 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE DE DOCTORAT  
DE  
L'UNIVERSITÉ DE TUNIS EL MANAR  
PRÉPARÉE À  
LA FACULTÉ DES SCIENCES MATHÉMATIQUES, PHYSIQUES ET  
NATURELLES DE TUNIS  
ET DE  
L'UNIVERSITÉ PARIS-SACLAY  
PRÉPARÉE À  
L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE CACHAN

ÉCOLE DOCTORALE  
Mathématiques, Informatique, Sciences et Technologies de la Matière

ÉCOLE DOCTORALE N°575  
Physique et Ingénierie : Électrons, Photons, Sciences du Vivant

Spécialité de doctorat : Chimie  
Spécialité de doctorat : Génie électrique

Par

**Tayssir BEN GHZAIEL**

*Synthèse, Caractérisation et Étude des Propriétés Magnétiques et Diélectriques de Nanocomposites Polyaniline/Hexaferrite pour l'Absorption des Micro-ondes*

Thèse présentée et soutenue à Tunis, le 06 Janvier 2017:

**Composition du Jury :**

Pr. Faouzi SEDIRI	Université de Tunis El Manar	Président
Pr. Olivier ISNARD	Université Joseph Fourier- Grenoble Alpes	Rapporteur
Pr. Ferid MOKHTAR	Centre Nationale de Recherches en Sciences des Matériaux	Rapporteur
Pr. Philippe TALBOT	Université de Bretagne Occidentale	Examineur
Pr. Wadia DHAOUI	Université de Tunis El Manar	Directrice de thèse
Pr. Frédéric MAZALEYRAT	Université Paris-Saclay	Co-directeur de thèse

# Table des Matières

<b>Introduction Générale</b> .....	1
<b>Chapitre 1 : Étude bibliographique</b>	
I. Rappels d'électromagnétisme .....	8
I. 1. Historique .....	8
I. 2. La compatibilité électromagnétique : CEM .....	9
I. 3. Les sources d'interférences électromagnétiques .....	10
I. 4. Le blindage électromagnétique .....	10
I. 5. L'électromagnétisme des matériaux composites.....	12
II. Propriétés électromagnétiques du milieu .....	14
II. 1. Les équations électromagnétiques fondamentales de Maxwell .....	14
II. 2. Les propriétés magnétiques statiques .....	15
II. 2. 1. Différents types de comportements magnétiques.....	16
II. 2. 2. Domaines de Weiss et parois de Bloch .....	18
II. 2. 3. Grandeurs magnétiques expérimentales.....	19
II. 3. Les propriétés magnétiques dynamiques.....	22
II. 3. 1. Perméabilité relative.....	22
II. 3. 2. Perméabilité initiale.....	22
II. 3. 3. Perméabilité initiale complexe .....	22
II. 4. Les propriétés des milieux diélectriques .....	24
II. 4. 1. Permittivité diélectrique .....	24
II. 4. 2. Permittivité complexe et conductivité complexe .....	24
II. 4. 3. Mécanismes de polarisation .....	25
II. 4. 4. Relaxation diélectrique.....	26
III. Les polymères conducteurs .....	27
III. 1. Généralités sur les polymères conducteurs .....	27
III. 2. Classification des polymères conducteurs.....	27
III. 3. Structure électronique des polymères conducteurs .....	29
III. 4. Dopage des polymères conducteurs .....	31
III. 5. Porteurs de charges.....	32



IV. La Polyaniline .....	32
IV. 1. Présentation .....	32
IV. 2. Dopage de la Polyaniline.....	34
IV. 3. Synthèse de la Polyaniline.....	36
IV. 4. Application de la Polyaniline .....	38
V. Les ferrites.....	39
V. 1. Généralités.....	39
V. 1. 1. Les ferrites spinelles ( $XFe_2O_4$ ; X : métal bivalent = Co, Ni, Zn ... ) .....	39
V. 1. 2. Les ferrites grenats ( $X_3Fe_5O_{12}$ ; X = terre rare ou yttrium).....	39
V. 1. 3. Les ferrites hexagonaux .....	39
V. 2. Propriétés des hexaferrites .....	40
V. 2. 1. Composition chimique .....	40
V. 2. 2. Propriétés structurales de l'hexaferrite de baryum.....	41
V. 3. Propriétés magnétiques .....	43
V. 3. 1. Le moment magnétique.....	43
V. 3. 2. L'anisotropie magnétocristalline.....	45
V. 3. 3. Substitution de l'hexaferrite de baryum .....	47
V. 4. Les différentes méthodes de synthèse de l'hexaferrite de baryum.....	47
V. 4. 1. Voie solide.....	47
V. 4. 2. Voie humide .....	48
<b>Références Bibliographiques.....</b>	<b>52</b>

## Chapitre 2 : Techniques de caractérisation

I. Diffraction des rayons X (DRX) .....	61
I. 1. Principe.....	61
I. 2. Traitement des analyses DRX .....	63
II. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) .....	64
III. Microscopie Électronique à Balayage et microanalyse EDX .....	66
IV. Analyse Thermogravimétrique.....	67
V. Magnétométrie à Échantillon Vibrant (VSM).....	69
VI. Mesure de la Résistivité Électrique .....	71



VII. Mesure de la permittivité et de la perméabilité complexes en hyperfréquence .....	72
VII. 1. Principe de mesure .....	73
VII. 2. L'impédance caractéristique $Z_c$ .....	74
VII. 3. Les incertitudes de mesures.....	75
VII. 3. 1. L'analyse différentielle des algorithmes des modes transmission/réflexion .....	76
VII. 3. 2. Effet des lames d'air.....	76
VII. 3. 3. Effet de l'emplacement de l'échantillon .....	78
VII. 3. 4. Les incertitudes de mesure des paramètres S .....	79
VII. 4. Dispositif de mesure.....	80
VIII. Conclusion .....	81
<b>Références Bibliographiques</b> .....	81

### Chapitre 3 : Hexaferrite de baryum : synthèse, caractérisations et substitutions

I. Élaboration et caractérisation de l'hexaferrite de baryum $BaFe_{12}O_{19}$ .....	84
I. 1. Synthèse hydrothermale de l'hexaferrite de baryum.....	84
I. 2. Caractérisations structurales et morphologiques.....	85
I. 2. 1. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	85
I. 2. 2. Synthèse de l'hexaferrite de baryum par voie hydrothermale dynamique .....	91
I. 2. 3. Affinement des structures des poudres de $BaFe_{12}O_{19}$ .....	94
I. 2. 4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge .....	98
I. 2. 5. Caractérisation par microscopie électronique à balayage .....	99
I. 3. Mesures magnétiques .....	102
II. Élaboration des hexaferrites de baryum substitués $BaMeFe_{11}O_{19}$ (avec <i>Me</i> : un métal)... 105	
II. 1. Synthèse des hexaferrites de baryum substitués .....	105
II. 2. Substitution du Fer par des ions bivalents.....	106
II. 2. 1. Propriétés structurales : Diffraction des rayons X .....	106
II. 2. 2. Propriétés magnétiques .....	109
II. 3. Substitution du Fer par des ions trivalents .....	111
II. 3. 1. Propriétés structurales et microstructurale des particules élaborées .....	111
II. 3. 2. Propriétés magnétiques .....	115
III. Conclusion.....	119
<b>Références Bibliographiques</b> .....	119



## Chapitre 4 : Mise en œuvre des composites hybrides Polyaniline/hexaferrites de baryum

I. Effet du taux de charges de ferrite sur le comportement des composites Pani/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> .	125
I. 1. Élaboration des composites par polymérisation <i>in-situ</i> en milieu acide .....	125
I. 2. Propriétés structurales .....	126
I. 3. Propriétés thermiques .....	129
I. 4. Propriétés magnétiques statiques.....	130
I. 5. Conductivité électrique.....	136
II. Effet du procédé de polymérisation de l'aniline lors de la mise en œuvre des composites	137
II. 1. Élaboration des composites Pani/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> .....	137
II. 2. Caractérisation des propriétés physico-chimiques .....	139
II. 2. 1. Diffraction des rayons X .....	139
II. 2. 2. Spectroscopie Infrarouge.....	141
II. 2. 3. Microscopie électronique à balayage .....	143
II. 2. 4. Propriétés thermiques .....	145
II. 3. Comportement magnétique et électrique.....	147
III. 3. 1. Comportement magnétique .....	147
III. 3. 2. Comportement électrique .....	151
III. Influence de la nature du dopant sur les propriétés physico-chimiques, magnétiques et électriques des composites.....	153
III. 1. Dopage de la Polyaniline.....	153
III. 2. Effet de l'acide dopant sur les propriétés du composite.....	154
III. 2. 1. Diffraction des rayons X .....	155
III. 2. 2. Spectroscopie Infrarouge.....	158
III. 2. 3. Microscopie électronique à balayage .....	161
III. 2. 4. Propriétés thermiques .....	162
III. 2. 5. Propriétés magnétiques .....	164
III. 2. 6. Conductivité électrique $\sigma_{dc}$ .....	166
IV. Étude de la substitution de Fe <sup>3+</sup> dans le BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> par Al <sup>3+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> et Mn <sup>3+</sup> .....	167
IV. 1. Élaboration des composites Polyaniline/hexaferrites de baryum substitués.....	168
IV. 2. Propriétés structurales .....	168
IV. 2. 1. Diffraction des rayons X .....	168
IV. 2. 2. Spectroscopie Infrarouge.....	170



IV. 2. 3. Microscopie électronique à balayage .....	171
IV. 3. Propriétés thermiques .....	172
IV. 4. Propriétés magnétiques statiques .....	174
IV. 5. Conductivité électrique .....	176
V. Conclusion.....	177
<b>Références Bibliographiques</b> .....	176

## **Chapitre 5 : Évaluation des performances d'absorption des ondes électromagnétiques en hyperfréquences (1 GHz- 18 GHz) des composites Pani/hexaferrites de baryum**

I. Approche théorique .....	184
II. Mesure en ligne coaxiale.....	186
III. Résultats et discussions .....	188
III. 1. Fabrication des tores.....	188
III. 2. Effet de la méthode de synthèse .....	189
III. 2. 1. Mesure de la permittivité complexe .....	189
III. 2. 2. Mesure de la perméabilité complexe.....	189
III. 2. 3. Détermination du coefficient de perte RL.....	196
III. 3. Effet de la nature de l'acide dopant.....	200
III. 3. 1. Mesure de la permittivité complexe .....	200
III. 3. 2. Mesure de la perméabilité complexe.....	201
III. 3. 3. Détermination du coefficient de perte RL.....	204
III. 4. Effet de la substitution dans l'hexaferrite de baryum .....	208
III. 4. 1. Mesure de la permittivité complexe .....	208
III. 4. 2. Mesure de la perméabilité complexe.....	209
III. 4. 3. Détermination du coefficient de perte RL.....	211
IV. Conclusion.....	208
<b>Références Bibliographiques</b> .....	210
<b>Conclusion Générale et Perspectives</b> .....	211
<b>Annexes</b> .....	218



# Liste des Figures

Figure I. 1. Les limites d'immunité, d'émission et le niveau de compatibilité [4] .....	9
Figure I. 2. Mécanismes du blindage électromagnétique .....	11
Figure I. 3. Paramagnétisme des atomes libres .....	17
Figure I. 4. Ferromagnétisme .....	17
Figure I. 5. Antiferromagnétisme .....	18
Figure I. 6. Ferrimagnétisme .....	18
Figure I. 7. Répartition des domaines dans un cristal .....	19
Figure I. 8. Cycle d'hystérésis .....	19
Figure I. 9. Courbe de première aimantation d'un matériau ferromagnétique anisotrope selon un axe facile .....	20
Figure I. 10. Cycle d'hystérésis de matériau magnétique doux .....	21
Figure I. 11. Cycle d'hystérésis d'un matériau magnétique dur .....	21
Figure I. 12. Spectre de perméabilité complexe d'un ferrite Mn-Zn [21] .....	23
Figure I. 13. Phénomènes de relaxation et mécanismes de polarisation .....	26
Figure I. 14. Conductivité électrique des polymères conducteurs intrinsèques .....	29
Figure I. 15. Schéma théorique établi selon la théorie des bandes d'énergie .....	30
Figure I. 16. Conductivité des divers polymères conducteurs et de matériaux classiques .....	31
Figure I. 17. Structure générique de la Polyaniline .....	33
Figure I. 18. Différents états d'oxydation de la Polyaniline .....	34
Figure I. 19. Dopage des différents états de la Polyaniline .....	35
Figure I. 20. Dopage protonique de l'émeraldine base et dopage redox de la leucoéméraldine base (HA : acide, A <sup>-</sup> : contre ion) .....	36
Figure I. 21. Diagramme de composition des ferrites ferromagnétiques [114] .....	40
Figure I. 22. Maille élémentaire de BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> .....	41
Figure I. 23. Représentation perspective de la structure hexagonale .....	42
Figure I. 24. a) site octaédrique b) site tétraédrique .....	42
Figure I. 25. Liaisons superéchange M <sub>1</sub> -O-M <sub>2</sub> .....	43
Figure I. 26. Coupe de la Structure M de l'hexaferrite de baryum (l'axe c est vertical) .....	45
Figure I. 27. Les directions privilégiées de l'aimantation d'un cristal hexagonal pour K <sub>1</sub> et K <sub>2</sub> ..	46
Figure I. 28. Variation de la pression de l'eau en fonction de la température dans un autoclave ..	50
Figure I. 29. Appareillage expérimental : autoclave .....	51



Figure I. 30. Évolution de la température en fonction du temps dans un autoclave .....	51
Figure II. 1. Schéma descriptif du principe de la diffraction des rayons X .....	61
Figure II. 2. Diffractomètre PANalytical X'Pert Pro .....	62
Figure II. 3. Diffractomètre Bruker D2 phaser 2nd Gen .....	62
Figure II. 4. Schéma du principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge .....	65
Figure II. 5. Spectromètre infrarouge (IRTF) Thermo Electron-Nicolet type Nexus 670 .....	66
Figure II. 6. Schéma du principe d'interaction électron-matière en microscopie électronique à balayage.....	66
Figure II. 7. Microscope Électronique à Balayage Hitachi S3200N .....	67
Figure II. 8. Schéma du principe de l'analyse thermogravimétrique .....	68
Figure II. 9. Analyseur thermogravimétrique Perkin Elmer Pyris 6 TGA.....	68
Figure II. 10. Schéma du principe de mesure dans le VSM.....	70
Figure II. 11. Magnétomètre à échantillon vibrant Lake Shore 7400 .....	70
Figure II. 12. Schéma du principe de mesure de la résistance par la méthode des quatre pointes	72
Figure II. 13. Station de mesure de la résistivité électrique par la méthode des quatre pointes....	72
Figure II. 14. Schéma du dispositif de mesure de la cellule en ligne de transmission coaxiale ...	73
Figure II. 15. Schéma du principe de mesure en cellule coaxiale chargée .....	74
Figure II. 16. Schéma d'une vue en coupe de la cellule coaxiale .....	76
Figure II. 17. Les lames d'air dans la cellule coaxiale chargée avec l'échantillon.....	77
Figure II. 18. Position de l'échantillon dans la cellule.....	79
Figure II. 19. Banc de test associant un Analyseur de Réseau Vectoriel (ARV) Agilent Technology (0,1 à 20 GHz), câbles coaxiaux et une ligne coaxiale APC 7 mm .....	80
Figure II. 20. Cellule EpsiMu 7 mm (L = 50 mm).....	80
Figure III. 1. Organigramme de la synthèse du BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> .....	85
Figure III. 2. Diffractogrammes RX des échantillons synthétisés à 220 °C pendant 48 h et à différents rapport [OH <sup>-</sup> ]/[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ].....	86
Figure III. 3. Diffractogrammes RX des composés synthétisés par voie hydrothermale avec un rapport [OH <sup>-</sup> ]/ [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] = 1:2 pendant 48 h et à différentes températures (180, 200 et 220 °C)....	89
Figure III. 4. Diffractogrammes RX des échantillons synthétisés à 180 °C pendant différents temps : 8 h, 16 h, 24 h, 48 h et 72 h pour un rapport [OH <sup>-</sup> ]/[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] = 1:2.....	90
Figure III. 5. Montage de l'autoclave destiné à la synthèse hydrothermale dynamique:.....	91



Figure III. 6. Diffractogrammes RX de BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> par voie hydrothermale dynamique à 200 °C pendant 8 h avec le rapport [OH <sup>-</sup> ]/[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] de: 1:1, 1:2 et 1:5 .....	92
Figure III. 7. Diffractogrammes RX de BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> synthétisés à différentes températures pendant 8 h avec un rapport [OH <sup>-</sup> ]/[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] = 1:1.....	93
Figure III. 8. Diffractogrammes RX de BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> synthétisés par voie hydrothermale dynamique à 220 °C pendant 2 h, 4 h, 6 h, 8 h et 16 h, [OH <sup>-</sup> ]/[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] = 1:1.....	94
Figure III. 9. Diffractogrammes RX de BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> synthétisés par voie hydrothermale statique à 180 °C pendant 48 h avec un rapport [OH <sup>-</sup> ]/[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] de 1: 2.....	95
Figure III. 10. Diffractogrammes RX de BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> synthétisés par voie hydrothermale dynamique à 220 °C pendant 8 h avec un rapport [OH <sup>-</sup> ]/[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] de 1:1.....	95
Figure III. 11. Diffractogramme RX de BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> synthétisé par voie hydrothermale statique à 180 °C pendant 48 h avec un rapport [OH <sup>-</sup> ]/[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] de 1:2.....	96
Figure III. 12. Diffractogramme RX de BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> synthétisé par voie hydrothermale dynamique à 220 °C pendant 8 h avec un rapport [OH <sup>-</sup> ]/[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] de 1:1 .....	96
Figure III. 13. Spectres IR de BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> synthétisés par voie hydrothermale : .....	98
Figure III. 14. Images MEB du BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> synthétisé par voie hydrothermale statique.....	99
Figure III. 15. Images MEB du BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> synthétisée par voie hydrothermale dynamique.....	100
Figure III. 16. Spectre de l'analyse élémentaire par EDX pour du BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> .....	100
Figure III. 17. Spectre de l'analyse élémentaire par EDX pour du BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> .....	101
Figure III. 18. Cycles d'hystérésis de l'hexaferrite de baryum obtenus par voie hydrothermale statique à différentes températures de calcination.....	102
Figure III. 19. Cycles d'hystérésis de l'hexaferrite de baryum obtenus par voie hydrothermale dynamique à différentes températures de calcination .....	103
Figure III. 20. Comparaison des propriétés magnétiques de l'hexaferrites en fonction de la température de calcination : a) coercivité et b) aimantation à saturation.....	105
Figure III. 21. Diffractogrammes des rayons X des échantillons: a) BaCoFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub> , b) BaCuFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub> , c) BaNiFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub> , et d) BaZnFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub> calcinés à différentes températures .....	107
Figure III. 22. Cycles hystérésis (M-H) de a) BaCoFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub> , b) BaCuFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub> , c) BaNiFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub> , c) BaZnFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub> et d) BaZrFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub> calcinés à différentes températures.....	109
Figure III. 23. Diffractogrammes des rayons X des échantillons: a) BaAlFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub> , b) BaBiFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub> , c) BaCrFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub> et d) BaMnFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub> calcinés à différentes températures .....	111
Figure III. 24. Spectres d'absorption IR des hexaferrites substitués calcinés à 1000 °C .....	113
Figure III. 25. Images MEB des échantillons a) Al1000, b) Bi1000, c) Cr1000 et d) Mn1000 .	114



Figure III. 26. Analyse EDX pour les échantillons a) Al1000, b) Bi1000, c) Cr1000.....	115
Figure III. 27. Cycles hystérésis ( $M-\mu_0H$ ) de a) BaAlFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub> , b) BaBiFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub> , c) BaCrFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub> et d) BaMnFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub> calcinés à différentes températures .....	116
Figure III. 28. Variation de la valeur $(BH)_{max}$ avec la température de calcination pour les différentes poudres d'hexaferrite .....	118
Figure III. 29. Mesure de l'aimantation des hexaferrites substitués en fonction de la température utilisée pour la détermination de la température de Curie .....	119
Figure IV. 1. Diagramme de synthèse des composites par polymérisation oxydative en milieu acide chlorhydrique .....	126
Figure IV. 2. Diffractogrammes RX des composites Pani/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> à différents taux de charges .....	127
Figure IV. 3. Spectres infrarouge des composites Pani/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> à différents taux de charges	128
Figure IV. 4. Micrographie MEB des composites a) 10ABP, b) 30ABP, c) 50ABP et d) 70ABP .....	129
Figure IV. 5. Courbes d'ATG des composites Polyaniline/hexaferrite de baryum à différent taux de charges .....	129
Figure IV. 6. Cycle d'hystérésis de la Pani .....	131
Figure IV. 7. Cycle d'hystérésis de BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> .....	131
Figure IV. 8. Cycles d'hystérésis des composites Pani/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> à différents taux de charges	132
Figure IV. 9. La variation de l'aimantation à saturation et de la coercivité des composites Polyaniline/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> .....	136
Figure IV. 10. Représentation de la conductivité $\sigma_{dc}$ de Pani/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> en fonction de la fraction volumique de ferrite .....	136
Figure IV. 11. Diagramme de synthèse des composites par polymérisation chimique oxydative. a) voie solide, b) voie aqueuse acide.....	138
Figure IV. 12. Diffractogrammes des composites Polyaniline/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> obtenus par a) ABP, b) SBP, c) ABPNS et d) ABPMG .....	139
Figure IV. 13. Spectre infrarouge de la Polyaniline obtenue par différentes voies. ....	141
Figure IV. 14. Spectres FTIR des composites Polyaniline/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> obtenus par les synthèses a) ABP, b) SBP, c) ABPNS et d) ABPMG .....	141
Figure IV. 15. Micrographies des composites Pani/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> obtenus avec ABP pour 10 % et 50 % et par SBP pour 10 % et 50 %.....	143



Figure IV. 16. Micrographies des échantillons a) 10ABPNS, b) 50ABPNS, c) 10ABPMG et d) 50ABPMG .....	144
Figure IV. 17. Courbes thermogravimétriques des composites Polyaniline/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> pour des fractions de 10 % et de 50 % en hexaferrite obtenus par différentes voies.....	145
Figure IV. 18. Cycles d'hystérésis des composites Polyaniline/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> obtenus par a) ABP, b) SBP, c) ABPNS et d) A BPMG .....	147
Figure IV. 19. Variation de l'aimantation à saturation et de la coercivité de Polyaniline/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> composites obtenus par différentes voies de synthèse .....	149
Figure IV. 20. Conductivité dc des composites Pani/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> obtenus par différentes voies .	151
Figure IV. 21. Diffractogrammes RX des Polyanilines (a) et des composites Pani/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> avec les fractions 20 % (b), 50 % (c) et 70 % (d) en ferrite synthétisés en présence des différents acides.....	155
Figure IV. 22. Structure de la Polyaniline dopée avec HCl .....	156
Figure IV. 23. Spectres IR des Pani (a) et des composites Pani/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> à des fractions volumiques en ferrite de 20 % (c), 50 % (b) et 70 % (d) synthétisés en présence des différents acides.....	158
Figure IV. 24. Micrographies MEB des composites Polyaniline/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> synthétisés en présence HCl de a) 20VHCl et b) 70VHCl .....	161
Figure IV. 25. Micrographies MEB des composites Polyaniline/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> synthétisés en présence CSA de a) 20VCSA et b) 70VCSA.....	161
Figure IV. 26. Micrographies MEB des composites Polyaniline/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> synthétisés en présence NSA de a) 20VNSA et b) 70VNSA .....	162
Figure IV. 27. Micrographies MEB des composites Polyaniline/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> synthétisés en présence TSA de a) 20VTSA et b) 70VTSA .....	162
Figure IV. 28. Courbes TG des échantillons synthétisés en présence des différents acides a) Polyaniline ; Pani/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> avec b) 20 % et c) 70 % en ferrite.....	163
Figure IV. 29. Cycles d'hystérésis des composites Polyaniline/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> synthétisés en présence des différents acides pour les fraction volumiques a) 20 %, b) 50 % et c)70 % .....	165
Figure IV. 30. Conductivité $\sigma_{dc}$ des composites Polyaniline/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> synthétisés en présence de HCl, CSA, NSA et TSA .....	167
Figure IV. 31. Diffractogrammes des rayons X de (a) Pani, (b) Pani/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> , (c) Pani/BaAlFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub> , (d) Pani/BaBiFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub> , (e) Pani/BaCrFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub> et (f) Pani/BaMnFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub> .....	169
Figure IV. 32. Spectres d'absorption FTIR de la Pani et des composites Pani/ BaMeFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub> ...	170



Figure IV. 33. Zoom dans les spectres FTIR de la région de vibration de la liaison Fe-O.....	171
Figure IV. 34. Images MEB de (a) Pani, (b) Pani/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> , (c) Pani/BaAlFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub> , (d) Pani/BaBiFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub> , (e) Pani/BaCrFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub> et (f) Pani/BaMnFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub> .....	172
Figure IV. 35. Courbes TG de la Pani et des composites Pani/BaMeFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub> .....	173
Figure IV. 36. Cycles d'hystérésis des composites Pani/BaMeFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub> .....	175
Figure V. 1. Schéma de principe de la mesure des paramètres S en ligne coaxiale.....	184
Figure V. 2. Schéma de la ligne coaxiale montrant ces différents éléments.....	187
Figure V. 3. Moule utilisé pour la réalisation des tores .....	188
Figure V. 4. Représentation schématique d'un tore avec une section carrée.....	188
Figure V. 5. Le tore obtenu après sa fabrication .....	188
Figure V. 6. Photos par microscopie d'un tore de composite Polyaniline/hexaferrite : .....	189
Figure V. 7. Évolution des spectres de ε' et ε'' des composites Pani/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> préparés par différentes méthodes de synthèse : ABP (a et b) ; SBP (c et d); ABPNS (e et f) et ABPMG (g et h) .....	190
Figure V. 8. Évolution des spectres des perméabilités réelle et imaginaire des composites Pani/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> élaborés par : ABP (a et b) ; SBP (c et d) ; ABPNS (e et f) et ABPMG (g et h) .....	194
Figure V. 9. Évolution de la perméabilité réelle à 100 MHz et du maximum de perméabilité imaginaire avec la fraction volumique en ferrite dans le composite préparé en solution .....	196
Figure V. 10. Évolution du coefficient de réflexion en fonction de la fréquence de (a) PABP, (b) 10ABP, (c) 30ABP, (d) 50ABP et (e) 70ABP.....	197
Figure V. 11. L'évolution du coefficient de réflexion en fonction de la fréquence de (a) PSBP, (b) 10SBP, (c) 30ABP, (d) 50SBP et (e) 70SBP.....	198
Figure V. 12. Évolution des spectres de permittivité réelle et imaginaire des composites Polyaniline/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> synthétisés en présence de HCl (a et b) ; CSA (c et d) ; NSA (e et f) et TSA (g et h).....	201
Figure V. 13. Évolution des spectres de perméabilité réelle et imaginaire des composites Polyaniline/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> synthétisés en présence de HCl (a et b) ; CSA (c et d) ; NSA (e et f) et TSA (g et h).....	203
Figure V. 14. L'évolution du coefficient de réflexion en fonction de la fréquence de (a) PHCl, (b) 20VHCl, (c) 50VHCl et (d) 70VHCl.....	204
Figure V. 15. L'évolution du coefficient de réflexion en fonction de la fréquence.....	205



Figure V. 16. L'évolution du coefficient de réflexion en fonction de la fréquence de (a) PNSA, (b) 20VNSA, (c) 50VNSA et (d) 70VNSA.....	206
Figure V. 17. L'évolution du coefficient de réflexion en fonction de la fréquence de (a) PTSA, (b) 20VTSA, (c) 50VTSA et (d) 70VTSA .....	207
Figure V. 18. Permittivité complexe des composites Pani/BaMeFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub> .....	208
Figure V. 19. Perméabilité complexe des composites Pani/BaMeFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub> .....	210
Figure V. 20. Les courbes de perte de réflexion de (a) Pani, (b) Pani/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> , .....	212
Figure V. 21. Évolution de la bande passante de différents matériaux composites.....	213

## Liste des Tableaux

Tableau I. 1. Les propriétés électromagnétiques des composites Polyaniline-hexaferrite.....	13
Tableau I. 2. Les grandes familles des polymères conducteurs .....	28
Tableau I. 3. Gap des principales familles de polymères conjugués.....	30
Tableau I. 4. Principales applications de la Pani.....	38
Tableau I. 5. Différents types d'hexaferrites.....	41
Tableau I. 6. Les différents sites dans l'hexaferrite de baryum .....	44
Tableau I. 7. Influence des substitutions sur le comportement de l'hexaferrite de baryum.....	47
Tableau I. 8. Variation de la pression de la vapeur d'eau dans un réacteur fermé en fonction de la température.....	50
Tableau II. 1. La Bande de fréquences de mesure pour des lignes coaxiales de 50 Ω avec différents diamètres extérieurs .....	75
Tableau III. 1. Caractéristiques des réactifs utilisés pour la synthèse du ferrite .....	84
Tableau III. 2. Résultats de l'analyse par diffraction des rayons X de BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> .....	87
Tableau III. 3. Variation du pourcentage des phases cristallines présents dans les échantillons en fonction du rapport [OH <sup>-</sup> ]/[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ].....	88
Tableau III. 4. Variation du pourcentage de la phase cristalline dans les échantillons synthétisés par voie hydrothermale dynamique en fonction du rapport [OH <sup>-</sup> ]/[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ].....	92
Tableau III. 5. Les paramètres de la maille de l'hexaferrite déterminés par la méthode Rietveld [12] .....	97
Tableau III. 6. Composition moyenne pour l'hexaferrite de baryum obtenue par voie hydrothermale statique .....	101
Tableau III. 7. Composition moyenne pour l'hexaferrite de baryum obtenue par voie hydrothermale dynamique.....	101
Tableau III. 8. Propriétés magnétiques mesurées en fonction de la température de calcination de l'hexaferrite de baryum obtenu dynamique .....	103
Tableau III. 9. Propriétés magnétiques mesurées en fonction de la température de calcination de l'hexaferrite de baryum obtenu dynamique .....	104
Tableau III. 10. Noms attribués aux différents hexaferrites substitués .....	106



Tableau III. 11. Détermination du pourcentage de la phase cristalline dans les hexaferrites substitués par un ion divalent .....	108
Tableau III. 12. Paramètres magnétiques des différents hexaferrites baryum substitués par un ion trivalent.....	110
Tableau III. 13. Le rayon ionique et le moment magnétique ionique des différents cations bivalents utilisés pour substituer le fer dans l'hexaferrite de baryum .....	110
Tableau III. 14. Les paramètres de maille, la taille des cristallites $D$ et la densité $\rho_{x\text{-ray}}$ , déterminés pour les différents hexaferrites de baryum substitués .....	112
Tableau III. 15. Le rayon ionique et le moment magnétique ionique des différents cations utilisés pour substituer le fer dans l'hexaferrite de baryum.....	113
Tableau III. 16. Paramètres magnétiques des différents hexaferrites baryum substitués par un ion trivalent.....	117
Tableau III. 17. La température de Curie de différents échantillons calcinés à 950 °C.....	119
Tableau IV. 1. Les pertes en masse du composite Pani/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> .....	130
Tableau IV. 2. Propriétés magnétiques des composites Pani/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> .....	130
Tableau IV. 3. Fraction massique théorique $w_{\text{iHF}}$ , fraction massique réelle $w_{\text{rHF}}$ et fraction volumique du BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> dans les composites Pani/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> .....	135
Tableau IV. 4. Les abréviations des différentes voies de synthèse .....	138
Tableau IV. 5. Paramètres de maille et taille des cristallites de BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> , 50ABP, 50SBP, 50ABPMG et de 50ABPNS déterminées en utilisant la méthode Rietveld .....	140
Tableau IV. 6. Pourcentage de perte de masse et les températures correspondantes pour les différents composites Pani/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> .....	146
Tableau IV. 7. Propriétés magnétiques de BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> et des composites Polyaniline/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> préparés par différentes méthodes.....	148
Tableau IV. 8. Valeurs de la fraction massique théorique $w_{\text{iHF}}$ , fraction massique réelle $w_{\text{rHF}}$ et fraction volumique de l'hexaferrite de baryum dans les composites Polyaniline/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> pour les différentes voies de synthèse .....	149
Tableau IV. 9. Les différents acides dopants .....	154
Tableau IV. 10. Nom attribués au différents échantillons élaborés .....	154
Tableau IV. 11. Paramètres de maille et taille des cristallites de des différents composite Pani/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> déterminées en utilisant la méthode Rietveld.....	157
Tableau IV. 12. Attribution des bandes d'absorption en IR des différents échantillons.....	159



Tableau IV. 13. Données relatives aux stades de pertes de poids observés sur les thermogrammes des Pani et des composites Pani/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> dopés .....	163
Tableau IV. 14. Propriétés magnétiques des Pani/BaFe <sub>12</sub> O <sub>10</sub> dopés avec les différents acides..	166
Tableau IV. 15. Paramètres de maille et la taille des cristallites des hexaferrites substitués déminés dans les composites en utilisant la méthode de Rietveld .....	169
Tableau IV. 16. Attribution des bandes d'absorption en IR des composites Pani/BaMeFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	170
Tableau IV. 17. Rayons ioniques et masse molaire de différents cations utilisés pour substituer le fer dans l'hexaferrite de baryum .....	173
Tableau IV. 18. Pourcentage de perte de masse des composites Pani/BaMeFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub> préparés ...	174
Tableau IV. 19. Pourcentage de perte de masse des composites Pani/BaMeFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub> préparés ...	176
Tableau IV. 20. Conductivité électrique $\sigma_{dc}$ des composites Pani/BaMeFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub> mesurée à la température ambiante .....	176
Tableau V. 1. Tableau comparatif reprenant les permittivités réelles et imaginaires ainsi que la fréquence de résonance des échantillons Pani/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> .....	191
Tableau V. 2. Tableau comparatif reprenant les perméabilités réelles et imaginaires ainsi que la fréquence de résonance des échantillons Pani/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> .....	195
Tableau V. 3. Tableau comparatif reprenant les permittivités réelles et imaginaires ainsi que la fréquence de résonance des échantillons Pani/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> pour les différents acides.....	201



## Liste des Symboles

$\alpha_0$  : Coefficient de remplissage.

$\mu$  : perméabilité magnétique exprimée en Henry par mètre [ $\text{H.m}^{-1}$ ].

$\mu_0$  : perméabilité magnétique du vide.

$\mu\text{m}$  : micromètre  $1\mu\text{m} = 10^{-6}$  m.

B : champ magnétique ou induction magnétique en Tesla [T].

$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  : Hexaferrite de baryum.

$T_c$  : constante de Curie.

c : vitesse de la lumière dans le vide  $299\,792\,458\text{ m.s}^{-1}$ .

D : déplacement électrique [ $\text{C.m}^{-2}$ ].

$d_{hkl}$  : distance interréticulaire.

$\epsilon^*$  : permittivité complexe [ $\text{F.m}^{-1}$ ].

E : champ électrique [ $\text{V.m}^{-1}$ ].

$\epsilon$  : permittivité diélectrique [ $\text{F.m}^{-1}$ ].

f : fréquence [Hz].

H : excitation magnétique ou champ magnétique [ $\text{A.m}^{-1}$ ].

$H_c$  : champ coercitif.

J : densité de courant [ $\text{A m}^2$ ].

$k_B$  : la constante de Boltzmann.

M : aimantation magnétique.

$M_r$  : aimantation rémanente.

$M_s$  : aimantation à saturation.

N : nombre de moments magnétiques.

n : ordre de la diffraction.

T : température absolue (Kelvins).

$\text{tg } \delta$  : facteur de perte diélectrique.

$\epsilon'$  : partie réelle de la permittivité complexe.

$\epsilon''$  : partie imaginaire de la permittivité complexe.

$\theta$  : angle d'incidence sur le plan cristallin considéré.

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau incident (Mètre).

$\mu$  : moment magnétique individuel [ $\text{A.m}^2$ ]

$\sigma^*$  : conductivité complexe [ $\text{S.m}^{-1}$ ]

$\chi$  : susceptibilité magnétique d'un matériau sans unité

$\mu^*$  : perméabilité complexe

$\mu'$  : partie réelle de la perméabilité complexe.

$\mu''$  : partie imaginaire de la perméabilité complexe.

$\omega$  : pulsation de résonance.



## Liste des Abréviations

ABP : Aqueous Based Polymerization

SBP : Solid Based Polymerisation

ABPNS : Aqueous Based Polymerization

Non stirred

ABPMG : Aqueous Based Polymerization

with Mechanical Grinding

BC : Bande de Valence

BV : Bande de Conduction

CSA : Acide Camphre Sulfonique

DRX : Diffraction des Rayons X

HCl : Acide Chlorhydrique

IRTF : Spectroscopie Infrarouge à

Transformée de Fourier

NSA : Acide Naphtalène Sulfonique

TSA : Acide paratoluène Sulfonique

MEB : Microscope Électronique à  
balayage

Pani : Polyaniline

Pani-EB : Polyaniline émeraldine base

Pani-ES : Sel d'émeraldine

Pani-LEB : Polyaniline leuco émeraldine  
base

Pani-PGNB : Polyaniline pernigraniline  
base

PPV : Poly p-phénylène-vinylène

Ppy : Polypyrrole

PT : Polythiophène

PU : Polyuréthane



## Grandeurs Fondamentales

	Système International	Système CGS	Conversion
Induction magnétique B, $\mu_0 H$	Tesla	Gauss	$1 \text{ T} = 10^4 \text{ G}$
Champ magnétique H	Ampère/mètre	Oersted	$1 \text{ A.m}^{-1} = 4\pi \cdot 10^{-3} \text{ Oe}$
Aimantation M	Ampère/mètre	$\text{emu.cm}^{-3}$	$1 \text{ A.m}^{-1} = 10^{-3} \text{ emu.cm}^{-3}$
	Ampère.mètre <sup>2</sup> /kg	$\text{emu.g}^{-1}$	$1 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1} = 1 \text{ emu.g}^{-1}$
Perméabilité du vide $\mu_0$	$4 \cdot 10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$	1	
Constante de Boltzmann $k_B$	$1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$	$1,38 \cdot 10^{-16}$	
Permittivité du vide $\epsilon_0$	$8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$	1	

\*  $1 \text{ Oe} = 10^{-4} \text{ T}$

## *Remerciements*

Ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre d'une convention en cotutelle entre l'Université de Tunis El Manar et l'Université de Paris-Saclay. Le présent projet a été réalisé au sein de l'Unité de Chimie Minérale Appliquée (URCMA) à la Faculté des Sciences de Tunis (FST) et au laboratoire des Systèmes et Applications des Technologies de l'Information et de l'Énergie (SATIE) de l'École Normale Supérieure de Cachan en France.

J'adresse mes vifs remerciements à l'égard de Monsieur **Mohamed El MAAOUI**, Professeur à la Faculté des sciences de Tunis, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et pour son soutien permanent.

Toute ma profonde reconnaissance va aussi vers Monsieur **Adel MEGRICHE**, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Tunis et Directeur de l'Unité de Chimie Minérale Appliquée pour ses conseils avisés, ainsi que ses encouragements.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur **Pascal LARZABAL**, Directeur du laboratoire des Systèmes et Applications des Technologies de l'Information et de l'Énergie de m'avoir accueillie au sein de sa structure et de m'avoir permis de travailler dans d'excellentes conditions dans une ambiance toujours sympathique.

Je tiens à témoigner ma reconnaissance à ma directrice de thèse Madame **Wadia DHAOUI**, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Tunis, pour son investissement personnel dans la réalisation de ce travail, pour ses précieux conseils scientifiques tout au long de la thèse et pour m'avoir apporté la rigueur scientifique nécessaire à son bon déroulement. Je voudrais lui exprimer ici ma reconnaissance pour sa grande disponibilité, ses encouragements, ses précieux conseils tout au long de ce travail, ainsi que pour la confiance, l'inspiration, l'aide et le temps qu'elle a bien voulu me consacrer.

Je remercie vivement mon co-directeur de thèse, Monsieur **Frédéric MAZALAYRAT**, Professeur des Universités à l'École Normale Supérieure de Cachan, de l'équipe Matériaux Magnétiques pour l'Énergie au SATIE, d'avoir assuré la co-direction de cette thèse. Je tiens également à le remercier pour l'intérêt qu'il a apporté à mon travail et pour l'avoir suivi avec attentions et rigueur. Qu'il trouve ici l'expression de mon entière considération et ma



profonde gratitude pour son soutien et sa disponibilité. Le partage de l'ensemble de ses connaissances m'a toujours aidé à travailler dans les meilleures conditions.

Je tiens à remercier, Monsieur **Faouzi SEDIRI**, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis, qui m'a fait l'honneur d'avoir accepté d'examiner ce travail et de présider le jury de thèse.

J'exprime mes sincères remerciements aux Professeurs **Ferid MOKHTAR**, Directeur Général du Centre Nationale de Recherches en Sciences des Matériaux (CNRSM) et **Olivier ISNARD**, Professeur des Universités à l'Université Joseph Fourier de Grenoble, qui en dépit de leurs grandes responsabilités, ont accepté de rapporter cette thèse. Je leur exprime toute ma gratitude pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de ce travail et pour leurs appréciations.

Il m'est particulièrement agréable de remercier Monsieur **Philippe TALBOT**, Maître de Conférences (HDR) à l'Université de Bretagne Occidentale, d'avoir accepté de faire partie du jury de thèse et d'examiner ce travail. Je lui suis très reconnaissante pour son soutien et ses encouragements.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à toutes les personnes qui ont manifesté de l'intérêt pour cette étude et qui ont contribué à sa réalisation. Je pense particulièrement à :

Monsieur **Alexander PASKO**, Chercheur CNRS au laboratoire des Systèmes et Applications des Technologies de l'Information et de l'Énergie pour sa disponibilité, pour m'avoir montré l'utilisation du Microscope Électronique à Balayage et pour m'avoir appris à utiliser la technique de diffraction des rayons-X et le logiciel de traitement des diffractogrammes.

Monsieur **Frédéric SCHOENSTEIN**, Maître de conférences de l'Université Paris XIII du Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux, pour son accueil chaleureux et l'intérêt qu'il a porté au travail et son aide concernant les mesures électromagnétiques.

Monsieur **Arnaud BROSSEAU**, Assistant ingénieur en instrumentation et techniques instrumentales à l'ENS de Cachan, pour le temps qu'il m'a consacré et pour son assistance durant les analyses infrarouge et thermogravimétrique.

J'exprime ma sincère reconnaissance à l'égard des permanents de l'URCMA, et particulièrement Monsieur **Arbi MGAIDI**, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis, pour la pertinence de ses enseignements, ses encouragements et son éternel enthousiasme.



J'en profite aussi pour remercier les permanents de l'équipe Matériaux Magnétiques pour l'Énergie du SATIE, Messieurs **Martino LO-BUE**, **Olivier DE LA BARRIERE** et **Vincent LOYAU** pour leur bonne humeur permanente, leur gentillesse et leurs idées.

Que le personnel administratif du laboratoire SATIE trouve ici l'expression de ma reconnaissance: Mesdames Sophie Abriet, Beatrice Bacquet et Aurore Gracia pour leur aide précieuse dans les tâches administratives et Messieurs Dominique Bach et Gwenaël Robin pour les aspects informatiques.

Je tiens à remercier chaleureusement tous mes collègues de Tunisie et de France qui m'ont soutenue pendant ces quatre années et qui ont rendu mes journées de travail plus agréables: mes camarades thésards et stagiaires de Tunisie successifs: Hana, Imen, Gleya, Wassila, Sihem, Arij, Ibtihel, Salem, Sawsen, Fadwa et Nasreddine pour leur soutien et la sympathie qu'ils m'ont témoigné; mes camarades «co-bureau» de France: Renuka, Adrien, Oussama, Victor, Andras, Muriel et Alex qui ont dû me supporter chaque jour et aussi mes collègues Baptiste, Kevin, Nidhal, Slim, Benjamin, Linh, Mohamed, Kien, Noemie, Yazid, Salim, Andre, Nimdou, Alex, Christelle, Dhouha, Emna et tous les doctorants et post-doctorant, anciens et nouveaux, pour l'ambiance.

Les grands remerciements vont naturellement et sincèrement vers toute ma famille qui m'a soutenue dans les bons comme dans les mauvais moments de la thèse et qui a toujours su être là pour moi. Merci à toi, mon père, pour ton soutien moral permanent. Merci à toi, ma mère pour tes mots réconfortants et ta gentillesse. Merci à mon frère Nidhal et ma sœur Sirine pour leur soutien.

Merci également à tous mes amis Khaoula, Sourour, Nizar et Mehdi, pour leur soutien et leurs encouragements.

Enfin, merci à tous ceux que je n'ai pas cité ici et qui ont contribué, de près ou de loin, à la réussite de ce travail.

*Un grand Merci*

*Tayssir*



# **|| Introduction Générale**

Depuis les années 90, le marché mondial des matériaux composites ne cesse de croître de 5,7 % en volume par an. En 2015, soixante millions de tonnes ont été produites dans le monde par rapport à deux cent soixante tonnes en 1977. Cette production est dédiée essentiellement au secteur industriel [1].

Au départ, les matériaux composites étaient principalement utilisés dans les équipements sportifs et de loisirs (plus des deux tiers du marché), puis ces composites ont commencé à envahir le secteur aéronautique et spatial, suivi par le secteur industriel (automobile, génie civil et bâtiments, construction nautique, construction électrique et électronique,...). Aujourd'hui, le secteur des sports et loisirs représente 15 % en volume du marché mondial, l'aéronautique 20 % et le secteur industriel 65 % [1].

Cette progression repose essentiellement sur la force d'innovation dans ces secteurs pour répondre aux besoins d'un marché toujours plus exigeant en termes de ratio coût/qualité/durabilité. Des innovations toujours plus nombreuses ont permis à l'industrie des composites de s'imposer sur de nouveaux marchés et de s'y développer plus rapidement que les applications classiques, en particulier le marché de la technologie militaire, de l'aérospatiale et de la télécommunication.

L'emploi important des composants électroniques dans divers secteurs pour répondre à certaines exigences, de conception, d'endurance, de confort et de sécurité a conduit à l'apparition d'interférences électromagnétiques (IEM) néfastes à un environnement déjà saturé d'ondes créant ainsi une pollution électromagnétique [2].

Afin d'éliminer ou de réduire ces interférences, plusieurs travaux de recherches se sont concentrés sur l'exploration, la conception et l'étude de matériaux pour la protection contre ces ondes électromagnétiques [3-6].

Actuellement, un grand nombre de recherches se concentre sur le développement de dispositifs innovants à base de matériaux multifonctionnels dans lesquels plusieurs propriétés peuvent être potentiellement exploitées. Ces matériaux actifs ont un comportement dit "multi-physique". Ce terme implique la dépendance entre au moins deux "physiques" parmi l'électricité, le magnétisme, la mécanique etc.

Par ailleurs, si un tel couplage existe, il faudra se demander quels sont les mécanismes mis en jeu et s'il est exploitable dans des applications.

Ces matériaux qui sont aujourd'hui au cœur de nombreuses thématiques de recherche sont classés en deux catégories : la première est constituée de matériaux homogènes dans lesquels l'effet actif est intrinsèque et la seconde est composée de matériaux composites dont l'effet actif est extrinsèque.

De ce fait les structures hybrides sont largement étudiées, car elles combinent les avantages des matériaux inorganiques (résistance mécanique, propriétés électriques, magnétiques et stabilité thermique) et les matériaux organiques (flexibilité, diélectrique et ductilité), qui sont difficiles à obtenir à partir des composants individuels.

Récemment, de nombreuses recherches intéressantes ont porté sur les composites à base de polymères conducteurs et de ferrite pour obtenir des matériaux au comportement synergique ou complémentaire entre les composants [7].

Parmi les polymères conducteurs existants, la Polyaniline (Pani) semble être très intéressante pour obtenir le meilleur compromis entre la stabilité, la conductivité et le bas coût [8-11]. Les ferrites sont quant à eux, considérés comme les matériaux magnétiques les plus exploités pour absorber les ondes électromagnétiques grâce à leurs propriétés diélectriques et magnétiques particulières.

Parmi ces matériaux magnétiques, les hexaferrites de baryum se trouvent être très utilisés dans le domaine des micro-ondes en raison de leur anisotropie magnétocristalline importante et leur aimantation à saturation élevée [12,13].

Ce travail est une investigation novatrice qui se concentre principalement sur l'élaboration et la caractérisation diélectriques et magnétiques dans le domaine des hyperfréquences (1GHz - 18GHz) de structures composites à base de Polyaniline chargée de particules magnétiques d'hexaferrites.

Cette étude comprend cinq chapitres :

Le premier chapitre est une revue bibliographique qui rappelle le contexte scientifique. Il est dédié aux généralités (définitions, historiques,...), aux concepts fondamentaux de l'électromagnétisme dans les matériaux et à une présentation générale des polymères conducteurs électroniques. Un accent est ensuite mis sur les ferrites, particulièrement l'hexaferrite de baryum objet de notre étude.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation et à la description des techniques expérimentales de caractérisation des échantillons élaborés en vue d'étudier leurs propriétés.

Le troisième chapitre traitera de l'élaboration de l'hexaferrite de baryum par voie hydrothermale. La contribution à l'optimisation de la synthèse (pH, température, temps et agitation) a été effectuée en vue d'étudier l'effet de ces paramètres sur les propriétés structurales, morphologiques et magnétiques des particules de ferrites.

Le quatrième chapitre concerne la dispersion de l'hexaferrite de baryum avec des taux de charges massiques de 10 à 70 wt.% dans la matrice polymérique (Pani) par différents types de procédés. En effet, la mise en œuvre de ces composites Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> a été effectuée par polymérisation chimique oxydative en milieu aqueux acide avec ou sans agitation du milieu réactionnel, que nous avons dénommé tout au long de ce manuscrit, par l'appellation : Aqueous-Based Polymerization (ABP) par convenance aux publications rédigées en anglais [14].

Une investigation, de la mise en œuvre de ces composites a été également effectuée par polymérisation oxydative en phase solide (Solid-Based Polymerization, SBP) avec les mêmes taux de charges cités ci-dessus. Par surcroît, le dopage de la Polyaniline a été réalisé par différents types d'acides minéraux et organiques [14].

Suite aux différentes caractérisations effectuées par différentes techniques, cette optimisation nous a permis d'identifier la méthode d'élaboration du composite Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> qui conduit aux meilleures performances diélectriques et magnétiques.

Dans un autre volet, une attention particulière est portée à la substitution du Fe dans le BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> par différents métaux ( $Me = Al, Bi, Cr$  et  $Mn$ ). L'enjeu est de montrer le potentiel de ces substitutions en termes de propriétés. Cette étude nous a permis d'apporter des éléments importants à la compréhension du mécanisme du ferromagnétisme de ces matériaux [15].

Une analyse des propriétés structurales, électriques, diélectriques ( $\sigma_{dc}$ ,  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ ) et magnétiques ( $M_s$ ,  $H_c$ ,  $T_c$ ,  $\mu'$  et  $\mu''$ ) de ces composés associés à la matrice polymérique (Pani/BaMeFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>) nous a fourni des informations importantes quant à la distribution de l'ion de substitution dans les sites tétraédriques ou octaédriques dans la maille cristalline et à son effet sur la stabilité thermique et la nature de l'interaction avec la Polyaniline [16].

Le dernier chapitre est consacré à la caractérisation des composites à base de Polyaniline nano-chargés en hexaferrite de baryum pur ou substitué, en relation structure-propriétés d'absorption électromagnétique par mesure des pertes par réflexions (Reflection Loss).

Les perméabilités et permittivités des composites sont mesurées en ligne coaxiale sur une large gamme de fréquences (1 GHz-18 GHz) permettant d'évaluer la capacité d'atténuation du champ électromagnétique en réflexion. Une série d'essais sur des échantillons témoins a d'abord été effectuée pour valider la procédure de mesure.

Par la suite, les mesures des paramètres de réflexion  $S_{11}$  et de transmission  $S_{21}$  qui sont directement liés aux propriétés électromagnétiques du milieu à tester et aux constantes de propagation ont été réalisées sur nos échantillons. Un programme de calcul a été développé pour déterminer les coefficients de perte RL (Reflection Loss).

Les résultats de ces mesures ont mis en évidence l'influence de la méthode de synthèse, du taux de charges en ferrite, de la nature de l'acide dopant de la Polyaniline et du type de substitution effectuée sur l'hexaferrite.

Toutes ces investigations nous ont permis d'identifier les composites les plus performants en tant que matériaux de protection contre les interférences électromagnétiques.

Finalement, une conclusion générale résume l'ensemble du travail effectué et les perspectives susceptibles d'être explorées.

### Références Bibliographiques

- [1] M. Marzano, P. Celle, Les matériaux composites, , Les publications JEC, Composites Magazine ANFA Edition (2014)
- [2] P. Lacomme, J.P. Hardange, J.C. Marchais, E. Norman, Electromagnetic pollution, Air and Spaceborne Radar Systems - An Introduction, William androw publishing, NexYork, (2001)
- [3] S. Mazumdar, State of the composites industry, Composites Manufacturing Magazine, (2016)
- [4] S.C. Tjong and Y.W. Mai, Physical properties and applications of polymer nanocomposites, A volume in Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, 1<sup>st</sup> Edition (2010)
- [5] Q. Wei, D. Gao, Functional Nanofibers and their Applications, A volume in Woodhead Publishing Series in Textiles, 1<sup>st</sup> Edition (2012)
- [6] K.K. Sadasivuni, J.J.Cabibihan, D. Ponnamma, M. Ali S A Al-Maadeed, J. Kim, Biopolymer Composites in Electronics, 1<sup>st</sup> Edition, Elsevier (2017)
- [7] C. Calberg, S. Blacher, F. Gubbels, F. Brouers, R. Deltour, R. Jérôme, J. Phys. D: Appl. Phys. 32 (1999) p 1517
- [8] L. Li, J. Jiang, F. Xu, Mater. Lett. 61 (2007) p 1091
- [9] A. Pron, P. Rannou, Prog. Polym. Sci. 27 (2002) p 135
- [10] J. Stejskal, Polymers of phenylenediamines, Prog. Polym. Sci. 41 (2015) p 1
- [11] J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová, Prog. Polym. Sci. 35 (2010) p 1420
- [12] A. Ghasemi, A. Hossienpour, A. Morisako, A. Saatchi, M. Salehi, J. Magn. Magn. Mater. 302 (2006) p 429
- [13] R.C. Pullar, Prog. Mate. Sci. 57 (2012) p 1191
- [14] T. Ben Ghzaïel, W. Dhaoui, A. Pasko, F. Mazaleyrat, Mater. Chem. Phys. 179 (2016) p 42
- [15] T. Ben Ghzaïel, W. Dhaoui, A. Pasko, F. Mazaleyrat, J. Alloy. Compd. 671 (2016) p 245
- [16] T. Ben Ghzaïel, W. Dhaoui, F. Schoenstein, P. Talbot, F. Mazaleyrat, J. Alloy. Comppd. (2016)

# Chapitre 1

## Étude bibliographique

### I. Rappels d'électromagnétisme

#### I. 1. Historique

La naissance de l'électromagnétisme a commencé par la célèbre expérience de Hans Christian Oersted, en 1820 sur l'effet du courant électrique sur une aiguille aimantée [1]. Il a ainsi découvert la relation entre l'électricité et le magnétisme ouvrant la voie à l'électromagnétisme, qui allait devenir l'un des piliers de la physique du XIXe siècle.

En 1864, James Clerk Maxwell parvint à formaliser de façon rigoureuse les concepts du champ électrique et du champ magnétique à partir des travaux d'Ampère et de Faraday. Il a réussi à établir les lois ou les équations fondamentales de l'électromagnétisme (vingt équations) qui caractérisent « l'état électromagnétique » d'un point quelconque dans l'espace. Cette théorie a permis de calculer la vitesse de propagation des phénomènes électriques et magnétiques, mais jusqu'alors on n'avait pas pu la vérifier expérimentalement.

C'était Heinrich Hertz, en 1888, qui a démontré expérimentalement ces lois fondamentales. Il a pu produire, grâce à une décharges électrique, des ondes de grandes longueurs d'onde (appelées ondes hertziennes) dont il a mesuré la vitesse de propagation et vérifié qu'elle s'identifiait bien avec celle de la lumière. Cette expérience a aussi permis de mettre en évidence les phénomènes de réflexion et réfraction des ondes. Au moyen de quatre équations relativement simples, Heaviside a réussi à unifier l'électricité, le magnétisme et l'optique, achevant ainsi la théorie de Maxwell.

Depuis, l'électromagnétisme prend un nouvel élan avec le développement technologique continu dans les domaines de l'électronique et de la télécommunication. Mais ce développement est accompagné par l'apparition des interférences et des perturbations électromagnétiques (IEM). Ces dernières ont augmenté significativement avec l'invention des composants électroniques à haute densité, tels que le transistor bipolaire dans les années 1950, le circuit intégré dans les années 1960 et les puces à microprocesseur dans les années 1970. Par conséquent, le spectre fréquentiel utilisé devient beaucoup plus large, pour subvenir à des besoins technologiques de plus en plus croissants.

### I. 2. La compatibilité électromagnétique : CEM

Selon le décret français n°92-587 relatif aux appareils électriques et électroniques, la compatibilité électromagnétique CEM est définie comme étant "l'aptitude d'un dispositif, d'un appareil ou d'un système à fonctionner dans son environnement électromagnétique de façon satisfaisante et sans produire lui-même des perturbations électromagnétiques de nature à créer des troubles graves dans le fonctionnement des appareils ou des systèmes situés dans son environnement" [2].

Des niveaux d'immunité et d'émission ou de perturbation ont alors été mis en place sous forme de limites standards pour gérer le couplage entre les sources de perturbation et les équipements voisins [3] (Figure I.1).

Ces limites régissent la résistance de l'appareil aux perturbations en provenance de son environnement (le niveau d'immunité) et la quantité de la production des perturbations par l'appareil (le niveau d'émission). Un niveau de compatibilité est alors défini conventionnellement comme la valeur maximale associée aux perturbations appliquées à l'appareil. Il est considéré comme une valeur de référence sur laquelle se base la coordination entre le niveau de perturbation et le niveau d'immunité [4].

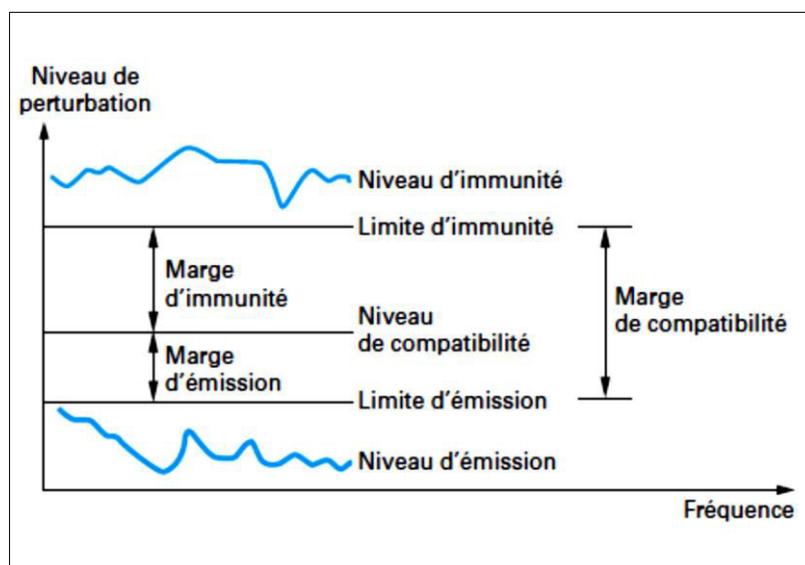


Figure I. 1. Les limites d'immunité, d'émission et le niveau de compatibilité [4]

### I. 3. Les sources d'interférences électromagnétiques

Une interférence électromagnétique (IEM) est tout phénomène ou perturbation électromagnétique susceptible de détériorer les performances d'un système ou d'un dispositif électronique.

Deux grandes catégories de sources d'interférences électromagnétiques peuvent exister. La première catégorie est d'origine naturelle, par exemple, la foudre, les décharges électrostatiques, les aurores boréales, rayonnements... Et la deuxième catégorie est d'origine artificielle. Cette dernière se révèle comme la principale source de perturbation. Elle est constituée de :

- sources qui génèrent directement des émissions à fréquence fixe tels que les émetteurs hertziens comme la radio, la télévision, les radars... et les appareils HF industriels, scientifiques et médicaux.
- sources qui engendrent indirectement les émissions à large bande de fréquence comme les circuits numériques, les microprocesseurs, les composants électromécaniques, les convertisseurs à découpage, les gradateurs et variateurs de vitesse, l'oscillateur local d'un récepteur radio, l'allumage des véhicules...

### I. 4. Le blindage électromagnétique

Le blindage électromagnétique permet de protéger les équipements électriques contre les effets indésirables des couplages électromagnétiques. Il a pour but d'accroître l'immunité électromagnétique d'un dispositif et de diminuer l'émission des ondes indésirables. Il se comporte comme une barrière vis-à-vis des phénomènes de perturbations électromagnétiques, isolant les constituants électriques ou confinant les sources d'émission dans un volume restreint.

La protection apportée par les blindages se résume dans la plupart des cas à une association de composants où se conjuguent des câbles blindés, des enceintes blindées et des connecteurs. L'usage de ces protections varie selon l'application et l'environnement visés. Elles peuvent jouer un double rôle, à savoir : la réduction du champ électromagnétique reçu par les composants internes de l'enceinte blindée, et l'élimination du champ électromagnétique émis des sources se trouvant à l'extérieur de l'enceinte. Pour évaluer ce rôle, une efficacité de

## Chapitre 1 : Étude Bibliographique

blindage électromagnétique est déterminée pour estimer la capacité d'un système ou d'un matériau à arrêter les interférences ou les ondes électromagnétiques.

Cette efficacité de blindage (SE) est définie par l'expression (I. 1) [5] :

$$SE = 20 \log \left| \frac{\text{champ incident}}{\text{champ transmis}} \right| = 20 \log \left| \frac{\text{champ sans blindage}}{\text{champ après l'introduction du blindage}} \right| \quad (\text{I. 1})$$

Généralement, l'efficacité d'un blindage est le rapport entre le champ incident et le champ transmis, ou alternativement le rapport entre le champ sans blindage et le champ après l'introduction du blindage (Figure. I. 2).

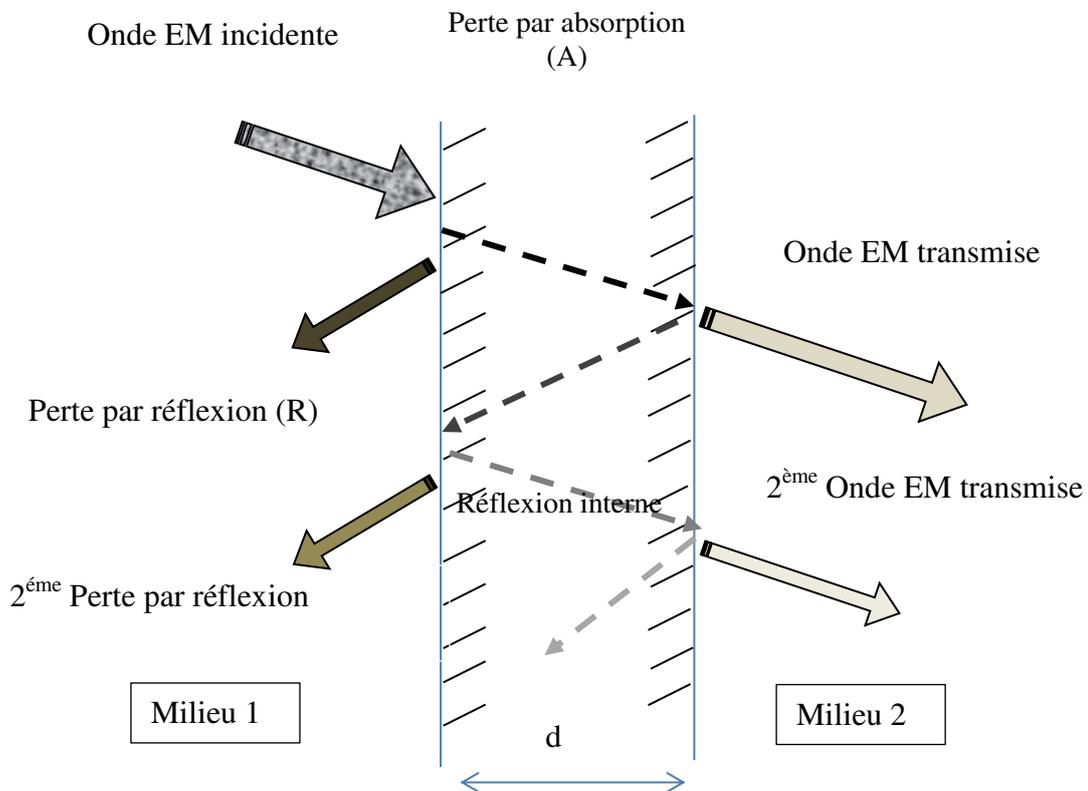


Figure I. 2. Mécanismes du blindage électromagnétique

Les différents phénomènes qui contribuent à l'efficacité de blindage sont [6]:

- les pertes par réflexion : la réflexion sur la paroi gauche est due à l'inadaptation de l'onde électromagnétique rencontrant un changement de milieu.

- les pertes par absorption : l'absorption est une perte due à la traversée de l'onde électromagnétique d'une certaine épaisseur de matériau ( $d$ ). Une proportion pénètre dans la paroi et est atténuée par un facteur dépendant de l'épaisseur de peau ( $\delta$ ).
- les pertes par réflexions et transmissions multiples : ces réflexions sont ignorées si l'épaisseur du matériau est très importante par rapport à l'épaisseur de peau, et la seule transmission initiale sera considérée. Quand l'épaisseur  $d \ll \delta$ , de multiples réflexions se produisent entre les parois du blindage. La somme de ces termes diminue de façon importante l'efficacité de blindage totale.

L'efficacité du blindage SE, exprimée en dB, est donnée par l'équation (I. 2) et peut être divisée en trois termes :

$$SE_{dB} = R_{dB} + A_{dB} + M_{dB} \quad (I. 2)$$

Avec

$R_{dB}$ : représente les pertes par réflexions ( $R > 0$ ).

$A_{dB}$ : représente les pertes par absorption dans la paroi ( $A > 0$ ).

$M_{dB}$ : représente les réflexions et transmissions multiples additionnelles ( $M < 0$ ). La valeur négative de ce dernier facteur diminue l'efficacité de blindage.

### I. 5. L'électromagnétisme des matériaux composites

Actuellement, une attention particulière a été accordée aux matériaux absorbants radars (RAM) en raison de leur grande capacité de contrôler les problèmes créés par les interférences électromagnétiques (IEM).

De nombreuses études ont été réalisées pour la fabrication d'un matériau possédant à la fois une forte absorption dans une large bande de fréquence. Le développement des RAM a porté principalement sur les matériaux composites à base de polymères conducteurs intrinsèques (PCI) et de ferrites [7-9].

Le tableau I. I illustre quelques travaux réalisés sur les composites utilisés comme matériaux absorbants radars.

Tableau I. 1. Les propriétés électromagnétiques des composites Polyaniline-hexaferrite

Matrice polymérique	Taux de charges	Fréquence (Fréq, GHz) Efficacité du blindage (Shielding effectiveness) SE (dB) Coefficient de Réflexion RL (dB)	Réf.
Pani	BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> Aniline/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> = 2:1; 1:1; 1:2; 1:3	Fréq : 12,4 -18 GHz (2:1) : SE <sub>(min)</sub> = 11,8 - 13,8 dB (1:3) : SE <sub>(max)</sub> = 19,9 - 28,9 dB	[10]
Pani	BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> %Vol. Pani/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> = 0, 3, 6, 10 et 15	Fréq : 2 - 12 GHz (15 %Vol) : RL <sub>(max)</sub> = - 12,5 dB	[11]
Pani	SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> % wt. Pani = 25,5	Fréq : 1 - 12 GHz RL <sub>(max)</sub> = - 27,3 et - 37,4 dB pour 10,5 et 11,8 GHz	[12]
Pani	BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> Aniline / BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> = 1/2, 1/1 and 2/1	Fréq : 2 - 18 et 18 - 40 GHz RL <sub>(max)</sub> = - 14 dB	[13]
Pani Ppy	BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> Ni <sub>0,8</sub> Zn <sub>0,2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> %wt. Ferrite = 50-65	Fréq : 2 - 14 GHz (65wt. %) RL <sub>(max)</sub> = - 19,7 dB à 7,3 GHz (50wt. %) RL <sub>(max)</sub> = -21.5dB à 10,7 GHz	[14]
Pani	Ba <sub>0,69</sub> Sr <sub>0,17</sub> Cd <sub>0,07</sub> Zn <sub>0,07</sub> Fe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> Ba <sub>0,69</sub> Sr <sub>0,17</sub> Cd <sub>0,07</sub> Zn <sub>0,07</sub> Fe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> / Aniline = 2:1	Fréq : 8 - 12 GHz (2:1) : RL <sub>(max)</sub> = -12 et -16 dB	[15]
Pani	BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> /aniline = 10:3, 10:4, 10:5, 10:6, 10:7 et 10:8	Fréquence : 10 - 16 GHz (10:4) : RL (max) = - 28 dB à 12,8 GHz	[16]

## II. Propriétés électromagnétiques du milieu

### II. 1. Les équations électromagnétiques fondamentales de Maxwell

Les relations fondamentales de l'électromagnétisme reposent sur cinq équations : l'expression de la force de Lorentz et les quatre équations de Maxwell. La force de Lorentz ou force électromagnétique est la force que subit une particule chargée sous un champ électromagnétique, exprimée par :

$$\vec{F} = q (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (\text{I. 3})$$

Les vecteurs  $\vec{E}$  et  $\vec{B}$  sont respectivement le champ électrique et le champ magnétique.  $\vec{v}$  représente la vitesse de la particule dans le référentiel d'étude.

Deux contributions à cette force peuvent être distinguées :

- la contribution de la force électrique  $\vec{F}_e = q \vec{E}$ ;
- la contribution de la force magnétique  $\vec{F}_m = q \vec{v} \wedge \vec{B}$

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

	Dans le vide	Dans la matière
Équation de Maxwell Gauss	$div \vec{E} = \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$	$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho_{libre} \quad (\text{I. 4})$
Équation Maxwell Thomson	$div \vec{B} = \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$	$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (\text{I. 5})$
Équation Maxwell Faraday	$\overrightarrow{rot} \vec{E} = \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$	$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{I. 6})$
Équation Maxwell Ampère	$\overrightarrow{rot} \vec{B} = \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$	$\vec{\nabla} \cdot \vec{H} = \vec{j}_\Omega + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (\text{I. 7})$

Avec,

$\rho$  est la densité de charges volumique exprimée en C. m<sup>-3</sup>,

$j$  est la densité volumique de courant exprimée en A. m<sup>-3</sup>,

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

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

## Chapitre 1 : Étude Bibliographique

---

$c$  est la vitesse de la lumière égale à 299 792 458 m. s<sup>-1</sup>,  $c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}}$ . La valeur exacte par définition fixée depuis 1983.

$\vec{D}$  est le vecteur déplacement électrique tel que  $\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$  (ou  $P$  est la polarisation).

$\vec{H}$  est le vecteur du champ magnétique d'excitation tel que  $\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M}$  (ou  $M$  est l'aimantation).

Les équations de Maxwell sont complétées par des équations reliant les grandeurs électriques, magnétiques et diélectriques dans un milieu. Trois équations du milieu sont alors définies :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Équation du milieu magnétique } \vec{B} = (1 + \chi) \vec{H} = \mu_0 \mu_r \vec{H} \quad (\text{I. 8}) \\ \text{Équation du milieu diélectrique } \vec{D} = \varepsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} \quad (\text{I. 9}) \\ \text{Loi d'Ohm locale } \vec{j} = \sigma \vec{E} \Leftrightarrow \vec{E} = \rho \vec{j} \quad (\text{I. 10}) \end{array} \right.$$

Avec  $\mu_r$  la perméabilité relative sans dimension (par rapport au vide), tel que  $\mu = \mu_0 \mu_r$  où  $\mu$  est la perméabilité du matériau (en H. m<sup>-1</sup>).

$\varepsilon_r$  la permittivité relative sans dimension (par rapport au vide), tel que  $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$  où  $\varepsilon$  est la perméabilité du matériau (en F. m<sup>-1</sup>).

### II. 2. Les propriétés magnétiques statiques

À l'échelle atomique, les orbitales électroniques et les spins créent des champs magnétiques donc des moments magnétiques élémentaires. Le résultat de l'alignement plus ou moins rigoureux des moments élémentaires dans un corps se présente comme une aimantation  $M$  qui est le moment magnétique par unité de volume. Cet alignement est en général réalisé lors de l'application d'un champ magnétique  $\vec{H}$ . L'induction magnétique  $\vec{B}$  (avec  $B$  en T) est alors liée au champ magnétique  $\vec{H}$  donné par l'expression vectorielle (I. 10). Celle-ci peut également être exprimée par :

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (\text{I. 11})$$

À partir de la relation de l'expression du champ magnétique d'excitation  $H$  et l'induction magnétique  $B$ , on peut déduire la relation linéaire de l'aimantation  $M$  de l'équation (I. 8) :

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (\text{I. 12})$$

À partir des valeurs du paramètre  $\chi$ , on définit les différents états magnétiques des matériaux.

### II. 2. 1. Différents types de comportements magnétiques

#### ➤ Le diamagnétisme

Dans le cas du diamagnétisme, l'application d'un champ magnétique entraîne la création d'une aimantation induite dans le sens opposé à celui du champ inducteur.

La susceptibilité due au diamagnétisme, pratiquement indépendante du champ et de la température, est négative et très faible (entre  $-10^{-6}$  et  $-10^{-3}$ ). En fait, ce type de magnétisme existe dans tous les matériaux, mais il est généralement masqué par les effets du paramagnétisme et ferromagnétisme lorsqu'ils coexistent dans le même matériau.

#### ➤ Le paramagnétisme

Un matériau par défaut, sans champ appliqué, possède des moments librement orientés (un état désordonné) donnant une aimantation résultante nulle. Lorsque l'on applique un champ magnétique externe, ces moments vont s'aligner avec la direction du champ, et s'arranger dans une direction bien définie. Cette orientation est contrebalancée par l'agitation thermique qui disperse l'orientation de ces moments magnétiques (Figure I.3).

La susceptibilité initialement positive décroît lorsque la température augmente. Elle est généralement comprise entre  $10^{-5}$  et  $10^{-3}$  à la température ambiante. Dans le cas idéal, l'inverse de la susceptibilité initiale varie proportionnellement à la température. Cela est donné par la loi de Curie :

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (\text{I. 13})$$

avec

T : température absolue (en Kelvin K),

et C la constante de Curie donnée par :

$$C = \frac{N \mu^2}{k_B} \quad (\text{I. 14})$$

où N est le nombre de moments magnétiques,

$\mu$  est un moment magnétique individuel,

et  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $k_B = 1,38064 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

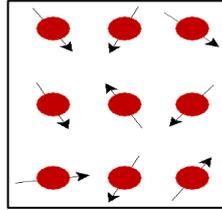


Figure I. 3. Paramagnétisme des atomes libres

➤ Le ferromagnétisme

Dans un matériau ferromagnétique, sous l'action d'un champ magnétique, les moments magnétiques sont alignés parallèlement au champ jusqu'à la température de transition de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique appelée température de Curie  $T_C$  (Figure I. 4). À une température supérieure à  $T_C$ , les corps ferromagnétiques perdent leurs propriétés caractéristiques et deviennent paramagnétiques. Ils suivent la loi de Curie-Weiss donnée par :

$$\chi = \frac{C}{T-T_C} \quad (\text{I. 15})$$

Les matériaux ferromagnétiques se distinguent par une susceptibilité très élevée dont la valeur est comprise entre  $10^3$  et  $10^6$ .

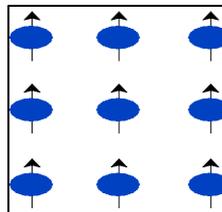


Figure I. 4. Ferromagnétisme

➤ L'antiferromagnétisme

Dans ces matériaux, les moments magnétiques sont égaux et orientés de directions antiparallèles (Figure I. 5). Leur aimantation totale est nulle et leur susceptibilité magnétique est faiblement positive à la température ambiante. Cette susceptibilité augmente en fonction de la température jusqu'à une température dite de Néel ( $T_N$ ). À une température supérieure à  $T_N$ , le comportement de ces matériaux devient similaire à celui du paramagnétisme dû à l'augmentation de l'agitation thermique dans le matériau.

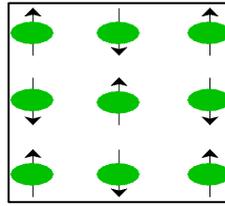


Figure I. 5. Antiferromagnétisme

➤ Le ferrimagnétisme

Les matériaux ferrimagnétiques sont un cas particulier des corps antiferromagnétiques. Dans un sous-réseau, les moments magnétiques des atomes sont inégaux et s'orientent suivant deux directions antiparallèles (Figure I. 6). Leur aimantation totale est non nulle. Mais contrairement aux antiferromagnétiques, leur susceptibilité magnétique est élevée jusqu'à la température de Curie. Au-dessus de cette température, ces matériaux acquièrent un comportement paramagnétique.

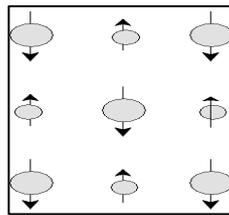


Figure I. 6. Ferrimagnétisme

Parmi les matériaux ferrimagnétiques, on peut citer les ferrites qui sont utilisés en électronique haute fréquence, car ils présentent une forte résistivité (de  $10^5$  et  $10^6 \Omega \cdot m$ ).

### II. 2. 2. Domaines de Weiss et parois de Bloch

Un matériau ferromagnétique possède une aimantation homogène. Il est formé de petits domaines appelés domaines magnétiques ou domaines de Weiss (du nom du physicien Pierre Weiss) dans lesquels les spins sont orientés dans une direction donnée [17]. La structure des domaines magnétiques est aussi responsable du comportement magnétique des matériaux ferrimagnétiques.

Ces domaines sont séparés par des parois appelées parois de Bloch. Dans lesquelles les orientations de spin tournent progressivement. La discontinuité de l'orientation magnétique est alors créée d'un domaine à l'autre (Figure I.7).

Sous l'influence d'un champ magnétique extérieur, les domaines de Weiss peuvent croître et décroître par déplacement des parois de Bloch de manière réversible ou irréversible.

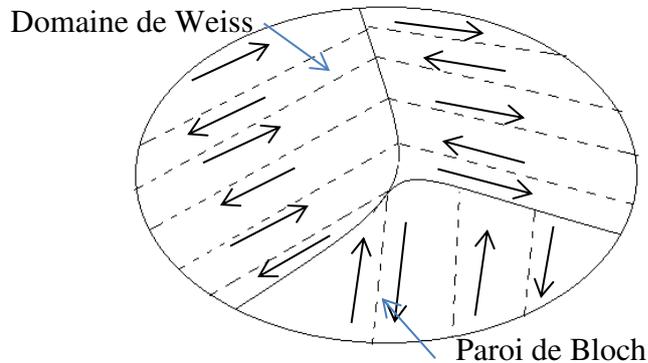


Figure I. 7. Répartition des domaines dans un cristal

### II. 2. 3. Grandeurs magnétiques expérimentales

#### II. 2. 3. 1. Le cycle d'hystérésis ou hystérèse

Les propriétés du matériau peuvent être abordées à partir d'un cycle d'hystérésis [18] qui consiste en une représentation graphique expérimentale de l'évolution de l'aimantation  $M$  face à la variation de l'intensité du champ magnétique  $H$  appliqué, soit  $M = f(H)$  (Figure I.8).

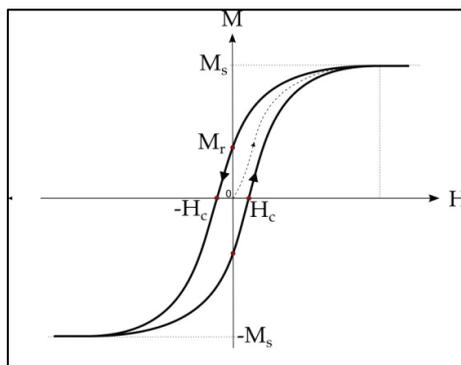


Figure I. 8. Cycle d'hystérésis

Le matériau est initialement désaimanté. Lorsqu'on lui applique un champ magnétique  $H$ , l'aimantation  $M$  croît selon la courbe connue sous le nom de courbe de première aimantation jusqu'à atteindre la valeur la plus élevée du cycle appelée l'aimantation à saturation  $M_s$ . Puis l'aimantation décroît avec la diminution de l'intensité de  $H$ . Quand ce champ appliqué est nul,

## Chapitre 1 : Étude Bibliographique

la valeur de l'aimantation porte le nom d'aimantation rémanente  $M_r$ . Si l'on diminue le champ, la valeur minimale de l'aimantation atteinte est  $(-M_s)$ . À partir de ce point, un processus de croissance se poursuit, l'aimantation augmente jusqu'à s'annuler à une valeur de champ magnétique appliqué dit champ coercitif  $H_c$ . La courbe fermée se nomme alors cycle d'hystérésis.

Par ailleurs, il est possible d'expliquer la formation de l'hystérèse par évolution des domaines de Weiss et les parois de Bloch en fonction du champ appliqué. En effet, ce champ magnétique  $H$  déplace les parois en modifiant la forme et la taille des domaines de Weiss du matériau (Figure I. 9) [19]. Initialement, les moments des domaines sont orientés aléatoirement, l'aimantation et l'induction résultante sont nulles. Lors de l'application d'un champ, les domaines dont le moment ayant une orientation voisine de celle du champ appliqué commencent par s'aligner aux dépens des domaines ayant un moment dans le sens inverse. Ce phénomène continue avec l'augmentation de l'intensité du champ, jusqu'à ce que le matériau ait un seul domaine à moment résultant qui est parallèle au champ.  $M_s$  est alors atteinte lorsque ce moment s'oriente par rotation suivant l'orientation du champ  $H$ .

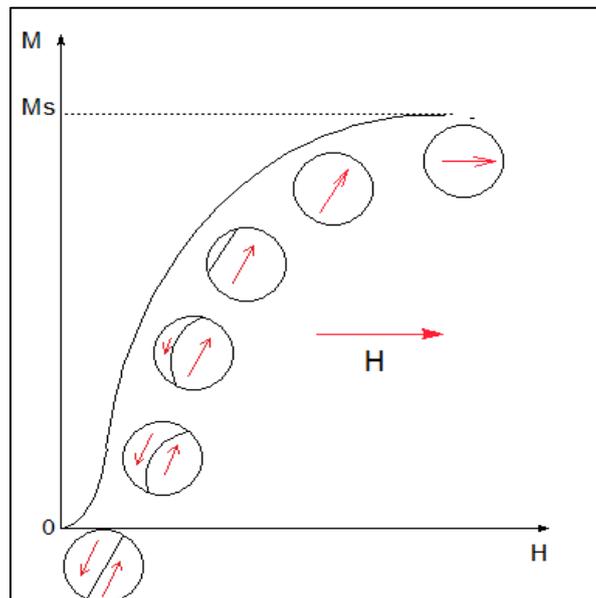


Figure I. 9. Courbe de première aimantation d'un matériau ferromagnétique anisotrope selon un axe facile

### II. 2. 3. 2. Le champ coercitif

Le champ coercitif  $H_c$  [20] est un champ magnétique appliqué dans une direction donnée aux particules aimantées pour annuler leur aimantation. Les matériaux magnétiques comme les ferrites peuvent être répartis selon leurs coercivités en deux familles. Les matériaux qui présentent une faible coercivité sont dit doux, et ceux qui présentent une forte coercivité sont dit durs.

Les matériaux doux s'aimantent et se désaimantent facilement et présentent un cycle d'hystérésis très étroit (Figure I. 10). Ils sont caractérisés par une grande perméabilité initiale et un faible champ coercitif. Ainsi, les ferrites doux sont utilisés dans les transformateurs.

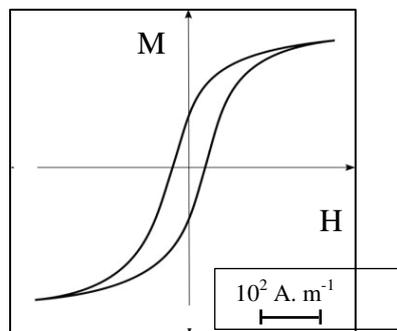


Figure I. 10. Cycle d'hystérésis de matériau magnétique doux

À l'opposé des matériaux durs, les matériaux magnétiques durs s'aimantent et se désaimantent difficilement. Ils présentent un cycle d'hystérésis très large (Figure I. 11), caractérisé par une forte aimantation rémanente, un champ coercitif important, une aimantation à saturation élevée et une faible perméabilité initiale. Par exemple, les ferrites durs sont utilisés généralement pour faire des aimants permanents.

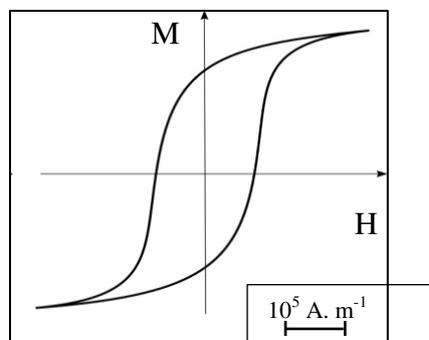


Figure I. 11. Cycle d'hystérésis d'un matériau magnétique dur

### II. 3. Les propriétés magnétiques dynamiques

#### II. 3. 1. Perméabilité relative

La perméabilité magnétique  $\mu$  d'un matériau est définie comme le rapport entre l'induction magnétique  $B$  et le champ magnétique  $H$  présents dans le matériau tel que :

$$\mu = \mu_0 \mu_r \quad (\text{I. 16})$$

Ce terme peut être désigné différemment selon les applications visées : perméabilité initiale, perméabilité initiale complexe et perméabilité réversible.

#### II. 3. 2. Perméabilité initiale

La perméabilité initiale  $\mu_i$  est présente dans le matériau pour des champs et des inductions faibles ( $B < 1$  mT), tel que :

$$\mu_i = \frac{1}{\mu_0} \left( \frac{\partial B}{\partial H} \right)_{H=0} \quad (\text{I. 17})$$

Elle correspond à la pente à l'origine de la courbe  $M = f(H)$  décrite par le cycle d'hystérésis. Elle met en jeu des mécanismes d'aimantation réversibles (déplacements de parois magnétiques ou rotation de l'aimantation). Elle intervient dans toutes les applications dites « à bas niveau » (pour  $M_s/100$ ).

#### II. 3. 3. Perméabilité initiale complexe

En régime dynamique, le champ magnétique alternatif complexe appliqué à un matériau est exprimé par :

$$H(\omega) = h_0 \exp(j\omega t) \quad (\text{I. 18})$$

Où  $h_0$  représente l'amplitude du champ magnétique.

$\omega$  représente la pulsation du signal (soit  $\omega = 2\pi f$ ).

## Chapitre 1 : Étude Bibliographique

Comme le matériau présente des pertes magnétiques, l'induction magnétique peut s'écrire aussi sous la forme complexe :

$$B(\omega) = b_0 \exp(j\omega t + \delta) \quad (\text{I. 19})$$

Où  $\delta$  représente le déphasage entre  $\vec{B}$  et  $\vec{H}$  et qui correspond aux pertes magnétiques dans le matériau.

$b_0$  est l'amplitude de l'induction magnétique.

On peut alors exprimer la perméabilité initiale complexe de la manière suivante :

$$\mu_0 \underline{\mu}(\omega) = \frac{b_0}{h_0} \exp(-j\delta) \quad (\text{I. 20})$$

donc

$$\mu_0 \underline{\mu}(\omega) = \frac{b_0}{h_0} (\cos \delta - j \sin \delta) \quad (\text{I. 21})$$

On peut déduire alors la notation suivante :

$$\mu_0 \underline{\mu}(\omega) = \frac{b_0}{h_0} \cos \delta - \frac{b_0}{h_0} j \sin \delta \quad (\text{I. 22})$$

$$\underline{\mu}(\omega) = \mu'(\omega) - j \mu''(\omega) \quad (\text{I. 23})$$

où  $\mu'$  et  $\mu''$  représentent, respectivement, la partie réelle et imaginaire (pertes magnétiques) de la perméabilité initiale complexe. Les pertes apparaissent lorsque la perméabilité  $\mu'$  commence à décroître et sont maximales à une fréquence que l'on appelle fréquence de résonance ou de relaxation  $f_r$  (Figure I. 12).

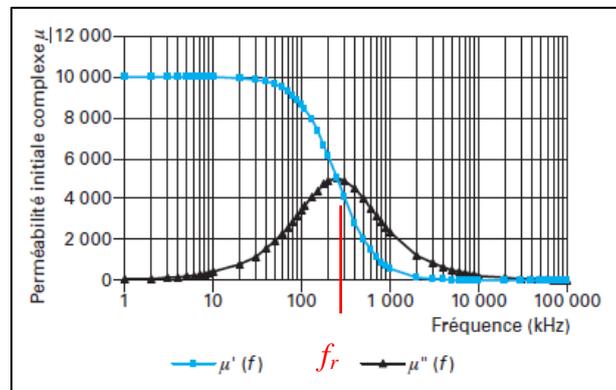


Figure I. 12. Spectre de perméabilité complexe d'un ferrite Mn-Zn [21]

À partir de ces deux expressions, on peut évaluer l'angle de perte :

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\mu''}{\mu'} \quad (\text{I. 24})$$

L'induction magnétique B est alors donnée par l'expression

$$B = \mu_0 (\mu'(\omega) - j \mu''(\omega)) H \quad (\text{I. 25})$$

Les mécanismes d'aimantation à l'origine de la perméabilité initiale complexe sont les déplacements réversibles des parois des domaines magnétiques et la précession gyromagnétique de l'aimantation. Ces mécanismes dépendent de :  $M_s$ , l'énergie d'anisotropie magnétique totale, la taille des grains et la porosité.

### II. 4. Les propriétés des milieux diélectriques

#### II. 4. 1. Permittivité diélectrique

Un diélectrique est un milieu non conducteur (isolant) capable de se polariser en présence d'un champ électrique extérieur. Le champ électrique provoque la création de dipôles électriques à l'état macromoléculaire, il s'agit d'un phénomène de polarisation. Un milieu diélectrique est caractérisé par la permittivité diélectrique  $\varepsilon$  [ $\text{F.m}^{-1}$ ] et la conductivité électrique  $\sigma_{dc}$  [ $\text{S.cm}^{-1}$ ].

#### II. 4. 2. Permittivité complexe et conductivité complexe

L'application d'un champ électrique E à un milieu diélectrique influe sur l'organisation des charges électriques notamment le déplacement des charges et la réorientation des dipôles électriques. Le déplacement électrique D sous l'influence du champ électrique est donné par la relation : linéaire suivante

$$D = \varepsilon_0 \underline{\varepsilon}(\omega) E \quad (\text{I. 26})$$

Pour prendre en compte du déphasage entre D et E, on exprime  $\underline{\varepsilon}$  par un nombre complexe selon la relation suivante :

$$\underline{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j \varepsilon''(\omega) \quad (\text{I. 27})$$

où la partie réelle  $\varepsilon'(\omega)$  représente la permittivité d'un milieu ou permittivité absolue, liée à la polarisation. Elle caractérise l'aptitude du matériau à stocker l'énergie. La partie imaginaire  $\varepsilon''(\omega)$  représente les pertes diélectriques dues au déplacement des charges dans le matériau.

L'angle de pertes caractérise le facteur de dissipation diélectrique. Il est exprimé par :

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (\text{I. 28})$$

Il décrit le rapport de perte d'énergie sur l'énergie emmagasinée dans le diélectrique.

L'application d'un champ électrique  $E$  à un milieu diélectrique engendre aussi un courant de conduction ainsi qu'un courant de déplacement. La densité de courant résultante dans le milieu s'exprime par :

$$J = \underline{\sigma}(\omega) E \quad (\text{I. 29})$$

où  $\underline{\sigma}(\omega)$  est la conductivité complexe. Le lien entre la conductivité et la permittivité complexe peut alors être explicité comme suit :

$$\underline{\sigma}(\omega) = j \omega \varepsilon_0 \underline{\varepsilon}(\omega) \quad (\text{I. 30})$$

$$\underline{\sigma}(\omega) = j \omega \varepsilon_0 [\varepsilon'(\omega) - j \varepsilon''(\omega)] \quad (\text{I. 31})$$

$$\underline{\sigma}(\omega) = \omega \varepsilon''(\omega) + j \omega \varepsilon'(\omega) \quad (\text{I. 32})$$

$$\underline{\sigma}(\omega) = \sigma'(\omega) + j \sigma''(\omega) \quad (\text{I. 33})$$

où la partie réelle de la conductivité  $\sigma'(\omega)$  traduit l'ensemble des pertes ohmiques et diélectriques dans le milieu et la partie imaginaire de la conductivité  $\sigma''(\omega)$  traduit l'aptitude du matériau à stocker de l'énergie sous forme d'un champ électrique.

### II. 4. 3. Mécanismes de polarisation

À l'échelle microscopique, la polarisation est liée à l'induction des moments dipolaires ou à l'orientation des moments dipolaires spontanés (ou permanents). Les principaux mécanismes de polarisation observés dans un matériau sont (Figure I. 13). [22]

- **Polarisation électronique** : due à la déformation du nuage électronique des atomes.
- **Polarisation ionique** : due au déplacement des ions positifs par rapport aux ions négatifs dans les molécules à liaison ionique.
- **Polarisation d'orientation** : résultant de l'orientation des molécules dipolaires rigides.
- **Polarisation interfaciale** : due à un déplacement de charges dans l'ensemble du matériau.

L'effet des différentes polarisations est observé en suivant le comportement de la partie réelle  $\epsilon'$  et de la partie imaginaire  $\epsilon''$  de la permittivité complexe, en fonction de la fréquence.

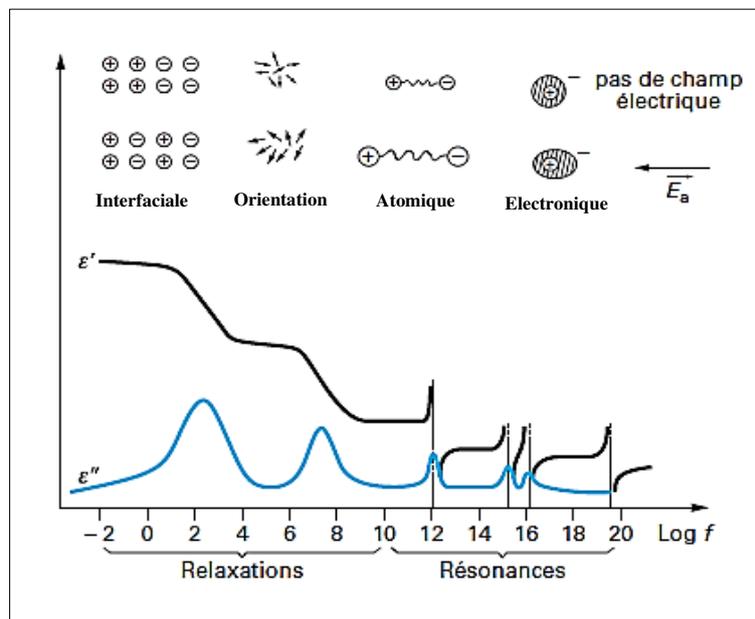


Figure I. 13. Phénomènes de relaxation et mécanismes de polarisation [22]

### II. 4. 4. Relaxation diélectrique

Lorsqu'un champ électrique est appliqué à un milieu diélectrique pour une durée suffisamment longue et que ce champ est supprimé brutalement, la polarisation dans le diélectrique ne revient pas instantanément à zéro. Il faut un certain temps pour que les dipôles reviennent à l'état initial à l'aide de leurs forces intérieures. La formation de la polarisation suivant un champ électrique est similaire, le diélectrique prend un certain temps pour atteindre sa valeur maximale. Ce phénomène est décrit par le terme général de "relaxation diélectrique".

### III. Les polymères conducteurs

#### III. 1. Généralités sur les polymères conducteurs

Les études des premiers polymères conducteurs ont commencé avec les travaux de Heeger, MacDiarmid et Shirakawa en 1977 [23] sur la conductivité du polyacétylène grâce à un dopage à l'iode. En effet, ils ont démontré qu'il est possible de faire varier la conductivité de ce polymère moyennant un dopage permettant de passer d'un état isolant à un état conducteur. La conductivité électrique de ce matériau pouvait atteindre des valeurs jusqu'à  $10^5 \text{ S.cm}^{-1}$ .

La découverte de Heeger, MacDiarmid et Shirakawa a été un bouleversement de la perception des polymères organiques ; cette découverte leur a valu le prix Nobel de la chimie, l'an 2000.

Dès lors, différentes familles de polymères conducteurs ont été synthétisées. Entre autres, on peut citer le polyacétylène [24], le polyparaphénylène [25-27], le polyphénylène [28], le polythiophène [29], le polypyrrole [30,31], ainsi que la Polyaniline [32-35].

Parmi les polymères conducteurs existants, la Polyaniline (Pani) est très utilisée en raison de ses propriétés optiques, électrochimiques, sa bonne stabilité chimique et surtout ses propriétés de conduction électronique permettant d'atteindre des conductivités supérieures à  $10^4 \text{ S.cm}^{-1}$ .

#### III. 2. Classification des polymères conducteurs

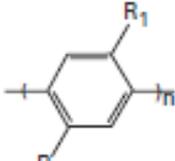
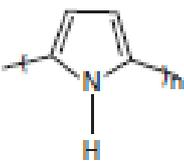
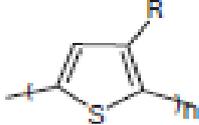
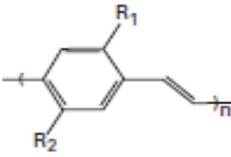
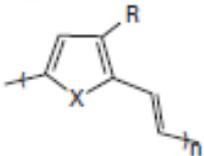
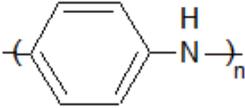
Les polymères conducteurs appartiennent à la famille des polymères  $\pi$ -conjugués. Ces polymères se caractérisent par une structure alternant des liaisons simples (type  $\sigma$ ) et des liaisons doubles (type  $\pi$ ) dans leurs chaînes carbonées, permettant la délocalisation des électrons  $\pi$  le long de la macromolécule. Les polymères conducteurs peuvent être classés selon la structure de leur chaîne carbonée en différentes familles [36].

- les polymères polyéniques dont la chaîne carbonée est linéaire comme le polyacétylène (PA).
- les polymères aromatiques hétérocycliques dont la chaîne contient des hétérocycles aromatiques comme le polyparaphénylène (PPP) et ses dérivés, le polypyrrole (PPy), le polythiophène (PT) et ses dérivés ou le polyéthylène dioxythiophène (PEDOT).

## Chapitre 1 : Étude Bibliographique

- les polymères mixtes dont les chaînes alternent des hétérocycles et des doubles liaisons comme le polyphénylène vinylène et ses dérivés (PPV) et le polyhétéroarylène vinylène et ses dérivés (PTV).
- les polymères aromatiques avec des hétéroatomes dont la chaîne est formée de cycles aromatiques contenant des hétéroatomes comme le polyparaphénylène sulfide (PPS) et la Polyaniline (Pani) (Tableau I. 2).

Tableau I. 2. Les grandes familles des polymères conducteurs

Famille	Exemple de polymère
Les polymères polyéniques	Polyacétylène 
Les polymères aromatiques hétérocycliques	polyparaphénylène  Polypyrrole  Polythiophène 
Les polymères mixtes	Polyphénylène vinylène  Polyhétéroarylène vinylène 
Les polymères aromatiques avec des hétéroatomes	Polyaniline 

La conductivité d'un matériau dépend généralement de la densité de porteurs de charges et de leur mobilité. Dans le cas des métaux, les porteurs de charges sont les électrons, alors que dans les polymères conducteurs, les électrons ainsi que les trous sont capables de se déplacer librement générant un courant. La conductivité varie aussi en fonction de la température ; elle

diminue lorsque la température augmente pour les métaux [37], tandis qu'elle augmente pour les polymères conducteurs [38]. La conductivité de ces derniers peut être contrôlée par le dopage (Figure I. 14). Elle peut évoluer d'un état isolant  $\sigma < 10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$ , à celui d'un semi-conducteur  $\sigma \sim 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ , jusqu'à celui d'un conducteur  $\sigma > 10^5 \text{ S.cm}^{-1}$  [39].

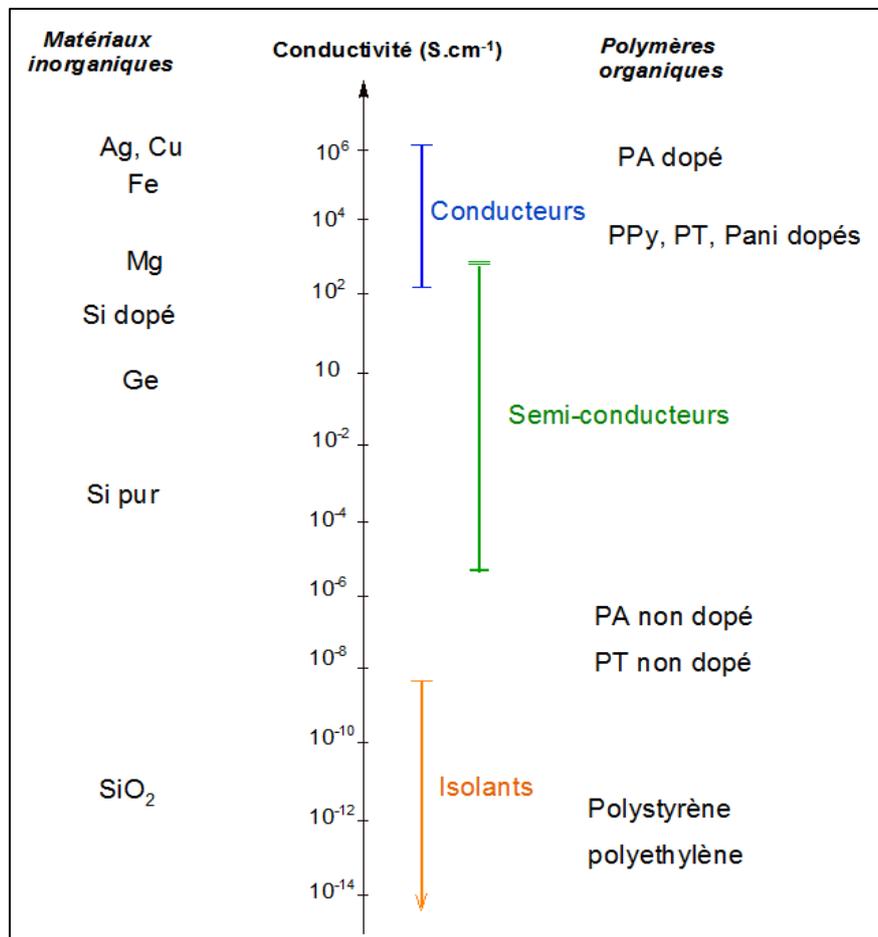


Figure I. 14. Conductivité électrique des polymères conducteurs intrinsèques

### III. 3. Structure électronique des polymères conducteurs

Dans le cas des polymères conducteurs, la conduction électronique et le transport des charges sollicitent la création de porteurs de charges libres le long de la chaîne polymérique. Leur structure électronique dépend de la théorie des bandes, conçue au départ pour interpréter la conduction dans les semi-conducteurs.

Dans un semi-conducteur, les bandes d'énergie correspondent aux niveaux d'énergie qui sont permis, ou interdits aux électrons des éléments ou des composés formant le matériau. La dernière bande remplie est appelée bande de valence BV ou HOMO (High Occupied

Molecular Orbitals) et la bande immédiatement supérieure est la bande de conduction BC ou LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbitals). La bande d'énergie comprise entre ces deux niveaux correspond à la bande interdite ou l'énergie de Fermi ou plus simplement "gap".

La différence d'énergie  $E_g$  entre ces deux niveaux ( $E_g = E_{BC} - E_{BV}$ ), de l'ordre de l'électronvolt (eV), constitue la largeur du gap qui détermine les propriétés électriques intrinsèques du matériau [40]. La position des bandes d'énergie pour un métal, un semi-conducteur et un isolant, est schématisée dans la figure I. 15.

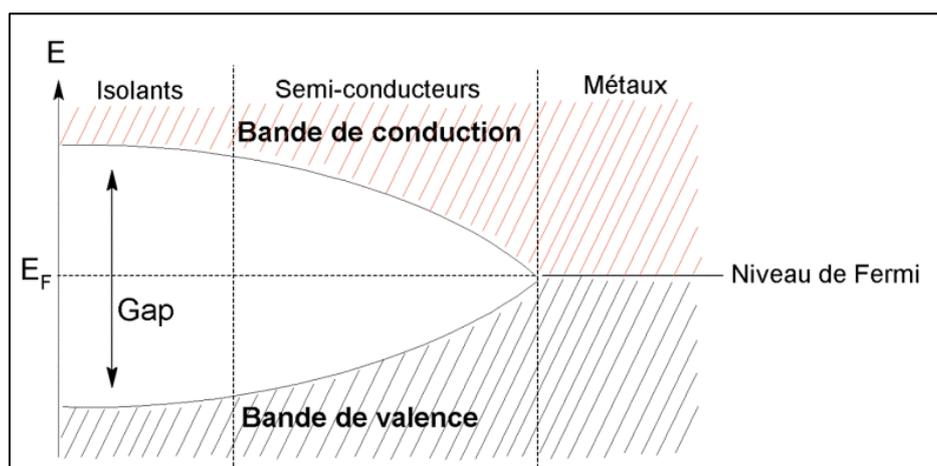


Figure I. 15. Schéma théorique établi selon la théorie des bandes d'énergie

Les polymères  $\pi$ -conjugués non dopés sont des semi-conducteurs voire des isolants à l'état neutre. Leur conductivité électronique  $\sigma_{dc}$  est de l'ordre de  $10^{-12}$  S.cm<sup>-1</sup>. Le tableau I. 3 regroupe les gaps des polymères conjugués les plus étudiés.

Tableau I. 3. Gap des principales familles de polymères conjugués

Polymère conjugué	Gap (eV)		Polymère conjugué	Gap (eV)	
PPP	2,7	[41]	Trans-PA	1,4 – 1,5	[44]
PPV	2,5 – 2,7	[42]	Pani-EB	1,4	[45]
PPY	3,2	[43]	Pani-PNGP	1,8 – 2,0	[45]
PT	2,0 – 2,1	[43]	Pani-LEB	3,8	[45]

### III. 4. Dopage des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs à l'état neutre ou réduit sont des isolants. Grâce à un processus appelé dopage, ils se transforment en matériaux conducteurs par l'introduction de porteurs de charges mobiles. Le terme dopage est adopté de la physique du solide par analogie au dopage des semi-conducteurs inorganiques. Cependant, le dopage des polymères conducteurs est totalement différent de celui des semi-conducteurs inorganiques.

En fait, le dopage des polymères est une réaction chimique pour augmenter la conductivité du polymère pour atteindre des valeurs proches de celle des métaux (Figure I. 16).

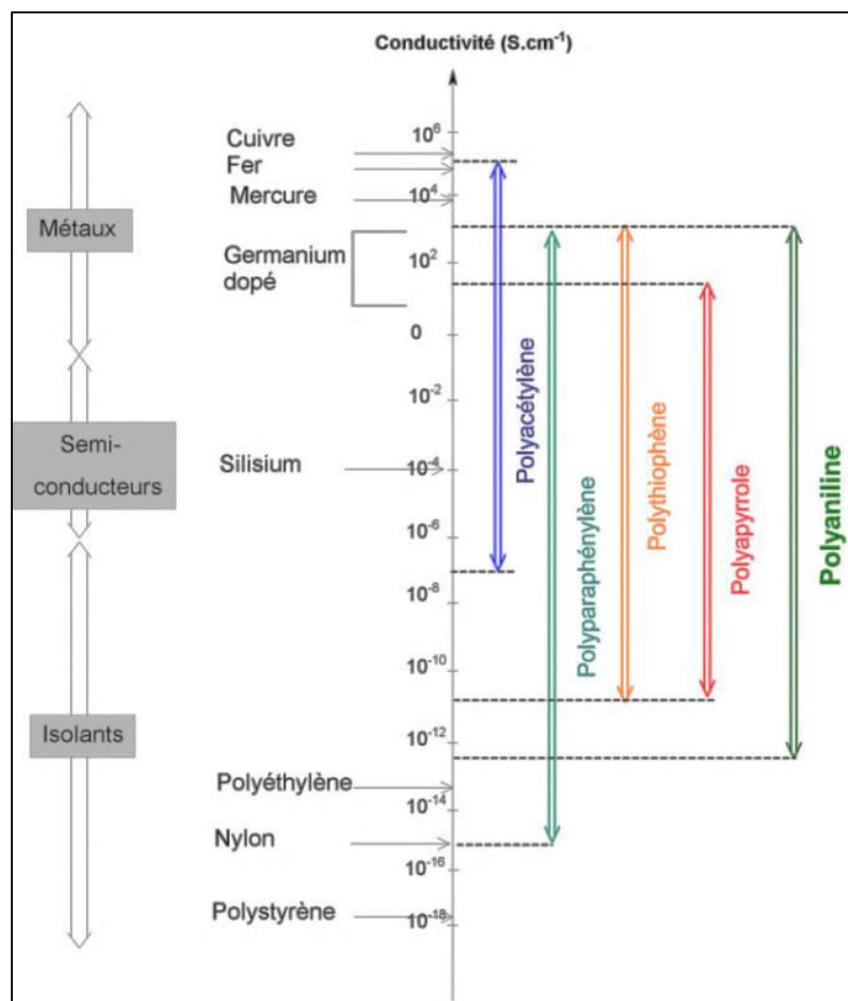


Figure I. 16. Conductivité des divers polymères conducteurs et de matériaux classiques

Généralement, ce dopage est réalisé par une réaction d'oxydoréduction qui consiste à introduire des espèces donneuses : dopage de type n (réduction du polymère) ou accepteuses

d'électrons : dopage de type p (oxydation du polymère). Ces espèces sont appelés dopants ou contre ions qui assurent l'électroneutralité du matériau. Des charges électriques sont alors créées sur les chaînes polymériques. L'augmentation du taux de dopage permet d'assister à une transition isolant-conducteur [46].

### III. 5. Porteurs de charges

La conduction électronique dans le cas des polymères conducteurs et le transport des charges de façon générale nécessitent au préalable la possibilité de créer des porteurs de charges libres. En effet, lors de l'injection d'une charge dans un squelette polymérique un défaut de charges est créé, accompagné d'une modification locale de la géométrie de la chaîne. Comme vu précédemment, des états d'énergie sont alors créés dans le gap dû au décalage de la bande de valence et de la bande de conduction [47].

Les polymères conjugués sont classés suivant deux catégories selon la symétrie de leur état fondamental. L'état fondamental dégénéré où plusieurs formes différentes du même polymère présentent la même énergie (cas du polyacétylène). L'état fondamental non dégénéré où la permutation conduit à une structure d'énergie différente, éventuellement plusieurs formes associées à des minimaux d'énergies locales, mais, une seule forme est associée au minimum général (cas du polythiophène).

L'introduction des charges par dopage de ces polymères conduit à la formation des porteurs de charges sur la chaîne macromoléculaire. Ces charges formées sont appelées solitons pour les polymères à l'état fondamental dégénéré et polaron ou bipolaron pour les polymères à l'état fondamental non dégénéré [47].

## IV. La Polyaniline

### IV. 1. Présentation

La Polyaniline, plus connue sous le nom du « noir d'aniline », est étudiée depuis le XIX<sup>ème</sup> siècle [48,49]. En 1862, Letheby, a obtenu la Polyaniline pour la première fois par une synthèse électrochimique [50]. Suite aux travaux Letheby, de nombreuses études ont été consacrées à la préparation du noir d'aniline, ainsi qu'à la compréhension du mécanisme réactionnel [51,52].

C'est en 1910 que Green et Woodhead ont réussi à définir la terminologie actuelle de la Polyaniline et de ses différents degrés d'oxydation [53]. Ils ont contribué à l'explication des différents états redox et protonés de ce polymère.

Deux décennies plus tard, Shirakawa et al. ont découvert les propriétés de conduction de la polyaniline, ouvrant ainsi une nouvelle perspective aux polymères conducteurs [54].

Après cette découverte, MacDiarmid et al. [55,56] et Travers et al. [57] ont rapporté le mécanisme détaillé de la formation de la Polyaniline. Ce mécanisme est accompagné d'une augmentation remarquable de la conductivité de plus de 10 ordres de grandeur (jusqu'à  $1 - 5 \cdot 10^2 \text{ S.cm}^{-1}$ ) mettant en évidence les propriétés de conduction de la Polyaniline, reconnue étant comme un des polymères intrinsèquement conducteurs.

La structure générique des différentes formes de la Pani est présentée dans la figure I.17.

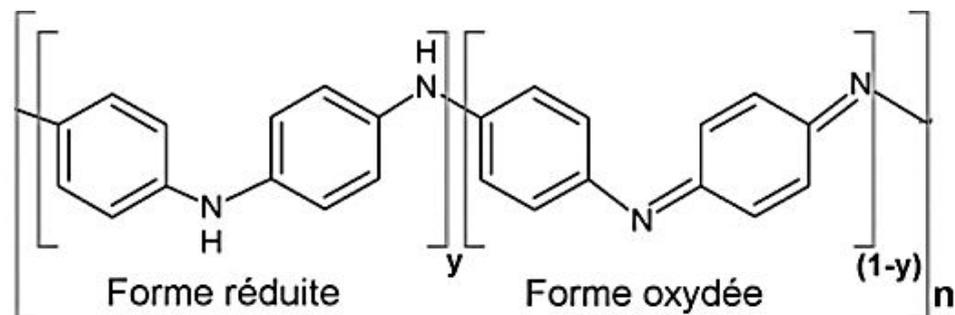


Figure I. 17. Structure générique de la Polyaniline

où  $y$  rend compte de la fraction des unités réduites associées aux amines et  $(1-y)$  correspond à la fraction des unités oxydées contenant les imines. MacDiarmid [58-61] a défini trois valeurs discrètes de la quantité  $(1-y)$  :

- $(1-y) = 0$  : le polymère est totalement réduit, il s'agit de **leucoéméraldine base**.
- $(1-y) = 0,5$  : le polymère est semi oxydé, il est connu sous le nom de **l'éméraldine base**.
- $(1-y) = 1$  : le polymère est totalement oxydé, c'est la **pernigraniline base**.

Ces trois formes de la Polyaniline sont des composés isolants (Figure I. 18). En milieu acide ces polymères sont protonés sur leurs sites amines ou imines. Donc, à ces différents états d'oxydation, s'ajoute l'effet de la protonation pour devenir des matériaux conducteurs. Ce

phénomène sera plus développé dans le paragraphe suivant consacré au dopage de la Polyaniline.

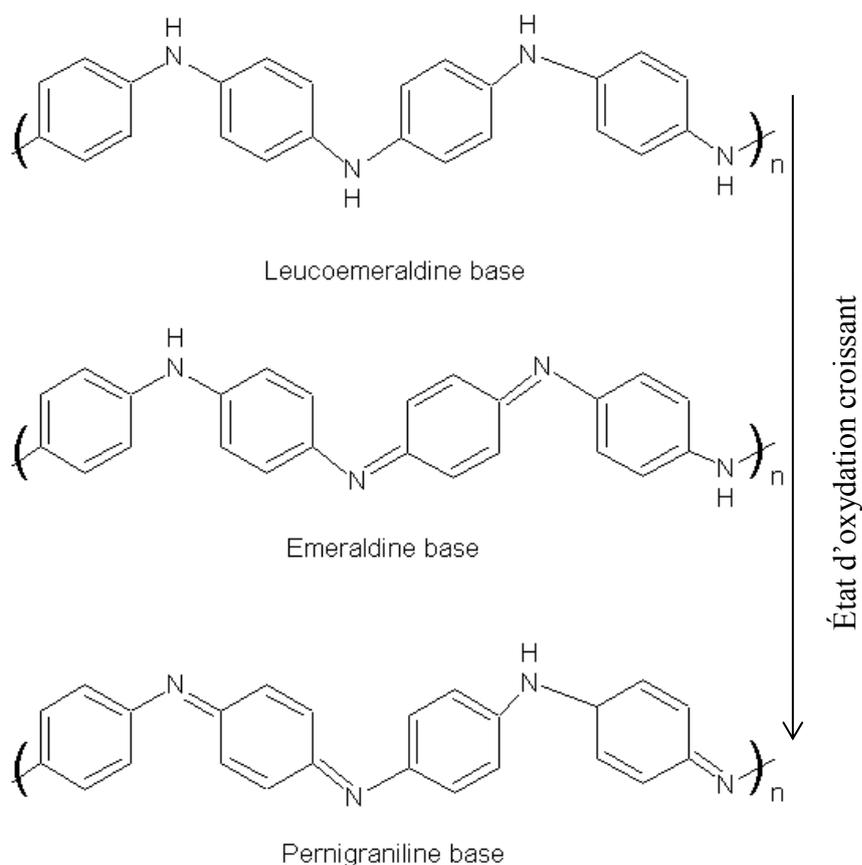


Figure I. 18. Différents états d'oxydation de la Polyaniline

### IV. 2. Dopage de la Polyaniline

Comme pour les autres polymères conducteurs, le dopage de la Polyaniline peut s'effectuer grâce à une réaction d'oxydoréduction qui correspond à une modification du nombre d'électrons du système  $\pi$ . Dans le cas de la Polyaniline, un dopage de type p est observé. Ce processus permet de créer une charge positive délocalisée, accompagnée par l'insertion d'un contre-ion dopant pour équilibrer la charge sur la chaîne polymérique [62,63].

Le dopage de la Pani peut également s'effectuer sans modification du nombre d'électrons du système  $\pi$ , suite à un dopage acido-basique ou la protonation. Contrairement au dopage redox, seul le nombre d'électrons des orbitales p dans les sites imine sont impliquées [64]. Ce processus est rendu possible par les propriétés acido-basiques de la Polyaniline. En effet, la Pani possède deux pKa égaux à 2,5 et 5,5 attribués aux fonctions quinone diimines et benzène diamines, respectivement [65,66].

Par conséquent, ce polymère présente la particularité de passer de l'état isolant à l'état conducteur soit par oxydation, soit par protonation comme indiqué dans la figure I. 18 suivante.

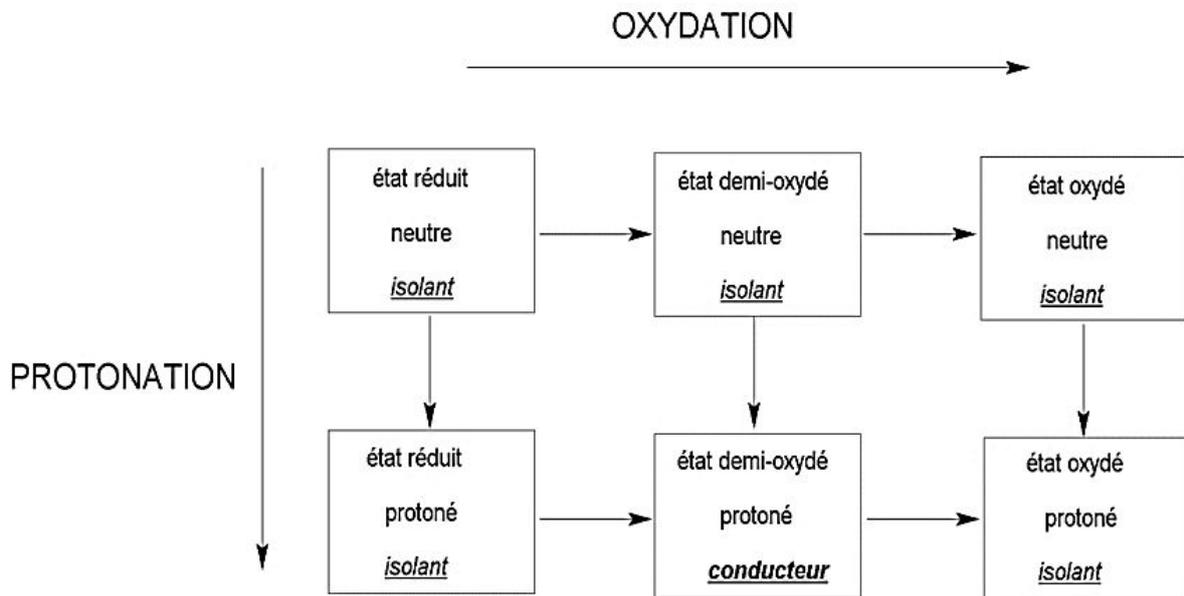


Figure I. 19. Dopage des différents états de la Polyaniline

Chaque état de base de la Polyaniline peut être protonée par un acide pour donner le sel de Polyaniline correspondant. Seul le dopage protonique de l'état semi-oxydé (Pani-Émelaldine Base) permet d'aboutir à un sel d'émeraldine conducteur (Figure I. 20).

La chaîne polymérique protonée effectue un réarrangement redox interne pour ne laisser place qu'à des cycles benzéniques (énergétiquement équivalents) accompagnés par l'insertion du contre-ion, assurant ainsi l'électroneutralité du système pour former l'émeraldine sel. Un taux de protonation est alors défini par le rapport du nombre de contre-ions inséré à celui d'atomes d'azote qui peut atteindre un maximum de 50 % molaire (protonation des sites imines de l'émeraldine base).

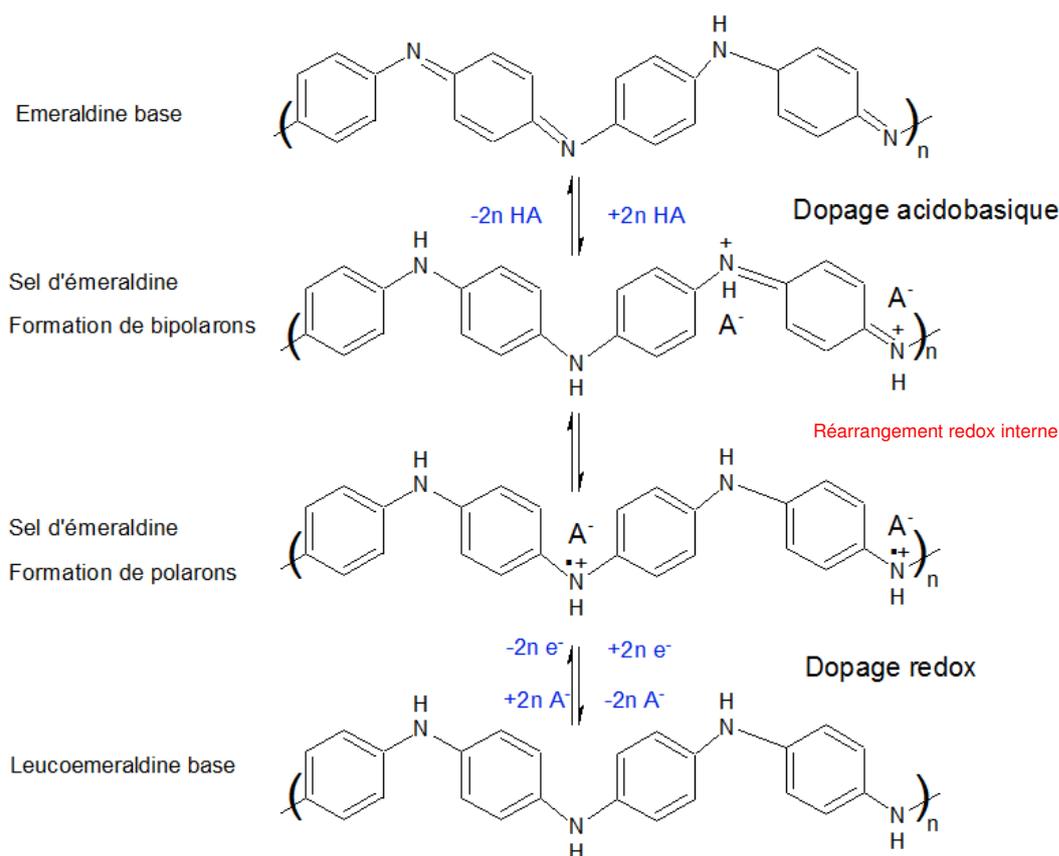


Figure I. 20. Dopage protonique de l'émeraldine base et dopage redox de la leucoéméraldine base (HA : acide,  $A^-$  : contre ion)

### IV. 3. Synthèse de la Polyaniline

Diverses méthodes de synthèse ont été développées pour l'élaboration de la Polyaniline. On trouve des méthodes physiques telles que l'électrospinning [67], la lithographie [68], le spincoating [69] et l'irradiation par plasma pulsé [70], mais aussi des méthodes chimiques en utilisant un gabarit ou «template», avec des templates durs dits « hard template » [71-73] ou avec des templates souples dits « soft template » [74-78], ou également sans l'utilisation d'un gabarit (''template-free method'') ; par exemple la polymérisation sans agitation [79], la synthèse mécano-chimique [80] et la synthèse électrochimique (mode voltampérométrie cyclique [81], potentiostatique [82] et galvanostatique [83]).

Dans le cadre de notre travail, nous avons choisi de synthétiser la Polyaniline par la polymérisation chimique oxydative de l'aniline ( $C_6H_5NH_2$ ) par un agent oxydant. Cette voie de synthèse a été développée par MacDiarmid et al en 1985 [84]. Elle présente l'avantage d'être simple et souvent utilisée pour synthétiser la Pani.

## Chapitre 1 : Étude Bibliographique

---

Plusieurs études ont montré que différents paramètres expérimentaux influent sur les propriétés du polymère obtenu. Ces paramètres peuvent être classés selon un ordre hiérarchique suivant leur importance : la nature de l'oxydant, le rapport molaire oxydant/monomère, le temps de polymérisation et la nature du dopant :

- La nature de l'oxydant

La procédure standard de synthèse est réalisée du persulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (APS) comme oxydant. Toutefois, le choix de l'oxydant doit satisfaire deux critères : sa capacité d'oxyder l'aniline ( $E_{\text{oxydant}} > E_{\text{aniline}}$ ) et sa stabilité dans le milieu réactionnel. MacDiarmid et al [84] ont synthétisé la Pani en milieu aqueux acide (HCl) en présence d'aniline par l'ajout d'une solution de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ( $E^\circ (\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 1760 \text{ mV/ECS}$ ). De nombreux agents oxydant ont été ensuite utilisés comme le  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{KBrO}_3$ ... La seule condition est d'éviter les éventuelles dégradations chimiques (iodation, chloration, décomposition suite à des réactions de réticulations chimiques...) provoquées par l'oxydant lors de sa réaction avec le monomère comme par exemple avec le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $E^\circ (\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1530 \text{ mV/ECS}$ ) [85].

- Le rapport molaire oxydant/monomère

Un autre paramètre de la synthèse qui influence les propriétés du polymère obtenu est le rapport oxydant/aniline. Pron et al [86] ont suggéré d'utiliser un rapport normalisé qui se définit par

$$K_N = 2,5 \frac{n_{\text{aniline}}}{n_{\text{oxydant}} n_e} \quad (\text{I. 34})$$

$n_{\text{aniline}}$  = nombre de moles d'aniline

$n_{\text{oxydant}}$  = nombre de mole d'oxydant

$n_e$  = nombre d'électrons nécessaires pour réduire une molécule d'oxydant

Pour une réaction de polymérisation où la Pani est obtenue sous sa forme émeraude, chaque monomère doit arracher en moyenne 2,5 électrons. Dans le cas du peroxydisulfate d'ammonium, le rapport  $K_N$  est égal à 1,25 du au caractère électronique du couple  $(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-})$ .

- Le temps de la polymérisation

Le temps de la réaction de synthèse joue un rôle important pour la formation du Polyaniline. Des études réalisées par Cao et al. [87] et Gospodnova et al. [88] ont démontré l'existence de deux mécanismes compétitifs lors de la préparation du polymère : la polymérisation et la dégradation de la chaîne moléculaire sur les sites quinone diimines. Ce dernier s'est révélé s'accroître avec l'augmentation du temps de synthèse (supérieur à 4 heures pour la procédure standard).

- La nature du dopant

La procédure standard utilise l'acide hydrochlorique (HCl) comme dopant [89,90]. La poudre conductrice Pani (HCl), une fois compactée sous forme de pastille, révèle une conductivité électrique de l'ordre de 1 à 20 S.cm<sup>-1</sup>. De nombreux dopants ont été ensuite utilisés par différents chercheurs :

- Les acides minéraux : l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [91], l'acide hydrofluorique (HF) [92], l'acide perchlorique (HClO<sub>4</sub>) [93], ...
- Les acides organiques : acide formique, acide acétique, acide acrylique, ... [94]
- Les acides sulfoniques : acide camphre sulfonique (CSA) [95-97], acide méthane sulfonique (MeSA) [98], acide p-toluène sulfonique (PTSA) [99], acide dodecyl benzenesulfonique (DBSA) [100],...;
- Les acides phtaliques [101]

### IV. 4. Application de la Polyaniline

La Pani est considérée comme très prometteuse pour plusieurs applications dans divers domaines. Les principales applications sont citées dans le Tableau I. 3.

Tableau I. 4. Principales applications de la Pani

Applications à l'état non dopé	Applications à l'état dopé
Les lasers polymères [102]	Les matériaux électrochromes [106]
Les cellules photovoltaïques [103]	Le blindage électromagnétique [107]
Les transistors à effet de champs [104]	Les revêtements anticorrosion [108]
Les diodes électroluminescentes [105]	

### V. Les ferrites

#### V. 1. Généralités

Les ferrites sont des oxydes magnétiques dont la classe peut être subdivisée en trois principales familles [109].

##### V. 1. 1. Les ferrites spinelles ( $XFe_2O_4$ ; $X$ : métal bivalent = Co, Ni, Zn ...)

Les ferrites spinelles ont une structure cristalline cubique à faces centrées [110]. Leur nom provient du fait qu'ils possèdent la même structure cristallographique que le spinelle minéral  $MgAl_2O_4$ . Ce sont des matériaux magnétiquement doux (faible champ coercitif). Ils sont employés comme noyaux magnétiques dans des systèmes ayant une gamme de fréquences comprise entre 10 kHz et 1GHz [111].

##### V. 1. 2. Les ferrites grenats ( $X_3Fe_5O_{12}$ ; $X$ = terre rare ou yttrium)

Les ferrites grenat sont de structure cubique [112]. Leur nom provient du fait qu'ils possèdent la même structure cristallographique que le grenat  $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$ . Leur formule générale est du type  $X_3Fe_5O_{12}$  où  $X$  est généralement un ion de terre rare. Le plus répandu est le grenat d'yttrium-Fer noté YIG,  $Y_3Fe_5O_{12}$ . Ce sont des matériaux magnétiquement doux (faible champ coercitif). Ces matériaux sont employés dans la gamme des hyperfréquences [113].

##### V. 1. 3. Les ferrites hexagonaux

Les hexaferrites sont ainsi appelés car ils cristallisent dans le système hexagonal [114]. Il en résulte des propriétés d'anisotropie magnétocristalline tout à fait remarquables qui les distinguent des ferrites cubiques, notamment des spinelles. Ce sont des matériaux magnétiquement durs car ils ont une forte coercivité. On les utilise principalement pour la production d'aimants permanents [115]. Les plus étudiés sont les hexaferrites de strontium  $SrFe_{12}O_{19}$  et les hexaferrites de baryum  $BaFe_{12}O_{19}$ . Ce dernier est le composé intéressant pour notre travail.

### V. 2. Propriétés des hexaferrites

#### V. 2. 1. Composition chimique

Les hexaferrites se distinguent à la fois par leurs compositions et par leurs structures cristallines [114]. Ils se classent en quatre grandes familles, nommées M, Z, Y et W comme représentées sur le diagramme de la figure I. 21.

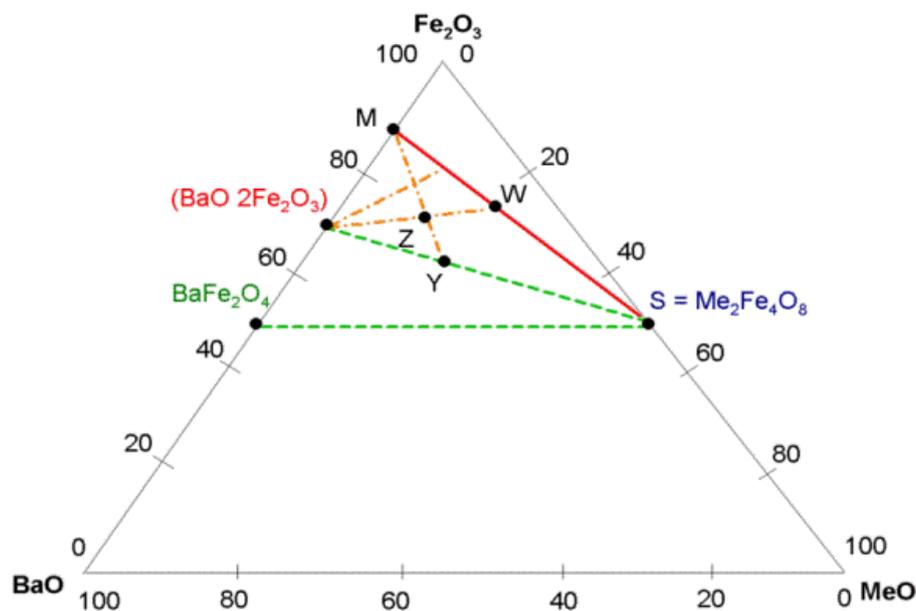


Figure I. 21. Diagramme de composition des ferrites ferromagnétiques [114]

Les sommets du triangle correspondent aux oxydes BaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et MeO (Me est un ion trivalent ou un arrangement d'ions bivalents et tétravalents). Le baryum peut être partiellement ou complètement remplacé par Ca, Sr ou Pb. L'un des points de la droite entre BaO et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> représente le ferrite de baryum BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> non ferromagnétique et l'autre le BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. Le point S représente le spinelle Me<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>8</sub>. Toutefois, on se contente très souvent d'un classement en deux familles : les hexaferrites à axe facile et les hexaferrites à plan facile (Tableau I. 5).

Tableau I. 5. Différents types d'hexaferrites

Phase	Formule	Anisotropie
W	$Ba_2Me_2Fe_{16}O_{22}$	Dépend de la composition
Y	$Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$	Plan facile
Z	$Ba_3Me_2Fe_{24}O_{22}$	Dépend de la composition
M	$AFe_{12}O_{19}$	Axe facile

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

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

### V. 2. 2. Propriétés structurales de l'hexaferrite de baryum

L'hexaferrite de baryum ( $BaO \cdot 6 Fe_2O_3$ ) et de strontium ( $SrO \cdot 6 Fe_2O_3$ ) sont les matériaux qui ont le plus grand intérêt. Selon Adelskod [116] leur structure cristalline est identique à celle de la magnétoplombite, dont la composition est  $Pb(FeMnAl)_{12}O_{19}$ . Ils appartiennent au groupe d'espace  $P6_3/mmc$ . La symétrie hexagonale de ces ferrites est basée sur un empilement compact de 10 couches d'ions  $O^{2-}$  aux quelles ont été substitués des ions lourds de dimension voisine,  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ...

La maille élémentaire hexagonale contient deux formules  $BaFe_{12}O_{19}$  de paramètres  $a = b = 5,9$  nm et  $c = 23,2$  nm schématisée sur la figure I. 22. Pour une formule unité  $BaFe_{12}O_{19}$ , dix des douze  $Fe^{3+}$  sont en sites octaédriques et les deux restants sont en sites tétraédriques.

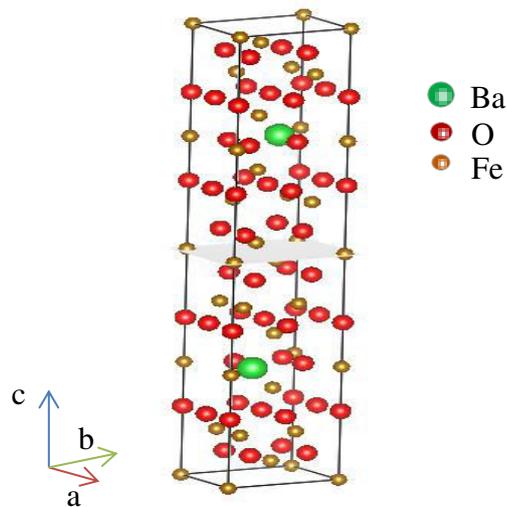


Figure I. 22. Maille élémentaire de  $BaFe_{12}O_{19}$

## Chapitre 1 : Étude Bibliographique

Selon Braun, [117] la structure de l'hexaferrite de baryum correspond à des empilements le long de l'axe c de blocs notés R, S, R\* et S\* (ou \* désigne la rotation de 180° autour de l'axe c), donnée sur la Figure I. 23. Le bloc R est appelé bloc hexagonal. Sa formule chimique  $\text{BaFe}_6\text{O}_{11}$  contient six ions  $\text{Fe}^{3+}$  dont cinq ions dans des sites octaédriques et un entouré de cinq ions oxygène situé au sommet d'une bipyramide trigonal. Le bloc S appelé bloc spinelle possède une structure spinelle cubique. Sa formule chimique  $\text{Fe}_6\text{O}_8$  contient aussi six ions  $\text{Fe}^{3+}$  dont quatre ions dans des sites octaédriques et deux dans des sites tétraédriques schématisés sur la figure I. 24.

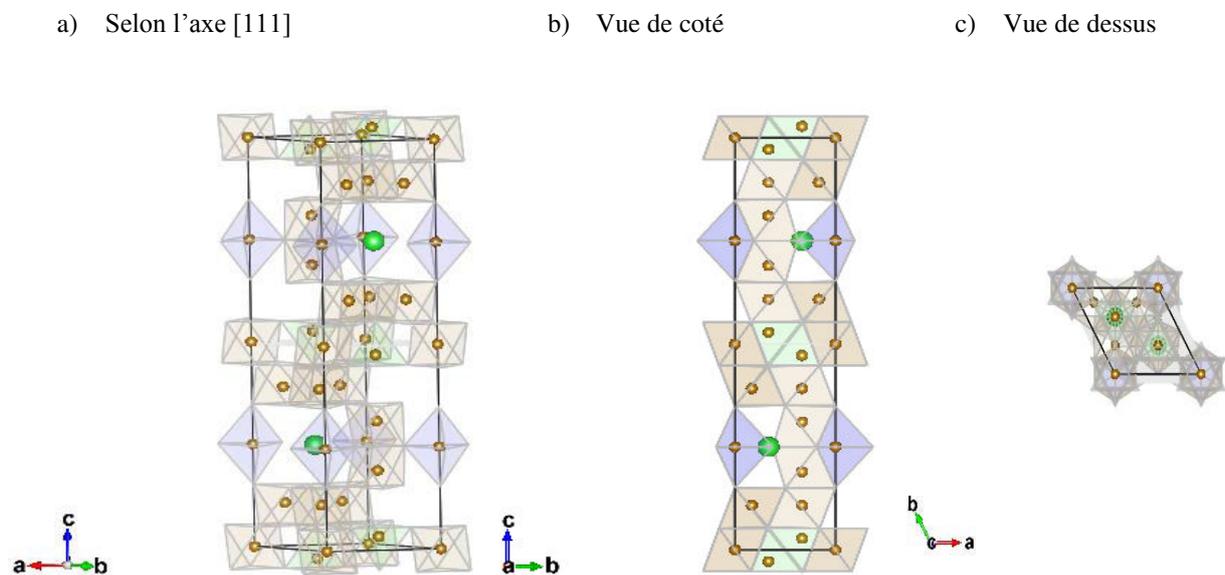


Figure I. 23. Représentation perspective de la structure hexagonale de  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

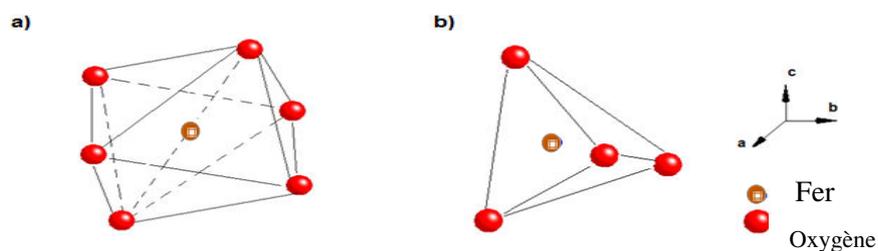


Figure I. 24. a) site octaédrique b) site tétraédrique

### V. 3. Propriétés magnétiques

Généralement, les ferrites hexagonaux sont des matériaux ferrimagnétiques caractérisés par leur forte aimantation à saturation et une forte anisotropie magnétocristalline selon l'axe c.

#### V. 3. 1. Le moment magnétique

Les propriétés magnétiques de l'hexaferrite de baryum dépendent des moments magnétiques des ions  $\text{Fe}^{3+}$ . Elles sont régies par les règles de la théorie du superéchange développée par Kramers dès 1934 [118] et reprise par Anderson (1950) [119]. Ces règles sont basées sur les relations de symétrie et de nombre d'électrons qui occupent les orbitales atomiques en recouvrement.

Généralement, le superéchange s'effectue par l'intermédiaire des ions oxygène et conduit à une configuration stable de moments antiparallèles. Son intensité est inversement proportionnelle à la distance entre les ions métalliques M et l'ion oxygène. Afin d'expliquer ce phénomène, considérons un système formé de deux ions métalliques  $M_1$  et  $M_2$ , séparés par un ion d'oxygène.

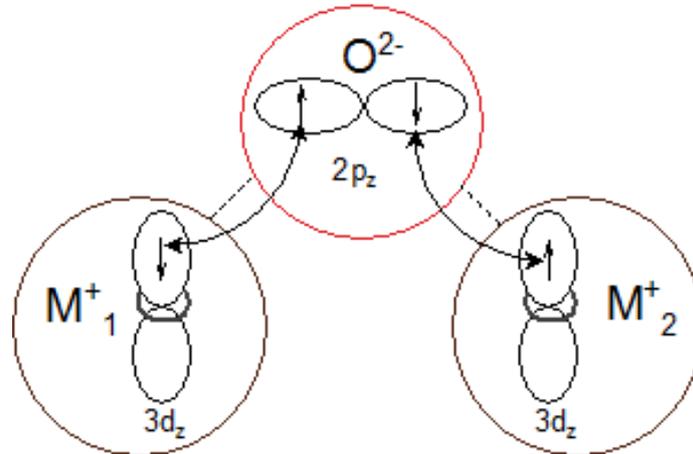


Figure I. 25. Liaisons superéchange  $M_1$ -O- $M_2$

L'oxygène, avec un déficit de deux électrons dans l'orbitale  $2p_z$ , va tendre à capter deux électrons des deux ions métalliques  $M_1$  et  $M_2$  pour compléter sa couche externe. Néanmoins ces électrons ne restent pas que sur l'atome d'oxygène mais retournent à leur atome métallique d'origine. Au sein de ce dernier, les spins doivent satisfaire la règle de Hund relativement à l'ion  $M_1$  (respectivement  $M_2$ ). Ces deux électrons occupent les deux états d'énergie maximum

## Chapitre 1 : Étude Bibliographique

dans la couche  $2p_z$  de l'oxygène, le principe de Pauli leur impose d'avoir des spins opposés. Par suite, les moments magnétiques de  $M_1$  et  $M_2$  sont orientés de façon antiparallèle. La forme de l'orbitale  $2p_z$  implique que la liaison de superéchange varie pour des angles entre les ions métalliques de  $180^\circ$  (plus forte) et  $90^\circ$  (plus faible).

Pour les hexaferrites, les ions  $Fe^{3+}$  sont répartis sur cinq sites cristallographiques : trois sites octaédriques 2a, 12k et  $4f_2$ , un site tétraédrique  $4f_1$  et un site biryramide trigonal 2b (Tableau I. 6).

Tableau I. 6. Les différents sites dans l'hexaferrite de baryum

Site	Type	Nombre d'ion de Fer	Spin	Bloc
12k	Octaédrique	6	↑ Up	S-R
$4f_1$	Tétraédrique	2	↓ Down	S
$4f_2$	Octaédrique	2	↓ Down	R
2a	Octaédrique	1	↑ Up	S
2b	Bipyramide trigonale	1	↑ Up	R

La structure magnétique est alors donnée grâce à la théorie de Néel [120] sur le ferrimagnétisme pour ces cinq sites dont trois sont parallèles (12k, 2a et 2b) et deux antiparallèles ( $4f_1$  et  $4f_2$ ) qui sont couplés par les interactions de superéchange à travers les ions d'oxygène (Figure I. 26). Le moment magnétique résultant est alors déduit de la somme algébrique des moments magnétiques de fer dans des positions différentes selon la formule :

$$M = M (12k + 2b + 2a) \uparrow - M (4 f_1 + 4 f_2 ) \downarrow \quad (I. 35)$$

Sachant que le moment magnétique du  $Fe^{3+}$  est égal à cinq magnétons de Bohr ( $5 \mu_B$ ), le moment résultant est égal à  $20 \mu_B$  à 0 K par formule unitaire conduisant à un moment magnétique de  $40 \mu_B$  par cellule unitaire.

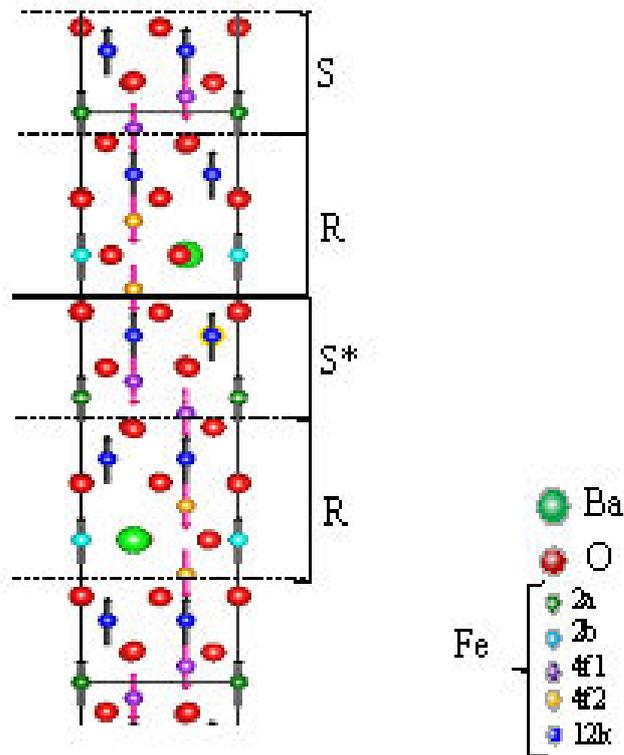


Figure I. 26. Coupe de la Structure M de l'hexaferrite de baryum (l'axe c est vertical)

### V. 3. 2. L'anisotropie magnétocristalline

L'anisotropie magnétocristalline résulte du couplage spin-orbite combiné au champ cristallin et du couplage dipolaire entre les moments magnétiques [121]. De ce fait les moments des atomes tendent à s'orienter dans certaines directions cristallographiques dites directions de facile aimantation (par opposition aux directions de difficile aimantation) qui dépendent des symétries du cristal (cubique, hexagonal, etc.).

Pour un matériau ferromagnétique, l'orientation des domaines peut être modifiée par l'application d'un champ suivant une direction bien déterminée par rapport aux axes du cristal. Cette orientation des domaines va provoquer une aimantation résultante de l'ensemble du cristal et la courbe fournissant M en fonction de H pourra être tracée. Ce comportement est décrit par une énergie d'anisotropie, donnée par  $\int H dM$ , l'énergie magnétique nécessaire pour amener l'ensemble des moments dans la direction de difficile aimantation [114].

L'énergie associée à l'anisotropie magnétocristalline s'exprime par un développement en série des cosinus directeurs de l'aimantation relativement aux axes du cristal.

## Chapitre 1 : Étude Bibliographique

Ce développement est lié aux symétries du cristal et fait intervenir des constantes d'anisotropie ( $K_1$ ,  $K_2$ , etc.). Dans le cas d'un cristal de symétrie hexagonale, l'anisotropie est uniaxiale. Elle a pour expression :

$$F_A = K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta + \dots \quad (\text{I. 36})$$

où  $\theta$  est l'angle entre la direction de facile aimantation et l'aimantation sous l'effet d'un champ magnétique appliqué dans une direction donnée.

Dans ce cas, l'énergie d'anisotropie dépend principalement des deux premiers termes selon les valeurs des coefficients  $K_1$  et  $K_2$  (voir Figure I. 27) :

- Si  $K_1 > 0$  et  $K_2 > -\frac{K_1}{2}$  : l'axe c est alors l'axe facile d'aimantation ( $\theta = 0^\circ$ ).
- Si  $K_1 < 0$  et  $K_2 < \frac{K_1}{2}$  : le plan de base est alors le plan facile d'aimantation.
- Si  $K_1 < 0$  et  $K_2 > -\frac{K_1}{2}$  : toutes les génératrices d'un cône de révolution définissent des directions privilégiées de l'aimantation :  $\theta = \sin^{-1} \sqrt{-\frac{K_1}{2K_2}}$  ( $\theta = 0^\circ$  ou  $\theta = 90^\circ$ ).
- Si  $K_1 > 0$  et  $K_2 < \frac{K_1}{2}$  : l'existence de régions métastables ( $\theta = 0^\circ$  ou  $\theta = 90^\circ$ ).

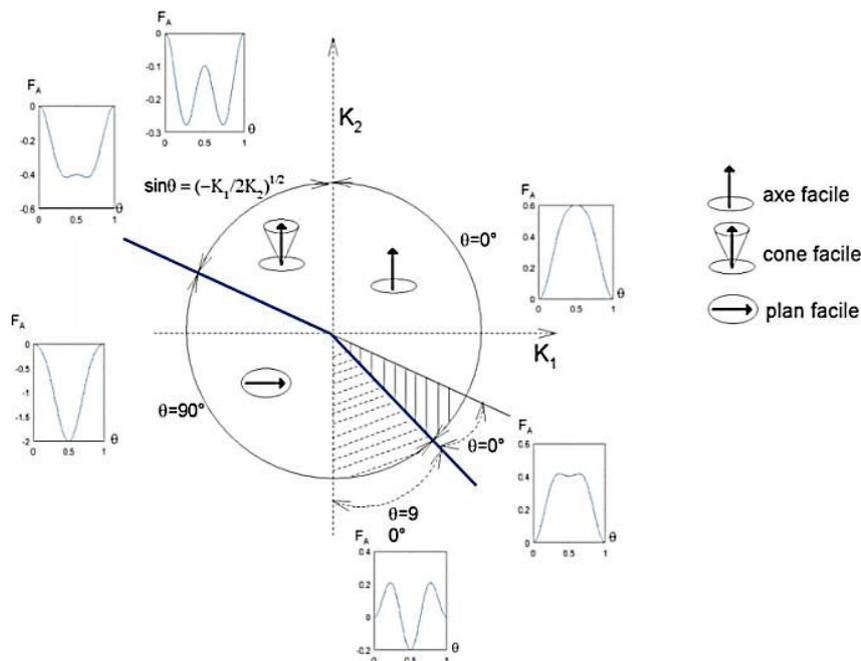


Figure I. 27. Les directions privilégiées de l'aimantation d'un cristal hexagonal pour  $K_1$  et  $K_2$

[122]

### V. 3. 3. Substitution de l'hexaferrite de baryum

Plusieurs substitutions dans l'hexaferrite de baryum ont été réalisées. Le ferrite est généralement modifié par l'ajout d'un ou de plusieurs cations qui vont substituer les sites cristallographiques de la maille hexagonale. La nature de ces cations de substitution modifie les paramètres de la maille ( $a$  et  $c$ ), et les caractéristiques magnétiques et diélectriques des poudres obtenues. L'ion est incorporé à la place du baryum et/ou du fer dans la maille cristalline tout en respectant la neutralité des charges.

Les substituants sont convenablement choisis selon des critères d'isovalence (valence égale à celle de l'ion substitué) et iso encombrement (le rayon ionique de la substitution proche de celui de l'ion substitué). Le tableau I. 7 récapitule quelques substitutions dans l'hexaferrite de baryum étudiées dans des travaux précédents.

Tableau I. 7. Influence des substitutions sur le comportement de l'hexaferrite de baryum

Formule chimique	Ms ( $\text{Am}^2.\text{kg}^{-1}$ )	Hc ( $\text{kA.m}^{-1}$ )	Réf.
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	70	255	[123]
$\text{BaCo}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$	51-65	151-175	[124,125]
$\text{BaAl}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$	31- 60	692-77	[126]
$\text{BaLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$	62-65	422-223	[127]
$\text{Ba}(\text{CoTi})_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$	45-58	16-176	[128 -131]
$\text{Ba}(\text{MnTi})_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$	36-62	74-227	[132]
$\text{Ba}(\text{CoZr})_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$	30-57	692-380	[133]

### V. 4. Les différentes méthodes de synthèse de l'hexaferrite de baryum

L'hexaferrite de baryum peut être synthétisé selon deux voies : par voie solide ou "sèche" et par voie humide.

#### V. 4. 1. Voie solide

Ce procédé est le mode de synthèse le plus classique utilisé dans l'industrie des céramiques nommé aussi "procédé céramique conventionnel" [134]. La synthèse est une réaction à l'état

solide d'un mélange de poudre. En effet, un premier broyage d'oxydes ou de carbonates de métaux (comme matières premières) est réalisé. Ensuite, ce mélange obtenu est mis dans un four à une température très élevée de 1100°C à 1400°C pendant une durée bien déterminée [134]. Cette étape est appelée le chamottage et elle sert à former la phase. Enfin, le produit obtenu subit un deuxième broyage pour avoir une poudre homogène. L'élévation de la température accélère le processus de diffusion à travers le solide. La préparation des hexaferrites par voie solide peut être accompagnée par la formation des impuretés ( $Ba_2Fe_6O_{11}$  et  $BaFe_2O_4$ ) [136].

### V. 4. 2. Voie humide

La voie humide inclut plusieurs processus, nous pouvons citer : le processus sol gel [137], la synthèse par co-précipitation [138,139], la synthèse par microémulsion [140] et la synthèse hydrothermale [141-145].

#### V.4.2.1. Synthèse par voie sol-gel

Le procédé sol-gel tient son nom de la transformation qu'il opère c'est à dire le passage du « sol », qui est une solution colloïdale d'entités moléculaires plus ou moins grosses, au « gel », qui est un réseau interconnecté amorphe. Ce processus suit deux étapes : l'hydrolyse et la polycondensation [146,147]. La première étape est la formation en milieu liquide contenant les précurseurs à basse température ( $< 100\text{ }^\circ\text{C}$ ) d'une fraction de liens chimiques [148]. L'évaporation des solvants et la condensation se produisent ensuite simultanément entraînant la gélification, on parle de transition sol-gel. Après l'évaporation, un traitement thermique est nécessaire pour la transformation du produit final en une phase purement inorganique [149-151].

#### V.4.2.2. Synthèse par co-précipitation

La co-précipitation est une méthode chimique par laquelle des composés insolubles (par exemple : hydroxydes ou carbonates...) précipitent par effet d'ions communs à partir d'une solution liquide homogène contenant diverses espèces comme des chlorures, des nitrates ou des acétates [152,153]. La décomposition thermique du mélange est réalisée à basse température. Enfin, pour obtenir le composé final, une calcination du mélange est réalisée [154]. Les étapes de cette synthèse sont influencées par des paramètres comme le contrôle du

pH [155,156], le temps d'agitation, l'ordre d'introduction des réactifs dans la solution et la température de calcination [157].

### **V.4.2.3. Synthèse par microémulsion**

La microémulsion est une variante de la co-précipitation. La synthèse commence par une préparation de solutions contenant des hydroxydes et des ions métalliques [158]. Les ions sont piégés dans des microréacteurs constitués de solvants organiques et d'eau, appelés microémulsions [159]. Ces dernières sont dispersées dans des surfactants qui facilitent la formation d'une émulsion entre les deux solvants non miscibles. Le rapport molaire entre l'eau, le solvant organique et les surfactants permet de déterminer l'architecture des nanoémulsions. La synthèse consiste alors à mélanger directement des solutions de nanoémulsions sous agitation mécanique [160].

### **V.4.2.4. Synthèse par voie hydrothermale**

La synthèse hydrothermale est une technologie de cristallisation des matériaux, directement à partir d'une solution aqueuse par un contrôle approprié de la température, de la pression et de la composition. Cette technique est simple et peu coûteuse. En outre, cette méthode de synthèse permet de contrôler la taille, la morphologie et la phase cristalline [161-166]. Nous avons utilisé cette voie de synthèse dans notre travail pour la préparation de poudres d'hexaferrite de baryum.

#### **V. 4. 2. 4. 1. Description générale de la méthode de synthèse hydrothermale**

La synthèse hydrothermale est un procédé durant lequel une réaction se produit entre plusieurs précurseurs en présence d'un solvant aqueux dans un système confiné (un autoclave). La synthèse s'effectue à une température plus élevée que la température d'ébullition de l'eau et à une pression supérieure à la pression ambiante [167] (Figure I.28).

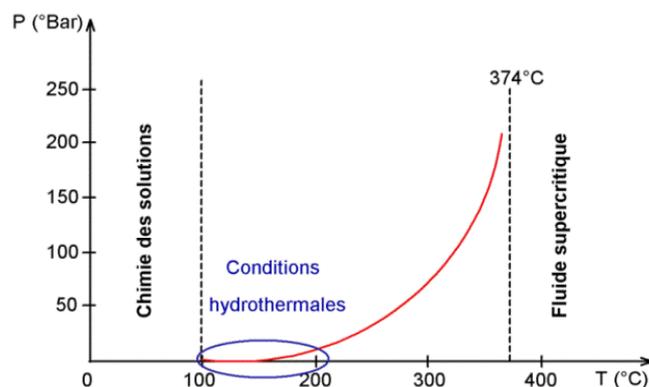


Figure I. 28. Variation de la pression de l'eau en fonction de la température dans un autoclave  
Le système se trouve être donc :

- homogène et hétérogène, suivant les phases en présence,
- en conditions sous critiques ou supercritiques suivant la pression P et la température T.

En conséquence, un équilibre liquide - vapeur se trouve sous une pression autogène (sous la pression de la vapeur saturante de l'eau à une température donnée) [168]. Le tableau I. 8 résume les valeurs de la pression de la vapeur d'eau dans un système fermé hermétique en équilibre liquide - vapeur pour différentes températures [169].

En fonction de la valeur de la pression (P) et de la température (T), il est possible de moduler les propriétés physico-chimiques de l'échantillon à préparer et les relier à la réactivité et les phénomènes de dissolution et/ou de re-précipitation.

Tableau I. 8. Variation de la pression de la vapeur d'eau dans un réacteur fermé en fonction de la température.

T (°C)	P (bar)	T (°C)	P (bar)
100	1,03	180	10,23
110	1,46	190	12,80
120	2,02	200	15,86
130	2,75	210	19,46
140	3,68	220	22,60
150	4,87	230	28,45
160	6,31	240	34,14
170	8,08	250	40,50

### V. 4. 2. 4. 2. Dispositif expérimental de la synthèse hydrothermale

La synthèse hydrothermale de l'hexaferrite de baryum est réalisée grâce à un appareillage appelé autoclave, présenté sur la figure I. 29.

L'autoclave est une enceinte avec un volume bien défini en acier inoxydable. Initialement, les réactifs sont introduits dans cette enceinte. Ensuite, elle est placée dans un four qui peut atteindre des températures allant jusqu'à 374 °C sous les conditions hydrothermales. Ce four est contrôlé en température grâce au thermocouple lié à un régulateur de température.



Figure I. 29. Appareillage expérimental : autoclave

L'autoclave fonctionne suivant trois phases, lorsqu'il est inséré dans le four (Figure I.30):

- la montée en pression et en température, l'autoclave est chauffée jusqu'à la température de travail souhaitée ;
- le palier, la pression et la température de synthèse sont maintenues pendant un temps suffisant pour réaliser la réaction chimique souhaitée ;
- la descente en pression et en température, où l'autoclave est refroidi.

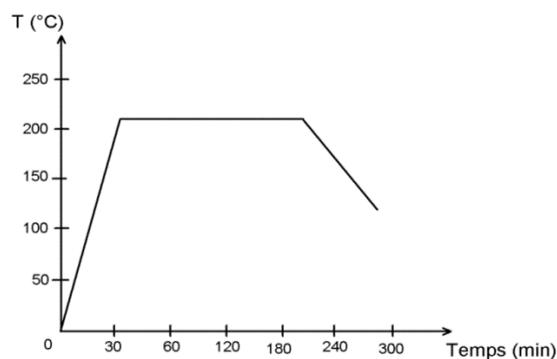


Figure I. 30. Évolution de la température en fonction du temps dans un autoclave

### Références Bibliographiques

- [1] H.C. Oersted, Expériences sur l'effet du conflit électrique sur l'aiguille aimantée, Annales de chimie et de physique, 14 (1820) p 417
- [2] Le décret français concernant la CEM, Décret n°92-587 du 26 juin 1992 relatif à la compatibilité électromagnétique des appareils électriques et électroniques
- [3] H.W. Ott, Electromagnetic compatibility engineering. A John Wiley & Sons, Inc, Wiley-Interscience, USA, (2009)
- [4] Rapport technique CEI TR 61000-1-1 1992, Compatibilité électromagnétique (CEM) - Partie 1: Généralités - Section 1: Application et interprétation de définitions et termes fondamentaux, Edition 1.0
- [5] C.R. Paul, Introduction to Electromagnetic Compatibility. A John Wiley & Sons, Inc, Wiley-Interscience, New York, (2006)
- [6] Maîtrise de la CEM, Fondamentaux physiques et technique de la CEM, Référentiels DUNOD, Partie 2, (2007)
- [7] J.Y. Shin, J.H. Oh, IEEE Trans. Magn. 29 (1993) p 3437
- [8] Y. Naito, K. Suetake, IEEE Trans. MTT. 19 (1971) 65
- [9] S.S. Kim, S.B. Jo, K.I. Gueon, K.K. Choi, J.M. Kim, K.S. Churn, IEEE Trans. Magn. 27 (1991) p 5462
- [10] A. Ohlan, K.Singh, A. Chandra, S.K. Dhawan, Appl. Phys. Lett. 93 (2008) p 053114
- [11] X. Tang, Y. Yang, Appl. Surf. Sci. 255 (2009) p 9381
- [12] C.L. Yuan, Y.S. Hong, J. Mate. Sci. 45 (2010) p 3470
- [13] T.H. Ting, K.H. Wu, Synthesis, J. Magn. Mater. 322 (2010) p 2160
- [14] Y. Wang, Y. Huang, Q. Wang, Q. He, L. Chen, Appl. Surf. Sci. 259 (2012) p 486
- [15] A. Tadjarodi, H. Kerdari, M. Imani, J. Alloys.Comp. 554 (2013) p 284
- [16] J. Liu, J. Zhang, Y. Li, M. Zhang, Mater. Chem. Phys. 163 (2015) p 470
- [17] L. Néel, Compte Rendus de l'Académie des Sciences II, 230 (1950) p 190
- [18] E.W. Gorter, Proc. I.E.E.E, 104B (1957) p 255
- [19] O.H. Wyatt, D. Dew-hughes. Metals, Ceramics and Polymers, Cambridge University Press, (1974)
- [20] C. Kittel, 'Introduction à la physique de l'état solide", Dunod, Paris (1958)
- [21] R. Lebourgeois, Ferrites doux pour l'électronique de puissance, Techniques de l'ingénieur D 2160 (2005) p 7

- [22] J.P. Perez, R. Carles, R. Fleckinger, "Electromagnétisme : Fondements et applications", 3<sup>ème</sup> Ed., Masson, (1997)
- [23] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, Phys. Rev. Lett. 39 (1977) p 1098
- [24] M. Leclerc, R. Prud'homme, Macromolecules 20 (1987) p 2153
- [25] D.M. Ivory, G.G. Miller, J.M. Sowa, L.W. Shacklette, R.R. Chance, R.H. Baughman, J. Chem. Phys., 71 (1979) p 1506
- [26] M. Rehahn, A.D. Schluter, G. Wegner, Makromol. Chem. 191 (1990) p 1991
- [27] C.L. Gettinger, A.J. Heeger, J.M. Drake, D.J. Pine, J. Chem. Phys. 101 (1994) p 1673
- [28] J. Roncali, Chem. Rev. 92 (1992) p 711
- [29] A.F. Diaz, K.K. Kanazawa, G.P.J. Gardini, Chem. Soc., Chem. Commun. (1979) p 635
- [30] D.K. Moon, A.B., Padias, H.K. Hall, T. Huntoon, P.D. Clavert, Macromolecules 28 (1995) p 6205
- [31] A.G. MacDiarmid, J.E. Chiang, M. Halpern, W.S. Huang, S.L. Mu, N.L. Somarisi, W. Wu, S.I. Yaniger, Molec. Cryst. Liq. Cryst. 121 (1985) p 173
- [32] C. Yong, P. Smith, A.J. Heeger, Synth. Met. 57 (1993) p 3514
- [33] X.G. Li, M. R, Huang, Y. Yang, J. Polym. 32 (2000) p 348
- [34] B. Zhao, K.G. Neoh, E.T. Kang, Chem. Mater. 12 (2000) p 1800
- [35] G.G. Wallace, P.R. Teasdale, G.M. Spinks, L.A.P. Kane-Maguire, Conductive electroactive polymers-intelligent materials systems, 2<sup>nd</sup> Edition, CRC Press (2003) p 237
- [36] R.S. Kohlman, and A.J., Epstein, Handbook of Conducting Polymers. Marcel Dekker, inc. 2<sup>nd</sup> Edition, New York, (1998)
- [37] C.C. Bidwell, Phys. Rev. 58 (1940) p 561
- [38] C.L. Choy, Polymer 18 (1977) p 984
- [39] A.J. Attias, Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques, Techniques de l'ingénieur, traité d'électronique, E1 862-1 (2002) p 1
- [40] O. Solomeshch, Y.J. Yu, V. Medvedev, A. Razin, B. Synth. Met. 157 (2007) p 841
- [41] G. Grem, G. Leditzky, B. Ulrich, Synth. Met. 51 (1992) p383
- [42] J. Obrzut, F. E. Karasz, J. Chem. Phys. 87 (1987) p 2349
- [43] P. Reiss, A. pron, Encyclopedia of Nanoscience and nanotechnology, H. S. Nalwa , American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, Californy, 6 (2004) p 587
- [44] A.J. Heeger, Handbook of conducting polymers, M. Dekker, New York, 2 (1986) p 279

- [45] J. L. Bredas, *Conjugated polymers and related materials: the interconnection of chemical and electronic structure*, B. Randy (1993) p 187
- [46] A.J. Heeger, *Synth. Met.* 125 (2002) p 23
- [47] J L. Bredas, G. B. Street, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) p 309
- [48] F.F. Runge, *Annalen der Physik und Chemie* 107 (1834) p 65
- [49] J. Fritzsche, *Journal fur praktische Chemie*,20 (1840) p 453
- [50] H. Letheby, *J. Chem. Soc.* 15 (1862) p 161
- [51] E. Noelting, *Scientific and Industrial History of Aniline Black*, WM. J. Matheson & Co (1889)
- [52] J.J. Coquillon, *Compt. Rend.* 81 (1985) p 408
- [53] A.G. Green, A.E. Woodhead, *J. Chem. Soc. Trans.* 97 (1910) p 2388
- [54] O.W. Brown, W.C. Friche, *J. Phys. Chem.* 51 (1947) p 1394
- [55] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A. J. Heeger , *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 16 (1977) p 578
- [56] A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, M. Halpern, W.S Huang., S.L. Mu, N.L.D. Somasiri, W. Wu, S.I. Yaniger, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 121 (1985) p 173
- [57] J.P. Travers, J. Chroboczek, F. Devreux, F. Genoud, M. Nechtschein, A. Syed, E.M. Genies, C. Tsintavis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 121 (1985) p 195
- [58] A.G. Mac Diarmid,. *Conjugated Polymers and Related Materials, The polyanilines : a novel class of conducting polymers*, W. R. Salaneck, I. Lundström et B. Ranby, Oxford University Press, part 2 (1993) p 73
- [59] M. Dioromedof, F.H. Cristofini, R. DeSurville, M. Jozefowicz, L.T. Yu, R. Buvet, *J. Chem. Phys* 68 (1971) p 1005
- [60] A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, M. Halppern, W. S. Huang, S. L. Mu, N. L. Somasiri, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. A* 121 (1985) p 173
- [61] M. Ginder, A.F. Richter, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Bull. Am. Phys. Soc.* 31 (1986) p 582
- [62] A.G. Macdiarmid, A.J. Epstein, *Lower-dimensional system and Molecular Electronic*, Plenum Press, New-York, (A991) p 303
- [63] A.G. Macdiarmid, *Conjugated polymers and Related Materials : the interconnection of chemical and electronic structure*, Eds, W.R. Salaneck, I. Lundstrom, R. Ranby, Oxford University Press, Oxford, Part 2, p (1993) 73
- [64] A. Pron, P. Rannou, *Prog. Polym. Sci.* 27 (2002) p 135

- [65] M. Dioromedof, F. Hautier-Cristofini, R. de Surville, M. Jozefowicz, L.T. Yu, R. Buvet. *J. Chim. Phys.* 68 (1971) p 1005
- [66] F. Genoud, C. Menardo, M. Nechtshein, J.P. Tavers, P. Hany, *springer series in solid-state*, Eds. H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth, Springer-verlag, Heidelberg 76 (1987) p 244
- [67] E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan. B.T.G Tan, *Synth. Met.* 46 (192) p 227
- [68] A.G. MacDiarmid, W.E. Jones Jr., I.D. Norris, J. Gao, A.T. Johnson Jr., N.J. Pinto, J. Hone, B. Han, F.K. Ko, H. Okuzaki, M. L laguno *Synth. Met.* 119 (2001) p 27
- [69] C.D. Liu, S.Y. Wu, J.L.Han, K.H. Hsieh, *J. Appl. Poly. Sci.* 115 (2010) p 2271
- [70] D. Chaudhuri, S. Datar, R. Viswanatha, D.D. Sarma, H. Amenitsch *Appl. Phys. Letter.* 87 (2005) p 093117
- [71] S.R. Mohanty, N.K. Neog, R.S. Rawat, P. Lee, B.B. Nayak, B.S. Acharya, *Phys. Letter. A* 373 (2009) p 1962
- [72] S.P. Surwade, N. Manohar, S.K. Manohar, *Macromolecules* 42 (2009) p 1792
- [73] S.M. Yang, K.H. Chen, Y.F. Yang, *Synth. Met.* 152 (2005) p 65
- [74] X. Zhang, W.J. Goux, S.K. Manohar, *J. Am.Chem. Soc.* 126 (2004) p 4502
- [75] L.J. Pan, L. Pu, Y. Shi, S.Y. Song, Z. Xu, R. Zhang, Y.D. Zheng *Adv. Mater.* 19 (2007) p 461
- [76] W. Li, H.L. Wang, *J. Am.Chem. Soc.* 126 (2004) p 2278
- [77] S. Xing, C. Zhao, S. Jing, Z. Wang, *Polymer* 47 (2006) p 2305
- [78] P. Nickels, W.U. Dittmer, S. Beyer, J.P. Kotthaus, F.C. Simmel, *Nanotechnology* 15 (2004) p 1524
- [79] T. Jeevananda, J.H. Lee, Siddaramaiah, *Mater. Letter.* 62 (2008) p 3995
- [80] X. Jing, Y. Wang, D. Wu, L. She, Y. Guo, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 44 (2006) p 1014
- [81] X. Lu, H. Mao, D. Chao, W. Zhang, Y. Wei, *Macro.Chem. Phy.* 207 (2006) p 2142
- [82] W. Huang, B.D. Humphrey, A.G. MacDiarmid, *J. Am.Chem. Soc., Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 82 (1986) p 2385
- [83] A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, A.F. Richter, A.J. Epstein, *Synth. Met.* 18 (1987) p 285
- [84] A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, A.F. Richter, N.L.D. Somarisi, *Conducting Polymers : Special applications*, Ed. L. Alcacer, Reidel, Dordrecht, (1984) p 105
- [85] A.Pron, F. Genoud, C. Mnerdo, M. Nechtschein, *Synth. Met.* 24 (1988) p 193
- [86] A. Pron, P. Rannou, *Prog. Polym. Sci.* 27 (2002) p 135

- [87] Y. Cao, A. Andreatta, A. J. Heeger, P. Smith, *Polymer* 30 (1989) p 2305
- [88] N. Gopodinova and L. Terlemzyan. *Prog. Polym. Sci.* 23 (1998) p 1443
- [89] J. Stejskal, I. Spurina, *Pure Appl. Chem.* 77 (2005) p 815
- [90] J. Stejskal, R. G. Gilbert, *Pure Appl. Chem.* 74 (2002) p 857
- [91] A. Andreatta, Y. Cao, J. C. Chiang, A. J. Heeger, P. Smith, *Synth. Met.* 26 (1988) p 383
- [92] M. Lapkowski, *Synth. Met.* 35 (1990) p 169
- [93] J. Yano, T. Ohnishi, A. Kitani, *Synth. Met.* 101 (1999) p 752
- [94] M.V. Kulkarni, A.K. Viswanath, U.P. Mulik, *Mater. Chem. Phys.* 89 (2005) p 1
- [95] Y.Z. Wang, J. Joo, C.H. Hsu, A.J. Epstein, *Synth. Met.* 68 (1995) p 207
- [96] E.R. Holland, S.J. Pomfret, P.N. Adams, L. Abell, A.P. Monkman, *Synth. Met.* 84 (1997) p 777
- [97] Y.F. Nicolau, P.M. Beadle, E. Banka, *Synth. Met.* 84 (1997) p 585
- [98] S.K. Jeong, J.S. Suh, E.J. Oh, Y.W. Park, C.Y. Kim, A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.* 69 (1995) p 171
- [99] V.I. Krinichnyi, S.V. Tokarev, H.K. Roth, M. Schrödner, B. Wessling, *Synth. Met.* 156 (2006) p 1368
- [100] Y. Cao, A. J. Heeger, *Synth. Met.* 52 (1992) p 193
- [101] I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagórska, J. Nizioł, A. Pron, W. Luzny, *Synth. Met.* 114 (2000) p 125
- [102] F. Hide, M. A. Diaz-Garcia, B. J. Schwartz, A. J. Heeger, *Acc. Chem. Res.* 30 (1997) p 430
- [103] A. G. Manoj, K. S. Narayan, *Opt. Mater.* 21 (2002) p 417
- [104] G. Wang, J. Swensen, D. Moses, A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) p 6137
- [105] C. Scott, J. H. Kaufman, P. J. Brock, R. DiPietro, J. Salem, J. A. Goitia, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) p 2745
- [106] L.B. Groenendaal, G. Zotti, P.H. Aubert, S.M. Waybright, J.R. Reynolds, *Adv. Mater.* 15 (2003) p 855.
- [107] J. Joo, A. J. Epstein, *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) p 2278
- [108] W.K. Lu, R.L. Elsenbaumer, B. Wessling, *Synth. Met.* 71 (1995) p 2163
- [109] D. Gignoux, M. Schlenker, E. du T. de Lacheisserie, "Magnétisme I-II", EDP Sciences, Grenoble (2000)
- [110] D. Makovec, A. Iztok, A. M. Drofenic, *J. Nanoparticules Research* 13 (2011) p 1781

- [111] R. LeBourgois, "ferrites doux pour l'électronique de puissance", Techniques de l'ingénieur Traité
- [112] I. Khalil, A. Sibli, J. Chatelon, M. Blanc-Mignon, J. Rousseau, Phys. Status Solidi A 208 (2011) p 1678
- [113] A. Sibli, I. Khalil, J.P. Chatelon and J. J. Rousseau, Adv. Mater. Res. 324 ( 2011) p 290
- [114] J. Smit, H.P.J. Winj, Ferrites, Jhôn Wiley & Sons , New York , 182 (1959)
- [115] M. Almeida, W. Paraguassu, D.S. Pires, R.R. Correa, C.W. Paschoal, Ceram. Int. 35 (2009) p 2443
- [116] V. Adzskold, A. Kemi, M. Geol. X-ray studies on magnetoplumbite  $PbO.6Fe_2O_3$  and other substances resembling "Beta-Alumina",  $Na_2O - 11Al_2O_3$ , 12A, 169 (1938)
- [117] P.B. Braun, J. Hornstra, J.I. Leenhouts, Philips, Res. Rep. (1969) p 24
- [118] H. Kramers, L'interaction entre les atomes magnétogènes dans un cristal paramagnétique, Physica 1 (1934) p 182
- [119] P.W. Anderson. Antiferromagnetism, theory of super interaction, phys. Rev. 79 (1950) p 350
- [120] L. Néel, Magnetic properties of ferrites : ferrimagnetism and anti-ferromagnetism, Ann. Phys. Paris 3 (1948) p 137
- [121] B.D. Cullity, C.D. Graham, Introduction to magnetic materials. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, (2011)
- [122] J.M.D Coey, Magnetism and magnetic materials first published, 2010 Cambridge university press
- [123] J.J. Went, G.W. Rathenau, E.W. Gorter, G.W. Van Oosterhout Philos. Technol. Rev. 13 (1952) p 194
- [124] G. Litsardakis, A.C. Stergiou, J. Giorgiou, S. Sklavounos, D. Samaras, M. Pernet, J. Magn. Magn. Mater. 120 (1993) p 58.
- [125] D. Samaras, J. Georgiou, S. Panas, G. Litsardakis. IEEE Trans. Mag. 26 (1990) p 18
- [126] Y. Liu, M.G.B. Drew, J. Wang, M. Zhang, Y. Liu, J. Magn. Magn. Mater. 322 (2010) p 366
- [127] A. Deschamps, F. Bertaut, C.R. Acad. Sci. 244 (1957) p 3069
- [128] D. Autissier, A. Podembski, C. Jacquiod, J. Phys. IV 7 (1997) p 409
- [129] N.M. Borisova, Z.V. Golubenko, T.G. Kuzmicheva, L.P. Olkhovik, V.P. Shabatin, J. Magn. Magn. Mater. 114 (1992) p 317

- [130] V.V. Pankov, M. Pernet, P. Germe, P. Mollard, J. Magn. Mater. 120 (1993) p 69
- [131] M. Fujita, K.Kakizaki, N.H.Ratsuka, K. Haneda In: Ferrites, proc ICF6, Tokyo and Kyoto, (1992) p 968
- [132] Y.S. Hong, C.M. Ho, H.Y. Hsu, C.T. Liu, J. Magn. Mater. 279 (2004) p 401
- [133] J. Zhou, H. Ma, M. Zhong, G. Xu, Z. Yue, Z. He, J. Magn. Mater. 305 (2006) p 467
- [134] P. Sharma, A. Verma, R.K. Sidhu, O.P. Pandey, J. Magn. and Magn. Mater. 307 (2006) p 157
- [135] H.J. Van Hook, J. Am. Ceram. Soc. 47 (1964) p 579
- [136] Y. Goto, T. Takada, J. Am. Ceram. Soc. 43 (1960) p 150
- [137] C. Surig, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) p 2836
- [138] A. Ataie, et al., J. Eur. Ceram. Soc. 21 (2001) p 1951 C.S. Wang, X.W. Qi, L.T. Li, Mater. Sci. Eng. B 99 (2003) p 270
- [139] P. Shepherd, K.K. Mallick, R.J. Green, J. of Magn. Mater. 311 (2007) p 683
- [140] X. Liu, J. Wang, L.-M. Gan, S.-C. Ng, J. Ding, J. Mag. Magn. Mater. 184 (1998) p 344
- [141] X. Liu, J. Wang, L.-M. Gan, S-C. Ng, J. Magn. Mater. 195 (1999) p 452
- [142] M. Drofenik, M. Kristl, A. Žnidaršič, D. Hanžel, D. Lisjak, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) p 2057
- [143] J. Wang, Y. Wu, Y. Zhu, P. Wang, Mater. Lett. 61 (2007) p 1522
- [144] G.V. Duong, R.S. Turtelli, B.D. Thuan, D.V. Linh, N. Hanh, R. Groessinger, J. Non-Cryst. Solids 353 (2007) p 811
- [145] K. Byrappa, T. Adschiri, Prog. Cryst. Charac. Mater. 53 (2007) p 117
- [146] C. Surig, D. Bonnenberg, K.A. Hempel, P.K. Kerduck, H.J. Klaar, C. Sauer, J. Phys. IV, 7 (1997) p C1–315
- [147] S. Singhal, T. Namgyal, J. Singh, K. Chandra, S. Bansal, Ceram. Int. 37 (2011) p 1833
- [148] C. Surig, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) p 2836,
- [149] W. Zhong, W. Ding, Y. Jiang, N. Zhang, J. Zhang, Y. Du, J. Am. Ceram. Soc. 80 (1997) p 3258
- [150] E. Paimozd, A. Ghasemi, A. Jafari, H. Sheikh, J. Magn. Mater. 320 (2008) p L137
- [151] T.H.Ting , K.H.Wu, J. Magn. Mater. 322(2010) p 2160
- [152] W. Roos, J. Am. Ceram. Soc. 63 (1980) p 601

- [153] S.E. Jacobo, C. Domingo-Pascual, R. Rodriguez-Clemente, M.A. Blesa, J. Mater. Sci. 32 (1997) p 1025
- [154] S.E. Jacobo, L. Civale, M.A. Blesa J. Magn. Magn. Mater. 260 (2003) p 37
- [155] K. Haneda., J. Am. Ceram. Soc. 57 (1974) p 354,
- [156] Y. Goto, M. Higashimoto, K. Takahashi, J. Soc. Powd. Metal. 21 (1974) p 21
- [157] C.S. Wang, X.W. Qi, L.T. Li, Mater. Sci. Eng. B 99 (2003) p 270
- [158] P. Shepherd, K.K. Mallick, R.J. Green, J. Magn. Magn. Mater. 311 (2007) p 683
- [159] V. Pillai, P. Kumar, D.O. Shah, J. Magn. Magn. Mater. 116 (1992) L 299
- [160] T. Koutzarova, S. Kolev, K. Grigorov, C. Ghelev, A. Zaleski, R.E. Vandenberghe, M. Ausloos, C. Henrist, R. Cloots, I. Nedkov, Solid State Phenomena 159 (2010) p 57
- [161] X. Liu, J. Wang, L.M. Gan, S.C. Ng, J. Ding, J. Mag. Magn. Mater. 184 (1998) p 344
- [162] X. Liu, J. Wang, L.M. Gan, S.C. Ng, J. Magn. Magn. Mater. 195 (1999) p 452
- [163] M. Drogenik, M. Kristl, A. Znidarsic, D. Hanzel, D. Lisjak, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) p 2057
- [164] J. Wang, Y. Wu, Y. Zhu, P. Wang, Mater. Lett. 61 (2007) p 1522
- [165] G.V. Duong, R.S. Turtelli, B.D. Thuan, D.V. Linh, N. Hanh, R. Groessinger, J. Non-Cryst. Solids 353 (2007) p 811
- [166] K. Byrappa, T. Adshiri, Prog. Crys. Char. Mater. 53 (2007) p 117
- [167] C.W. Burnham, J.R. Holloway, N.F. Davis, Geo. Soc. Am. 132 (1969) p 1
- [168] R. Roy, J. Solid. State Chem. 111 (1994) p 11
- [169] H. Michaelson, Handbook of chemistry and physics Cleveland: Chemical Rubber Co. (1972)

# **Chapitre 2**

## **Techniques de caractérisation**

Ce chapitre est dédié à la présentation et à la description des techniques expérimentales utilisées pour déterminer les propriétés structurales, microstructurales, thermiques, morphologiques ainsi que les mesures électriques, magnétiques et électromagnétiques des composites Polyaniline/hexaferrite de baryum après leur élaboration.

### I. Diffraction des rayons X (DRX)

#### I. 1. Principe

La diffraction des rayons X permet de déterminer les différents plans cristallins ainsi que les différentes phases présentes dans un matériau. En effet, l'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière donne naissance au phénomène de diffusion cohérente dans toutes les directions. Lorsque la distribution des atomes est périodique, les ondes diffusées peuvent conduire à des interférences si elles sont en phase. Les ondes émises en phase correspondent à la direction de diffraction qui est définie par la relation de Bragg (II. 1).

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

Avec

$n$  l'ordre de la diffraction ;

$d_{hkl}$  la distance interréticulaire d'une famille de plan (hkl) ;

$\theta$  l'angle d'incidence sur le plan cristallin considéré ;

$\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident.

Le montage de l'analyse est schématisé sur la figure II. 1. Il correspond à la configuration  $\theta - \theta$  qui permet de détecter les plans hkl parallèles à la surface. Cette méthode est très bien adaptée pour l'analyse des poudres. Le diffractogramme obtenu présente un ensemble de pics, à des intensités différentes liées à la multiplicité du plan qui diffracte et à la nature des éléments présents, en fonction de l'angle  $2\theta$ .

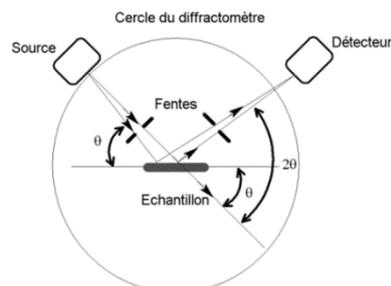


Figure II. 1. Schéma descriptif du principe de la diffraction des rayons X

## Chapitre 2 : Techniques de caractérisation

---

Pour l'acquisition des diffractogrammes, deux diffractomètres différents ont été utilisés. Il s'agit des modèles PANalytical X'Pert Pro (Figure II. 2) et Brucker D2 phaser 2<sup>nd</sup> Gen (Figure II. 3). Les diffractogrammes des poudres synthétisées ont été effectués en utilisant une source de rayonnement  $K_{\alpha}$  d'une anticathode de cobalt ( $\lambda = 1,79 \text{ \AA}$ ). L'échantillon en poudre est placé sur un support cylindrique avec la surface la plus lisse possible.

Les diffractogrammes sont enregistrés avec un angle en  $2\theta$  entre  $10^{\circ}$  et  $80^{\circ}$ , avec un pas d'acquisition de  $0,1^{\circ}$  et un temps d'acquisition pour chaque pas de 0,2 s.



Figure II. 2. Diffractomètre PANalytical X'Pert Pro

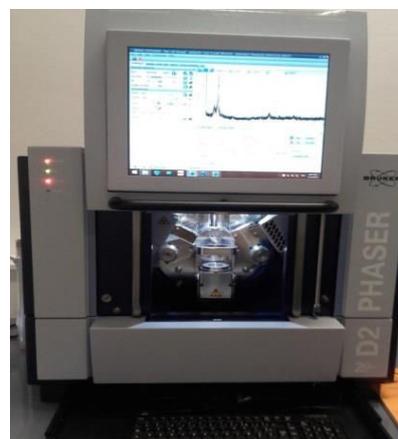


Figure II. 3. Diffractomètre Brucker D2 phaser 2<sup>nd</sup> Gen

La diffraction des rayons X permet également l'identification des phases présentes dans la matière. En effet, le diffractogramme mesuré d'une poudre inconnue est comparé avec les différents diffractogrammes publiés dans la littérature scientifique qui sont réunis dans une banque de données appelée ICDD (International Centre for Diffraction Data).

Un programme adapté est alors utilisé pour l'identification des plans diffractants en se basant sur la comparaison des pics expérimentaux avec les distances interreticulaires  $d_{hkl}$  caractéristiques des espèces présentes dans la littérature. Les diffractomètres actuels sont

équipés d'un logiciel constitué d'une base de données de plusieurs milliers de fichiers JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards). Ce logiciel cherche dans sa base le meilleur diffractogramme superposable sur le diffractogramme expérimental et affiche les phases les plus probables. Cette comparaison fournit une liste de valeurs des intensités  $d_{hkl}$  spécifiques du réseau et des  $I_{hkl}$  spécifiques de la structure qui sont caractéristiques de l'espèce cristalline.

## I. 2. Traitement des analyses DRX

L'analyse de la structure cristalline des poudres a été réalisée grâce à la méthode de Rietveld. Développée en 1969 par le cristallographe néerlandais Hugo Rietveld [1], cette méthode est utilisée pour l'affinement des diffractogrammes des rayons X et des neutrons. L'affinement consiste à simuler un diagramme théorique à partir d'un modèle cristallographique et à le comparer au diffractogramme mesuré de l'échantillon en ajustant les paramètres de ce modèle.

La fonction minimisée, ou résidue, s'écrit selon la relation (II. 2).

$$M = \sum_i w_i \{y_{i\text{calc}}(x) - y_{i\text{obs}}(x)\} \quad (\text{II. 2})$$

Avec  $y_{\text{calc}}$  et  $y_{\text{obs}}$  respectivement l'intensité calculée et observée;  $w_i$  le poids associé à l'intensité  $y_i$ . Lors de l'affinement par la méthode des moindres carrés,  $w_i$  est pris égal à  $1/y_{\text{calc}}$ .

À partir d'un modèle structural, chaque contribution  $y_{\text{calc}}$  est obtenue par la sommation des différentes contributions de Bragg et du fond continu (II. 3).

$$y_{\text{calc}} = y_{\text{obs}} + \underbrace{\sum_{\phi=1}^N S_{\phi} \sum_k j_{\phi k} L_{p_{\phi k}} O_{\phi k} A |F_{\phi k}|^2 \Omega_{i\phi k}}_{\text{Pour toutes les réflexions contribuant à la mesure du point } i} \quad (\text{II. 3})$$

avec

- $y_{\text{obs}}$  : l'intensité du bruit de fond à la position  $2\theta_i$  ;

S : le facteur d'échelle ;

$j_{\phi k}$  : le facteur de multiplicité de la  $k^{\text{ème}}$  réflexion ;

$L_{p_{\phi k}}$  : le facteur de Lorentz incluant le facteur de polarisation et de multiplicité;

$O_{\phi k}$  : la fonction d'orientation préférentielle;

A : le facteur d'absorption;

$|F_{\phi k}|$  : le facteur de structure;

Pour toutes les phases de l'échantillon.

Pour toutes les réflexions contribuant à la mesure du point i.

$\Omega_{i\phi k}$  : la fonction de profil des pics;

Les programmes utilisant la méthode de Rietveld procèdent par itérations successives. La qualité de l'affinement obtenu est évaluée en faisant la différence entre le diagramme calculé et les valeurs observées.

La validité de l'affinement est donnée par le facteur de profil  $R_p$  pour rendre compte de la qualité de l'affinement selon (II. 4).

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{iobs} - y_{icalc}|}{\sum_i y_{iobs}} \times 100 \quad (\text{II. 4})$$

Et par le facteur de confiance  $R_{wp}$  exprimé par (II. 5).

$$R_{wp} = \frac{\sum_i w_i |y_{iobs} - y_{icalc}|}{\sum_i w_i y_{iobs}^2} \times 100 \quad (\text{II. 5})$$

Le logiciel utilisé dans notre travail pour l'affinement Rietveld des différents diffractogrammes est le programme MAUD (Material Analysis Using Diffraction) [2].

## II. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est l'une des techniques les plus utilisées pour sonder les vibrations des liaisons chimiques présentes dans une molécule [3]. C'est une méthode rapide et précise, employée pour l'identification des groupements fonctionnels pour obtenir des informations microscopiques sur leurs conformations et leurs éventuelles interactions [4]. Ainsi, la spectroscopie infrarouge repose sur le principe général des méthodes spectroscopiques, c'est-à-dire sur l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et la matière par transfert d'énergie lorsque la condition de résonance est vérifiée.

L'analyse des rayonnements électromagnétiques absorbés ou émis nous renseigne sur les modes de vibrations et de rotations des liaisons d'une molécule dans le domaine infrarouge (Figure II. 4). Le champ électrique porté par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la

## Chapitre 2 : Techniques de caractérisation

nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré.

Par convention, les spectres infrarouges obtenus expérimentalement ne sont pas indexés en longueur d'onde ou en fréquence mais en nombre d'onde exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ . En ordonnée, la transmittance ou l'absorbance en pourcentage est tracée.

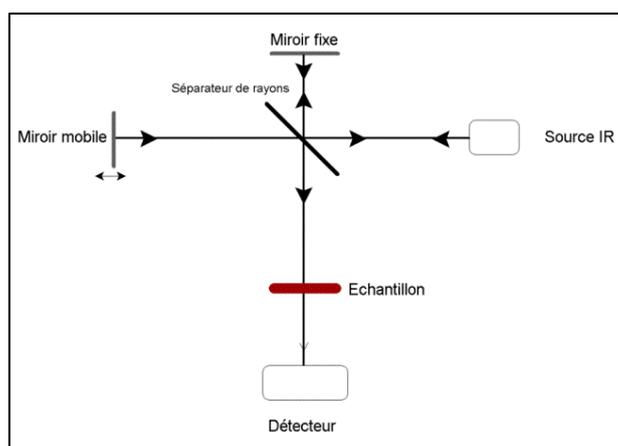


Figure II. 4. Schéma du principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge

L'appareil utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de type Thermo Electron-Nicolet type Nexus 670 accompagné du logiciel d'acquisition et de traitement des données OMNIC v6.2 (Figure II. 5). Ce spectromètre est constitué de quatre éléments fondamentaux : la source infrarouge, un interféromètre, un détecteur et l'électronique de calcul. Sa gamme spectrale s'étend entre  $4000 \text{ cm}^{-1}$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $8 \text{ cm}^{-1}$  et 64 balayages par spectre. Le système comprend également une source d'alignement laser He-Ne ( $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ) qui sert de signal de référence pour le temps d'acquisition des données et pour la mesure du déplacement des différents miroirs optiques de l'appareil. Les échantillons sous forme de poudre sont dilués (0,002 %) dans du bromure de potassium (KBr) et pressés à 10 tonnes sous la forme d'une pastille d'un diamètre de 1,3 cm.



Figure II. 5. Spectromètre infrarouge (IRTF) Thermo Electron-Nicolet type Nexus 670

### III. Microscopie Électronique à Balayage et microanalyse EDX

La Microscopie Électronique à Balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique basée sur le principe d'interactions entre les électrons et la matière. Elle permet d'obtenir des images à fort grossissement de la surface de l'échantillon avec une résolution pouvant atteindre les dizaines de nanomètres. En microscopie, une microanalyse élémentaire de la surface de l'échantillon peut être réalisée par la méthode EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy).

Un microscope électronique à balayage est généralement composé d'un canon à électrons, d'une colonne optique magnétique, d'un porte-objet en aluminium permettant de manipuler l'échantillon dans les trois directions et d'un détecteur pour capter les différents signaux émis par l'échantillon. L'appareil est aussi équipé d'une pompe pour obtenir le vide. L'observation des images et la gestion de l'ensemble sont réalisés grâce à un ordinateur.

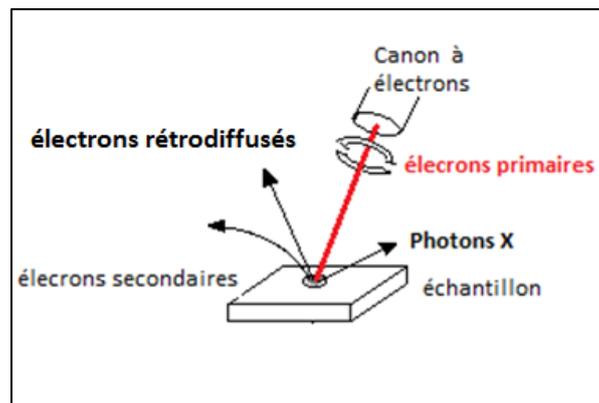


Figure II. 6. Schéma du principe d'interaction électron-matière en microscopie électronique à balayage

Un faisceau d'électrons est émis grâce à un filament chauffé par un courant et accéléré par un champ électrique. Le faisceau électronique primaire traverse ensuite un système de focalisation jusqu'à ce qu'il arrive à la surface de l'échantillon.

Différentes particules sont émises suite au bombardement de la surface de l'échantillon par le faisceau (Figure II. 6). On peut distinguer les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les photons X. Les électrons secondaires sont émis lorsque le faisceau primaire, qui a perdu une partie de son énergie, excite les atomes de l'échantillon. Les images obtenues grâce à la

## Chapitre 2 : Techniques de caractérisation

---

détection de ces électrons secondaires représentent donc essentiellement la topographie de l'échantillon.

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

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

Le Microscope Électronique à Balayage utilisé est du type Hitachi S3200N (Figure II. 7). L'observation de nos échantillons a été réalisée sans les métalliser. En effet, nous avons directement examiné les grains dispersés à sec sur une grille porte-objet revêtue d'un film adhésif de carbone en travaillant à une tension de 20 kV.



Figure II. 7. Microscope Électronique à Balayage Hitachi S3200N

### IV. Analyse Thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie est utilisée pour étudier les phénomènes physico-chimiques qui se traduisent sous l'effet de la température, par une variation de masse. La thermogravimétrie permet de suivre la variation de la masse d'un matériau en fonction de la température ou du temps dans une atmosphère contrôlée (gaz inerte : azote, et argon ou oxydant : dioxygène). Elle permet de mesurer la stabilité thermique,

## Chapitre 2 : Techniques de caractérisation

les caractéristiques de dégradation, le vieillissement et de déterminer les paramètres cinétiques.

Un appareil de thermogravimétrie est généralement constitué d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon contenant un four pour gérer la température, d'une microbalance et d'un thermocouple pour mesurer la température. Un ordinateur permet de piloter l'ensemble et d'enregistrer les données (Figure II.8).

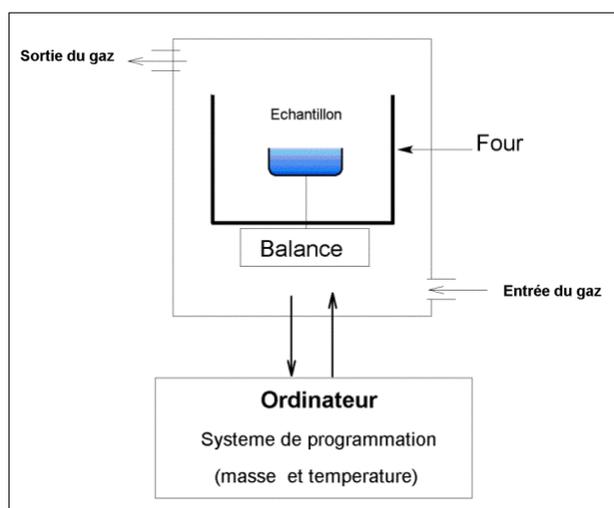


Figure II. 8. Schéma du principe de l'analyse thermogravimétrique

Ces analyses ont été enregistrées à l'aide d'un appareil Perkin Elmer Pyris 6 TGA (Figure II. 9) à une vitesse de chauffe de  $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  sous azote à un débit de  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  pour une plage de température allant de  $25^{\circ}\text{C}$  à  $800^{\circ}\text{C}$ . L'appareil est équipé d'une balance d'une précision de  $1 \mu\text{g}$ . La prise d'essai est présente généralement pour une masse comprise entre 1 et 3 mg et qui est introduite dans une nacelle en alumine.



Figure II. 9. Analyseur thermogravimétrique Perkin Elmer Pyris 6 TGA

### V. Magnétométrie à Échantillon Vibrant (VSM)

Le magnétomètre à échantillon vibrant VSM (Vibrating Sample Magnetometer) est un dispositif de mesure magnétique permettant de déterminer avec une grande précision l'aimantation d'un matériau sur un large intervalle de température sous un champ magnétique extérieur.

Il est principalement constitué :

- d'un cryostat fonctionnant de 77 K à 950 K ;
- d'un système de contrôle de la température ;
- d'un électroaimant permettant de générer des champs magnétiques entre 0 et 2 T ;
- d'un porte échantillon vibrant ;
- d'un ensemble de détection utilisant deux séries de bobines de détection constituant le cœur du système pour les mesures de moment magnétique ;
- d'un ensemble informatique gérant les fonctions de base de manière aussi automatisée que possible.

Avant de caractériser un échantillon, le système est préalablement calibré grâce à une sphère de nickel dont le moment magnétique est bien connu :  $6,92 \text{ mA} \cdot \text{m}^2$  pour  $\mu_0 H = 0,5 \text{ T}$ . Grâce au logiciel fourni par le fabricant Lake Shore, on introduit la valeur du moment magnétique de la sphère de nickel dans le menu calibration pour faire l'étalonnage.

Pour effectuer les caractérisations magnétiques, on commence par placer le porte-échantillon contenant l'échantillon sur une tige entre les deux bobines de l'électroaimant, à température donnée, dans un champ magnétique homogène (Figure II. 10). Les variations du flux magnétique produites par le mouvement de l'échantillon sont recueillies par les bobines de détection qui les convertissent en tension. L'amplitude du signal est proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon. L'acquisition du cycle d'hystérésis est alors lancée en relevant point par point l'aimantation spécifique pour chaque valeur de champ magnétique appliqué. En considérant que ce champ est statique, le moment magnétique spécifique  $\sigma$  ( $\text{Am}^2 \cdot \text{Kg}^{-1}$ ) peut être déduit à partir de la f.é.m. du champ magnétique rayonné par l'échantillon en mouvement selon la relation (II. 6).

$$\sigma = \frac{\mathcal{M}}{m} = C \frac{E}{m f} \quad (\text{II. 6})$$

## Chapitre 2 : Techniques de caractérisation

Avec  $C$  une constante qui dépend du nombre de spires, de l'aire des bobines et de la géométrie du système de détection (i.e. une ou plusieurs bobines) ;  $E$  l'amplitude de la tension induite mesurée aux bornes des bobines de mesure ( $V$ ) et  $f$  la fréquence de vibration de l'échantillon.

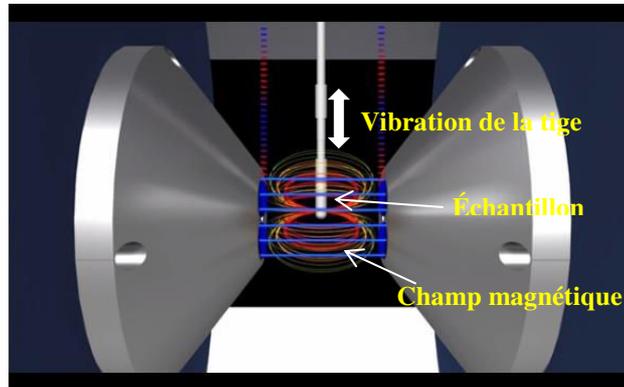


Figure II. 10. Schéma du principe de mesure dans le VSM

Les mesures ont été réalisées grâce à un magnétomètre à échantillon vibrant de type Lake Shore 7400 (Figure II. 11) dont le champ magnétique maximal est de 2 T. La technique expérimentale est basée sur la mesure de l'aimantation  $M$  en fonction du champ  $H$  appliqué à l'échantillon. La courbe obtenue est le cycle d'hystérésis  $M = f(H)$ . La mesure de l'aimantation en fonction de la température  $M = f(T)$  peut également être effectuée en fixant le champ appliqué pour déterminer les températures de transition du matériau.



Figure II. 11. Magnétomètre à échantillon vibrant Lake Shore 7400

### VI. Mesure de la Résistivité Électrique

La résistivité  $\rho$  des différents échantillons a été mesurée par la méthode des quatre pointes. Elle consiste en quatre pointes alignées (1, 2, 3 et 4) et équidistantes qui sont appliquées par simple pression sur la surface du matériau à caractériser d'épaisseur  $e$  (Figure II. 12). Un courant  $I$  traverse l'échantillon de la pointe 1 à la pointe 4 et une différence de potentiel  $V$  est mesurée entre les pointes 2 et 3.

Considérant que la surface du matériau est infinie, c'est-à-dire que la distance entre les pointes est très faible devant la dimension de l'échantillon, la différence de potentiel est exprimée par (II. 7)

$$V_{23} = V_3 - V_2 = \int_2^3 \rho \vec{J}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II. 7})$$

$\vec{J}$  est la densité du courant.

Le courant  $I$  injecté en 1 se répartit radialement, c'est-à-dire qu'à une distance  $r$  du point 1, la densité de courant  $J$  dans le matériau qui est due au courant  $I$  injecté en 1, vaut :

$$\vec{J}(\vec{r}) = \frac{I}{2\pi e r} \frac{\vec{r}}{r} \quad (\text{II. 8})$$

En appliquant la loi d'Ohm sous forme locale, l'intégrale précédent devient suivant la relation (II. 9).

$$V_{23} = \int_{a+b}^a \frac{\rho I}{2\pi e r} dr + \int_c^{b+c} \frac{\rho (-I)}{2\pi e r} dr \quad (\text{II. 9})$$

Donc

$$V_{23} = \frac{\rho I}{2\pi e} \ln \frac{ac}{(a+c)(b+c)} \quad (\text{II. 10})$$

Connaissant l'épaisseur de l'échantillon on remonte ainsi à la résistivité qui est déduite par la formule (II. 11).

$$\rho = \frac{V}{I} \frac{\pi}{\ln 2} e \quad (\text{II. 11})$$

avec  $(\pi/\ln 2)$  un coefficient correcteur qui est valable si la distance entre les pointes est très petite par rapport à la largeur de l'échantillon.

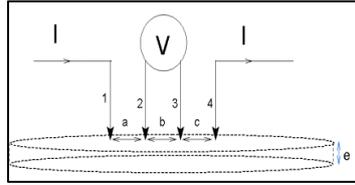


Figure II. 12. Schéma du principe de mesure de la résistance par la méthode des quatre pointes

La conductivité électrique peut alors être déduite à partir de l'équation (II. 12).

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{II. 12})$$

La mesure de la résistivité électrique a été effectuée grâce à un dispositif de quatre pointes Lucas lab associé à une Keithley 2636A qui opère comme instrument source-mesure. Les échantillons en poudre sont mis sous forme de pastilles pressées dans une matrice de diamètre de 13 mm par une presse uni-axial à l'aide d'une pastilleuse de type RIIC00-25TONS.



Figure II. 13. Station de mesure de la résistivité électrique par la méthode des quatre pointes

## VII. Mesure de la permittivité et de la perméabilité complexes en hyperfréquence

La mesure de la permittivité ( $\epsilon^*$ ) et de la perméabilité ( $\mu^*$ ) complexes en hyperfréquence des différents échantillons appelée caractérisation électromagnétique a été effectuée par une méthode en Réflexion/Transmission (RT) utilisant une ligne coaxiale dans une gamme de fréquence allant de 1 GHz à 18 GHz. Le principe de cette méthode est basé sur la mesure des coefficients de réflexion  $S_{11}$  et de transmission  $S_{21}$  sur et à travers un échantillon du matériau à caractériser de forme toroïdale permettant ainsi de calculer simultanément, connaissant les dimensions de l'échantillon, ses propriétés magnétiques et électriques [5-7]. Les avantages de

cette méthode sont d'avoir des mesures sur une large bande de fréquence et d'avoir une relation analytique entre les paramètres mesurés ( $S_{11}$  et  $S_{21}$ ) et les paramètres à déterminer ( $\epsilon^*$  et  $\mu^*$ ) avec un mode unique de propagation. Son inconvénient est la nécessité d'avoir un usinage très précis des échantillons toroïdaux afin de pouvoir les insérer dans la cellule de mesure en minimisant la présence de lames d'air entre l'échantillon et les diamètres intérieur et extérieur de la ligne coaxiale.

La figure II. 14 présente le schéma de la cellule de mesure en ligne de transmission coaxiale. Elle est formée essentiellement de trois parties :

- les parties A et C correspondent à des connecteurs femelles ou femelle/mâle qui permettent de relier la cellule coaxiale aux câbles de l'analyseur de réseau. Les dimensions transversales de la cellule sont choisies de façon à fixer l'impédance caractéristique d'entrée à  $50 \Omega$ .
- la partie B de la cellule de mesure définit le porte échantillon au sein duquel on insère le matériau à caractériser. Les dimensions transversales (diamètre interne noté  $2a$  et externe noté  $2b$  sur la figure) de la cellule sont choisies de façon à fixer l'impédance caractéristique  $Z_c$  à  $50 \Omega$ .

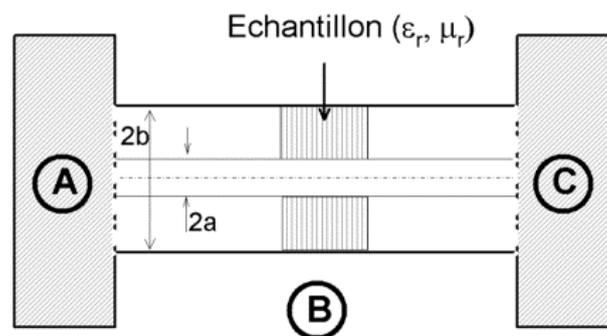


Figure II. 14. Schéma du dispositif de mesure de la cellule en ligne de transmission coaxiale

### VII. 1. Principe de mesure

L'échantillon est placé à l'intérieur de la ligne coaxiale. La mesure simultanée de la permittivité complexe et de la perméabilité complexe s'effectue sur la bande de fréquence où se propage le mode fondamental transverse électromagnétique TEM (Transverse Électro Magnétique).

Le schéma de principe de la cellule peut alors être assimilé à une ligne de transmission chargée par un échantillon (Figure II. 15). La mesure des coefficients de réflexion ( $S_{11}$ ) et de

transmission ( $S_{21}$ ) à l'aide de l'Analyseur de Réseau Vectoriel (ARV) se fait dans les plans de référence (extrémités de la ligne coaxiale). En appliquant la théorie des lignes des principes fondamentaux de l'électromagnétisme [Réf biblio], la ligne coaxiale présente trois régions (1, 2 et 3) d'impédance respective ( $Z_0, Z_r, Z_0$ ) et de longueurs respectives ( $L_1, d$  et  $L_3$ ) avec  $d$ , la longueur de l'échantillon à mesurer. L'analyse électromagnétique de la cellule coaxiale va consister à calculer les champs magnétiques (H) et électrique (E) dans chacune des régions de la structure de propagation et d'effectuer un raccordement modal (continuité des composantes tangentielles des champs E et H) aux interfaces de chacune des régions.

En tenant compte de la propagation des ondes, la détermination simultanée des paramètres de réflexion  $S_{11}$  et de transmission  $S_{21}$  est directement liée aux propriétés électromagnétiques du milieu à tester et aux constantes de propagation.

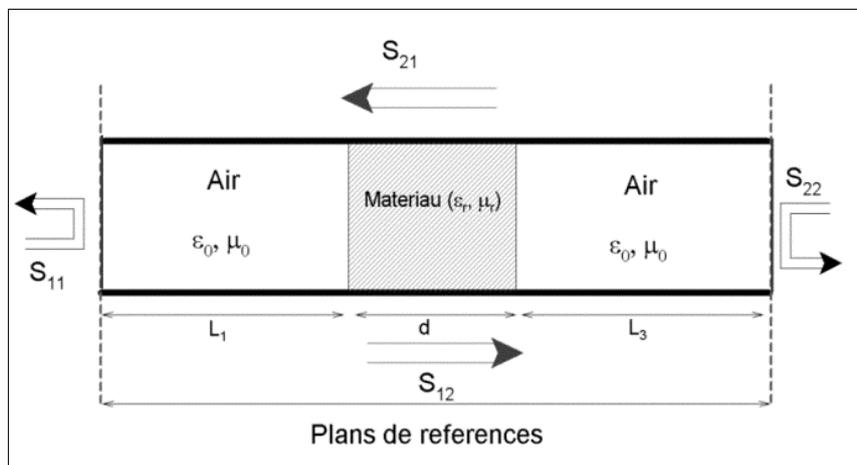


Figure II. 15. Schéma du principe de mesure en cellule coaxiale chargée

### VII. 2. L'impédance caractéristique $Z_c$

L'expression de l'impédance caractéristique  $Z_c$  de la ligne de transmission coaxiale est donnée par la relation (II. 13).

$$Z_c = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} = \frac{1}{2\pi} \ln\left(\frac{b}{a}\right) \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \quad (\text{II. 13})$$

Avec  $a$  et  $b$  les rayons externes et internes de la ligne coaxiale ;  $\epsilon_r$  et  $\mu_r$  respectivement la permittivité et la perméabilité relative du matériau et  $\epsilon_0$  et  $\mu_0$  respectivement la permittivité et la perméabilité dans le vide. Les dimensions géométriques de la cellule de mesure sont choisies de manière à obtenir une impédance caractéristique de la ligne coaxiale égale à  $50 \Omega$  et d'avoir ainsi une adaptation d'impédance entre tous les éléments qui composent le banc de

mesures (les impédances de l'ARV, des câbles, transitions éventuelles entre les câbles et la cellule de mesure utilisés sont de à  $50 \Omega$ ). Il existe ainsi une relation entre le diamètre externe et le diamètre interne est donnée selon l'équation (II.14) [6].

$$b = 2,3 a \quad (\text{II. 14})$$

Généralement, une ligne coaxiale est définie ou caractérisée par de son diamètre extérieur, par exemple, la ligne coaxiale de 3,5 mm, la ligne coaxiale de 7 mm et la ligne coaxiale de 14 mm (Tableau II. 1).

Nous considérons uniquement le cas où l'échantillon à étudier remplit la totalité de la section droite de la ligne coaxiale, il n'y a qu'un seul mode se propageant à l'intérieur de celle-ci, c'est le mode fondamental TEM [8,9]. Si l'échantillon n'occupait pas toute la section droite (présence de lames d'air), les modes transverse électrique TE et transverse magnétique TM pourraient alors être excités. Le calcul serait alors plus compliqué (problème inverse) mais le principe même de la méthode n'en serait pas affecté.

Tableau II. 1. La Bande de fréquences de mesure pour des lignes coaxiales de  $50 \Omega$  avec différents diamètres extérieurs

Diamètre extérieur (mm)	Bande de fréquences de mesure (GHz)
3,5	3,5 - 40
7	1 - 20,0
14	1 - 8,6

### VII. 3. Les incertitudes de mesures

Comme les mesures des transmissions et des réflexions sont utilisées pour le calcul de la permittivité et de la perméabilité complexes, des incertitudes de mesures peuvent être systématiquement présentes dont les sources comprennent principalement le logarithme des modes transmission/ réflexion, les lames d'air, la position de l'échantillon et les incertitudes de mesure des paramètres S en sachant que ces dernières sont corrigées en partie par un étalonnage de l'ARV.

**VII. 3. 1. L'analyse différentielle des algorithmes des modes transmission/réflexion**

Cinq paramètres sont pris en considération pour en déduire la permittivité et la perméabilité complexes : l'amplitude et la phase de la réflexion complexe ( $S_{11}$  et  $\varphi_{11}$ ), l'amplitude et la phase de la transmission complexe ( $S_{21}$  et  $\varphi_{21}$ ) et l'épaisseur de l'échantillon  $d$  [10,11].

Lors de l'analyse d'incertitude, nous devons considérer les contributions de chacun de ces cinq paramètres. Les incertitudes des parties réelles et imaginaires de la permittivité et de la perméabilité peuvent généralement être exprimées suivant les équations (II. 15), (II. 16), (II. 17) et (II. 18).

$$U_{\varepsilon_r'} = \sqrt{\sum_{n=1}^n Re \left( \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial e_i} U_{e_i} \right)^2} \quad (\text{II. 15})$$

$$U_{\varepsilon_r''} = \sqrt{\sum_{n=1}^n Im \left( \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial e_i} U_{e_i} \right)^2} \quad (\text{II. 16})$$

$$U_{\mu_r'} = \sqrt{\sum_{n=1}^n Re \left( \frac{\partial \mu_r}{\partial e_i} U_{e_i} \right)^2} \quad (\text{II. 17})$$

$$U_{\mu_r''} = \sqrt{\sum_{n=1}^n Re \left( \frac{\partial \mu_r}{\partial e_i} U_{e_i} \right)^2} \quad (\text{II. 18})$$

$e_i$  correspond à  $S_{11}$ ,  $\varphi_{11}$ ,  $S_{21}$ ,  $\varphi_{22}$  ou  $d$  ;  $U_\alpha$  indique l'incertitude du paramètre  $\alpha$  qui correspond à la partie réelle ou imaginaire de la permittivité et la perméabilité.

**VII. 3. 2. Effet des lames d'air**

Durant les mesures effectuées en cellule coaxiale, des incertitudes causées par les lames d'air peuvent fausser les valeurs de coefficients de réflexion et de transmission. Comme le montre la figure II. 16, la cellule coaxiale (de diamètres  $d_4$ ) peut présenter des lames d'air entre l'échantillon (de diamètre  $d_3$ ) et le conducteur interne (de diamètre  $d_1$ ), ou entre l'échantillon et le conducteur externe (de diamètre  $d_2$ ).

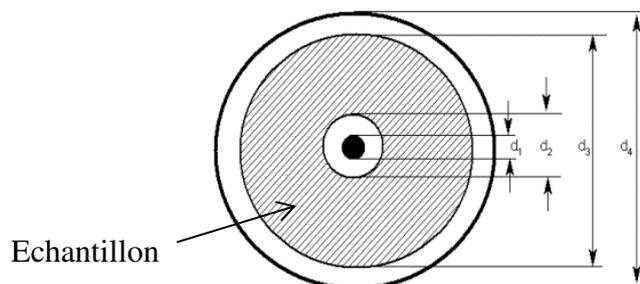


Figure II. 16. Schéma d'une vue en coupe de la cellule coaxiale

## Chapitre 2 : Techniques de caractérisation

Ces effets peuvent être analysés en utilisant le modèle des condensateurs à couches [11]. Dans ce modèle, les lames d'air sont supposées être uniformes, avec une symétrie circulaire, et le segment de ligne coaxiale chargé avec l'échantillon peut être considéré comme des condensateurs en série [12, 13]. Les relations entre les résultats mesurés ( $\epsilon_m$  et  $\mu_m$ ) et les résultats corrigés ( $\epsilon_c$  et  $\mu_c$ ) sont données par les équations (II. 19), (II. 20), (II. 21) et (II. 22) [14].

$$\epsilon'_c = \epsilon'_m \left( \frac{l_2}{l_3 - \epsilon'_m l_1} \right) \quad (\text{II. 19})$$

$$\epsilon''_c = \epsilon'_c \frac{\epsilon''_m}{\epsilon'_m} \left( \frac{l_3}{l_3 - \epsilon'_m l_1 \left[ 1 + \left( \frac{\epsilon''_m}{\epsilon'_m} \right)^2 \right]} \right) \quad (\text{II. 20})$$

$$\mu'_c = \mu'_m \frac{l_3 - l_1}{l_2} \quad (\text{II. 21})$$

$$\mu''_c = \mu''_m \frac{l_3}{l_2} \quad (\text{II. 22})$$

avec

$$l_1 = \ln \left( \frac{d_2}{d_1} \right) + \ln \left( \frac{d_4}{d_3} \right) \quad (\text{II. 23})$$

$$l_2 = \ln \left( \frac{d_4}{d_1} \right) \quad (\text{II. 24})$$

$$l_3 = \ln \left( \frac{d_3}{d_2} \right) \quad (\text{II. 25})$$

On montre que c'est l'effet de la lame d'air entre le conducteur interne et le diamètre interne de l'échantillon qui est le plus néfaste sur la précision des mesures [15]. Comme le champ électrique et le champ magnétique sont concentrés près du conducteur interne, l'existence d'un petit espace entre le conducteur intérieur et l'échantillon peut amener à des erreurs non négligeables principalement sur la valeur de la permittivité  $\epsilon^*$  en basse fréquence.

### Echantillon

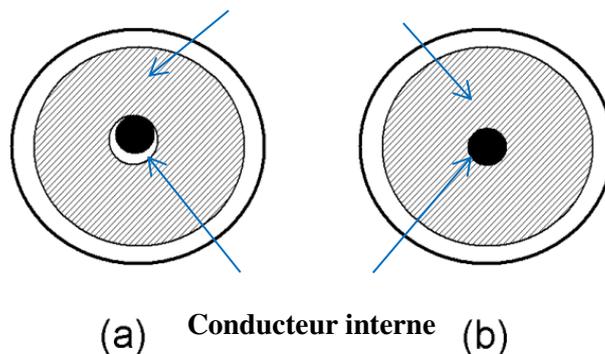


Figure II. 17. Les lames d'air dans la cellule coaxiale chargée avec l'échantillon

En outre, comme le montre la figure II. 17 (a), s'il y a un espace entre le conducteur intérieur et l'échantillon, ce dernier peut ne pas être symétrique par rapport à la cellule coaxiale, de

sorte que les corrections ci-dessus ne peuvent plus être appliquées. Par conséquent, il est nécessaire d'éliminer cet espace d'air.

Dans le cas où le diamètre extérieur de l'échantillon est plus petit que le diamètre intérieur du conducteur externe de la ligne coaxiale (Figure II. 17 (b)), l'échantillon peut facilement être inséré dans la cellule de mesure. Ainsi, l'effet de l'espace d'air entre l'échantillon et le conducteur externe peut être corrigé en utilisant les équations ci-dessus. Idéalement, l'échantillon doit avoir une forme exactement ajustée à la cellule.

### VII. 3. 3. Effet de l'emplacement de l'échantillon

La cellule coaxiale utilisée a une dimension donnée  $L$ . Les échantillons ont, quant à eux, une longueur (ou épaisseur)  $d$  très largement inférieure à  $L$  et cela pour deux raisons différentes. La première est liée à la quasi-impossibilité de réaliser des échantillons toroïdaux d'aussi grande longueur en norme APC 7 mm par exemple. La seconde est liée à la stabilité de la méthode de Weir [6] qui impose de faibles épaisseurs pour garantir une gamme de fréquence étendue (phénomène de résonance de dimension). Ainsi, tous les échantillons à caractériser ne rempliront pas totalement la ligne coaxiale et il existera donc deux tronçons de ligne à air de part et d'autre de chaque face de l'échantillon jusqu'aux plans de références déterminés par l'étalonnage (Figure II. 18). Les phases des paramètres  $S$  que fournit l'ARV contiennent ainsi une double information, la phase due à l'échantillon et la phase due à la ligne à air.

Les mesures en transmission, qui aboutissent aux paramètres de transmission  $S_{21}$  et  $S_{12}$  comprennent une phase excédentaire due à la ligne à air  $L_1 + L_2$ , soit encore  $L - d$ .

Les mesures en réflexion, qui aboutissent aux paramètres de réflexion  $S_{11}$  et  $S_{22}$  comprennent également une phase excédentaire due à  $2 L_1$  pour  $S_{11}$  et à  $2 L_2$  pour  $S_{22}$  (aller et retour de la phase du port à l'échantillon).

Les équations établies par Weir [6], qui prévoient que les faces de l'échantillon soient en contact direct avec les plans de référence, ne sont donc plus directement applicables dans notre cas. Il faudra s'affranchir des phases de propagations excédentaires de telle manière à ramener les mesures des paramètres de réflexion et de transmission au niveau des plans de référence aux faces de l'échantillon.

Ces corrections sont exprimées par les relations (II.26) et (II.27) suivantes.

$$\Delta\varphi_{11} = 2L_1 \frac{2\pi f}{c} \quad (\text{II. 26})$$

$$\Delta\varphi_{21} = (L_1 + L_3) \frac{2\pi f}{c} \quad (\text{II. 27})$$

Avec  $L_1$  et  $L_3$  les distances séparant les extrémités de l'échantillon et les ports reliés à la cellule ;  $f$  la fréquence de mesure et  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide.

Comme précisé précédemment, les coefficients de réflexion  $S_{11}$  et de transmission  $S_{21}$  interviennent dans le calcul des propriétés magnétiques et électriques des matériaux à étudier.

L'automatisation du banc de mesure permet la recherche systématique des distances  $L_1$  et  $L_3$  quel que soit le positionnement de l'échantillon à l'intérieur de la ligne coaxiale et donc la détermination des paramètres de réflexion et transmission ramenés sur les faces de l'échantillon.

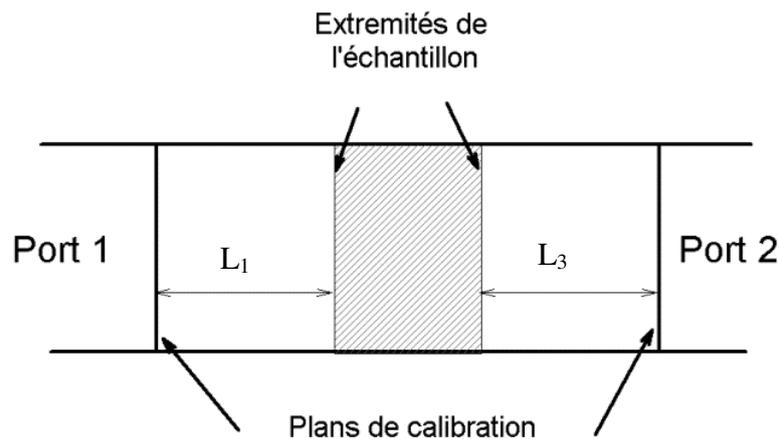


Figure II. 18. Position de l'échantillon dans la cellule

### VII. 3. 4. Les incertitudes de mesure des paramètres S

Les incertitudes de mesure des paramètres S influencent directement les valeurs calculées de la permittivité et de la perméabilité complexe. Ces incertitudes peuvent être minimisées par l'étalonnage (correction des erreurs systématiques : prise en compte des pertes dans les câbles et les transitions, pertes en lignes, désadaptation et défauts de directivité de l'ARV, ...), mais ne peuvent pas être éliminées totalement (pas de correction des erreurs résiduelles) car elles dépendent de l'instrument de mesure.

### VII. 4. Dispositif de mesure

Les mesures en hyperfréquences ont été effectuées par l'analyseur de réseau vectoriel (ARV) de type Agilent Technology en ligne coaxiale APC 7 mm (Diamètre externe = 7 mm et diamètre interne = 3,04 mm) et de longueur  $L$  égale à 50 mm pour une gamme de fréquence allant de 100 MHz à 20 GHz (Figure II. 19). La cellule coaxiale de type EpsiMu APC 7 mm (Figure II. 20) ayant des connecteurs femelles ou femelle/mâle est reliée à l'analyseur de réseau grâce aux câbles de terminaisons identiques ainsi que le kit de calibration.

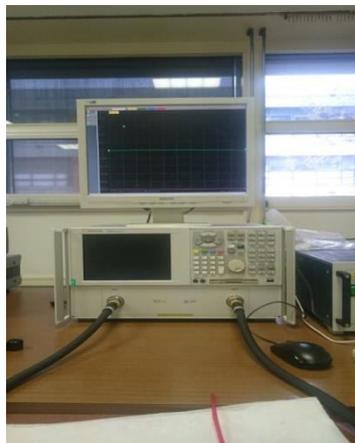


Figure II. 19. Banc de test associant un Analyseur de Réseau Vectoriel (ARV) Agilent Technology (0,1 à 20 GHz), câbles coaxiaux et une ligne coaxiale APC 7 mm



Figure II. 20. Cellule EpsiMu 7 mm ( $L = 50$  mm)

L'échantillon est usiné sous forme d'un tore de dimensions géométriques adaptées à la cellule coaxiale APC 7 mm ( $Z_c = 50 \Omega$ ) avec une épaisseur comprise entre 2 et 4 mm. Il est placé directement dans la ligne de transmission coaxiale et positionné à n'importe quel endroit à l'intérieur de celle-ci. Une mesure de la phase des coefficients  $S$  permet de repérer le positionnement de l'échantillon à partir de son épaisseur et de la longueur de la cellule.

Avant la mesure des paramètres  $S$  du matériau, un étalonnage de type SOLT est nécessaire au préalable. Cette étape consiste à définir les plans de références de la mesure (extrémités des

câbles coaxiaux) et à prendre des erreurs systématiques liés à l'utilisation des câbles, de l'ARV et de la cellule de mesure en utilisant des charges étalons : un court-circuit (Short), un circuit ouvert (Open) et une charge adaptée (Load) de  $50 \Omega$  pour la mesure en réflexion et une connexion directe (Thru) entre les deux câbles coaxiaux pour la mesure en transmission.

### VIII. Conclusion

L'objectif initial de ce travail de thèse est d'apporter des éléments de réponse concernant le comportement électromagnétique en hyperfréquence des composites Polyaniline/ferrite en priorité. La méthode de caractérisation en ligne de transmission coaxiale ne peut nous fournir qu'une réponse globale des comportements physiques du composite.

Afin d'avoir une étude plus approfondie, ou du moins plus correcte du comportement de ces composites, nous avons investi le temps nécessaire à la caractérisation structurale et physico-chimique des matériaux que nous avons élaborés. Nous avons pu bénéficier des mesures menées à la Faculté des Sciences de Tunis, mais nous avons également accédé à de nombreux équipements disponibles à l'École Normale Supérieure de Cachan, pour la plupart au SATIE, mais également au PPSM, et enfin au laboratoire LSPM à l'Université Paris 13 Nord, Villetaneuse, ce qui fut un réel atout pour pouvoir atteindre au mieux nos objectifs.

### Références Bibliographiques

- [1] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* 2 (1969) p 65
- [2] M. Ferrari, L. Lutterotti, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) p 7246
- [3] W. Brügel. *An introduction to infrared spectroscopy*, Methuen & Co. Ltd. (1962)
- [4] R.T. Conley. *Infrared Spectroscopy*. Alin and Bacon Inc. (1966)
- [5] F.M. Smits, *J. Bell Syst. Tech.* 37 (1958) p 711
- [6] W. B. Weir, *Automatic measurement of complex dielectric constant and permeability at microwave frequencies* *proc. IEEE*, N°1, 62 (1974) p 33
- [7] A.M. Nicolson, G.F. Ross *Measurement of the intrinsic properties of materials by time domain techniques*, *IEEE Trans. Instrum. Meas.* IM-19 (1970)
- [8] N.E. Tahar Belhadj, A. Fourier-Lamer, *IEEE trans. Microwave Theories Tech.* MTT-34 (1986) p 346
- [9] A.M. Nicholson, G.F. Ross, *IEE Trans. On Instrumentation and Measurement* 19 (1970) p 377
- [10] G. Otto, W.C. Chew, *IEEE Trans. Ins. Meas.* 40 (1991) p 742
- [11] F.S.C. Huang, L.C. Shen "Analysis of error due to presence of gaps in the measurement of rock samples in a coaxial line" *Geophysics* 48 (1983) p 206
- [12] J. C. Henaux, P. Crozat "Dimensional correction of high dielectric and magnetic constants determined by S parameters measurements" *Electron. Let.* 26 (1990)
- [13] J. Baker-Jarvis, E.J. Vanzura, W.A. Kissick, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* 38 (1990) p 1096
- [14] J. Baker-Jarvis, M.D. Janezic, J.H.Jr. Grosvenor, R.G. Geyer, *Transmission/Reflection and Short-Circuit Line Methods for Measuring Permittivity and Permeability*, NIST Technical Note 1355, National Institute of Standards and Technology, Boulder, CO, Youngs (1993)
- [15] I.J Youngs, *NAMAS-accredited microwave permittivity/permeability measurement system*, *IEE Proceedings: Science, Measurement and Technology* 143 (1996) p 247

# **Chapitre 3**

**Hexaferrite de baryum : synthèse, caractérisations  
et substitutions**

Dans ce chapitre, l'hexaferrite de baryum est synthétisé par la voie hydrothermale. Le choix des différents paramètres de synthèse (le pH du milieu réactionnel, la température et le temps de la réaction) ainsi que l'effet de la température de calcination sur la poudre obtenue sont étudiés.

Suite à cette optimisation, différentes substitutions du Fer dans le  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  par des ions bivalents et trivalents sont réalisées. Une étude des propriétés structurales et magnétiques avec la distribution par ces ions dans la maille cristalline de l'hexaferrite de baryum est aussi effectuée.

### I. Élaboration et caractérisation de l'hexaferrite de baryum $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

L'objectif de cette étude est principalement la synthèse de l'hexaferrite de baryum  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  par voie hydrothermale ainsi que la détermination des meilleurs conditions de formation d'une poudre d'hexaferrite pure, bien cristallisée et homogène

#### I. 1. Synthèse hydrothermale de l'hexaferrite de baryum

La synthèse des poudres des ferrites est réalisée par voie hydrothermale à partir de solutions contenant des sels de  $\text{Ba}^{2+}$  et de  $\text{Fe}^{3+}$  (sel ferrique).

Le principe de cette méthode consiste à dissoudre les réactifs dans un certain volume d'eau en présence de soude, avec la stœchiométrie souhaitée. La solution ainsi préparée est agitée sous la hotte pendant 20 minutes (solution rouge brique), puis versée dans l'autoclave et placée dans un four pendant un temps et une température fixés à l'avance. Le rapport molaire Fe/Ba choisi est égal à 12 [1].

Les caractéristiques des réactifs de départ sont rassemblées dans le tableau III. 1.

Tableau III. 1. Caractéristiques des réactifs utilisés pour la synthèse du ferrite

Produits	Formule	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Pureté (%)	Couleur	Solubilité (g/100 mL d'eau à 20 °C)
Nitrate de fer III nonahydraté	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	403,84	99	Gris	13,8
Nitrate de baryum	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	261,32	99	Blanc	2,60
Hydroxyde de sodium	NaOH	39,99	99	Blanc	1,09

Après refroidissement, le produit synthétisé est récupéré et lavé à l'éthanol afin d'éliminer les nitrates puis à l'acide chlorhydrique HCl (0,1 M) afin d'éliminer les intermédiaires réactionnels comme certains oxydes de fer ( $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ ) [2]. La poudre ainsi obtenue est séchée à l'étuve à 80 °C pendant 24 h. La figure III. 1 schématise les différentes étapes de la synthèse des poudres de l'hexaferrite de baryum.

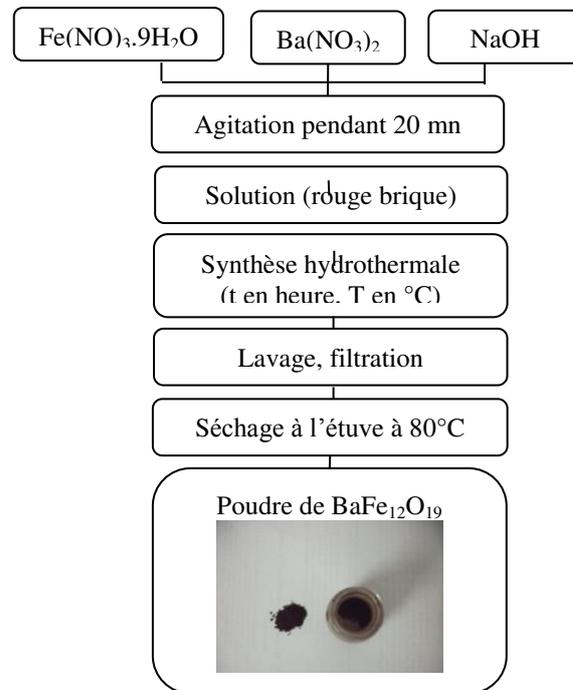


Figure III. 1. Organigramme de la synthèse du BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>

## I. 2. Caractérisations structurales et morphologiques

### I. 2. 1. Caractérisation par diffraction des rayons X

#### I. 2. 1. 1. Effet du rapport $[\text{OH}^-]/[\text{NO}_3^-]$

Les diffractogrammes obtenus pour la série d'échantillons BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> préparée à une température de 220°C pendant 48 h en faisant varier à chaque fois le rapport  $[\text{OH}^-]/[\text{NO}_3^-]$  de: 1:1 (pH = 8), 1:2 (pH = 11) et 1:5 (pH = 14), sont présentés sur la figure III. 2. Dans ces diagrammes, la présence de plusieurs raies bien définies est observée, ce qui prouve que les échantillons sont bien cristallisés (déterminé à partir de la hauteur à mi-hauteur) pour tous les rapports utilisés.

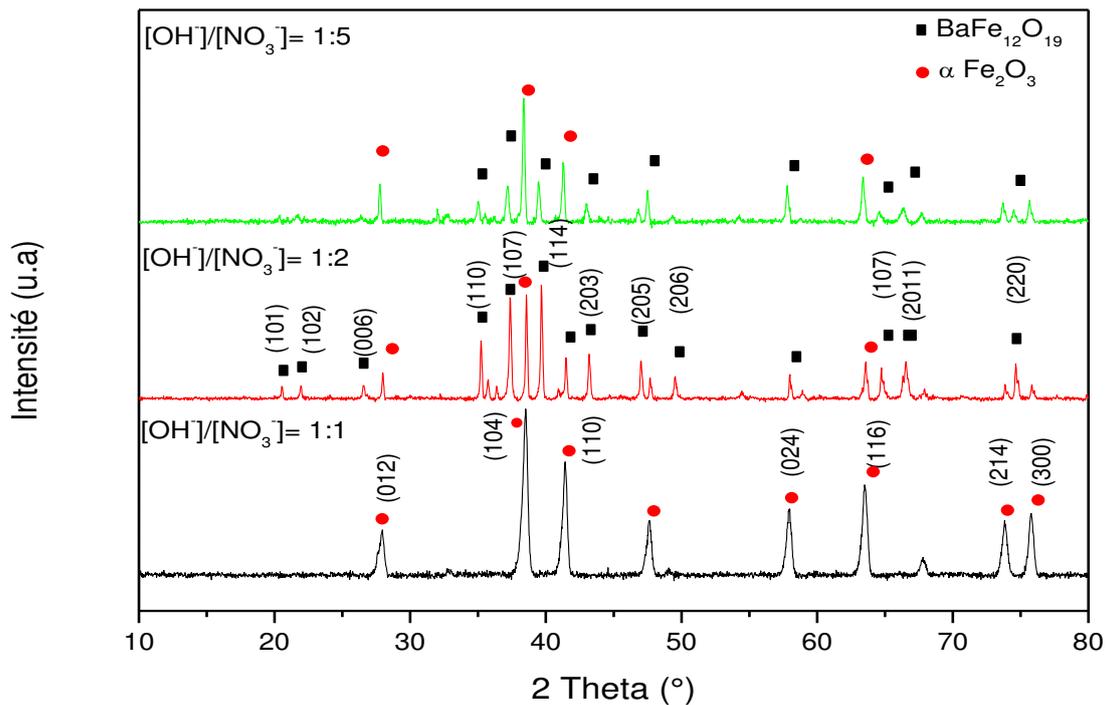


Figure III. 2. Diffractogrammes RX des échantillons synthétisés à 220 °C pendant 48 h et à différents rapport  $[\text{OH}^-]/[\text{NO}_3^-]$

L'identification des phases présentes dans ces échantillons se fait en comparant les diffractogrammes obtenus aux fichiers ICDD. Les résultats de cette étude montrent que les raies de diffraction de Bragg pour le rapport  $[\text{OH}^-]/[\text{NO}_3^-] = 1:1$  sont caractéristiques de la phase hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), ou l'oxyde ferrique, suivant le fichier standard ICDD n°33 - 0664 (Annexe B) de structure rhomboédrique de groupe d'espace R-3c. Les principaux pics observés de cette phase sont (012), (104), (110), (113), (024), (116), (214) et (300).

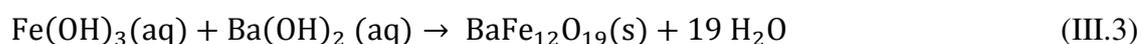
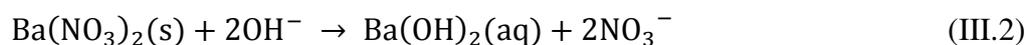
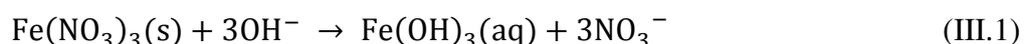
Pour le rapport  $[\text{OH}^-]/[\text{NO}_3^-] = 1:2$ , nous percevons l'existence des principaux pics de la structure hexagonale de l'hexaferrite de baryum selon la fiche ICDD n°74 - 1121 (Annexe A) avec un groupe d'espace P63/mmc. Les pics caractéristiques de cette structure relatifs aux plans (101), (102), (110), (008), (107), (114), (203), (205), (206), (217), (2011), et (220), sont présentés dans le tableau III. 2.

Tableau III. 2. Résultats de l'analyse par diffraction des rayons X de BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>

Angle 2θ (°)	Distance d (Å)	Plan hkl
17,62	5,03	101
19,06	4,65	102
23,02	3,88	006
30,34	2,94	110
32,22	2,78	107
34,27	2,61	114
37,20	2,41	203
40,44	2,23	205
42,38	2,13	206
50,09	1,81	209
55,10	1,66	217
56,62	1,62	2011
62,98	1,47	220

Dans le diffractogramme de l'échantillon préparé pour un rapport [OH<sup>-</sup>]/[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 1:5, les pics relatifs à la phase hématite sont réapparus en plus des pics de la phase hexagonale de BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. Cette phase constitue 33% du produit synthétisé (Tableau III. 3).

Les réactions en solution qui peuvent être mises en jeu au cours de la synthèse de l'hexaferrite de baryum sont [3]:

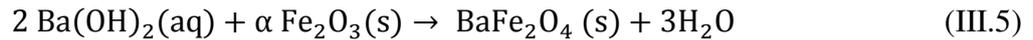


Les ions Fe<sup>3+</sup> et Ba<sup>2+</sup> réagissent avec les ions hydroxydes OH<sup>-</sup> présents en solution pour former l'hydroxyde de fer (Fe(OH)<sub>3</sub>, K<sub>s</sub> = 6,3 10<sup>-38</sup>) et l'hydroxyde de baryum (Ba(OH)<sub>2</sub>, K<sub>s</sub> = 5 10<sup>-3</sup>) selon les équations (III.1) et (III.2), respectivement. Ces hydroxydes réagissent entre eux pour former l'hexaferrite de baryum (réaction III.4) qui est insoluble dans le milieu alcalin.

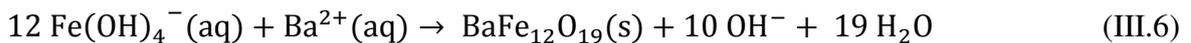
En même temps, l'hydroxyde de fer peut se décomposer pour former l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) selon la réaction (III.4).



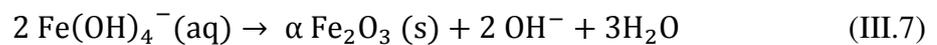
L'hématite ainsi formée peut réagir avec l'hydroxyde de baryum pour former le monoferrite de baryum ( $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ ) (III.5).



Comme mentionné sur la figure III. 2 et le tableau III. 3, l'hématite commence à se former pour le rapport  $[\text{OH}^-]/[\text{NO}_3^-] = 1:1$ , à une température de 220 °C et pendant 48 h. Cette phase disparaît pour le rapport  $[\text{OH}^-]/[\text{NO}_3^-] = 1:2$  favorisant ainsi la formation du complexe  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  [4] qui réagit avec les ions  $\text{Ba}^{2+}$  pour former l'hexaferrite de baryum, selon la réaction (III.6).



Lorsque le rapport  $[\text{OH}^-]/[\text{NO}_3^-]$  est égale à 1:5, la phase secondaire  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  réapparaît selon la réaction (III.7) [5] :



Conformément aux travaux de Wang et al. [6], l'hématite se forme en augmentant la concentration en ions  $\text{OH}^-$ . Cette phase est présente à partir d'un rapport Ba/Fe égal à 10 [6].

Tableau III. 3. Variation du pourcentage des phases cristallines présents dans les échantillons en fonction du rapport  $[\text{OH}^-]/[\text{NO}_3^-]$  (T= 220 °C)

$[\text{OH}^-]/[\text{NO}_3^-]$	Phase	ICDD	% de la phase
1:1	$\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$	n°33-0664	100
1:2	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	n°74-1121	66
	$\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$	n°33-0664	33
1:5	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	n°74-1121	38
	$\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$	n°33-0664	62

### I. 2. 1. 2. Effet de la température de synthèse

La température est un paramètre caractéristique de la synthèse hydrothermale, qui joue un rôle très important dans la synthèse des poudres des ferrites. Elle influence directement la cinétique de la réaction chimique.

Nous avons fait varier la température de synthèse de 180, 200 et 220 °C, pour un rapport  $[\text{OH}^-]/[\text{NO}_3^-] = 1:2$  et un temps de réaction de 48 heures.

L'analyse par DRX, des poudres obtenues montre une bonne cristallinité pour toutes les températures (Figure III. 3). En effet, l'intensité des pics caractéristiques de la phase  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  augmente avec la température de synthèse. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Waldron et al. [7]. En effet, la phase hexagonale est formée à 180 °C pendant 48 h pour un rapport  $[\text{OH}^-]/[\text{NO}_3^-] = 1:2$ .

Wang et al. [5] ont bien montré que la formation de l'hexaferrite de baryum dépend aussi de la température de synthèse. En effet, les réactions (III. 5) et (III.8) se produisent en milieu alcalin à des températures allant de 200 à 280°C.

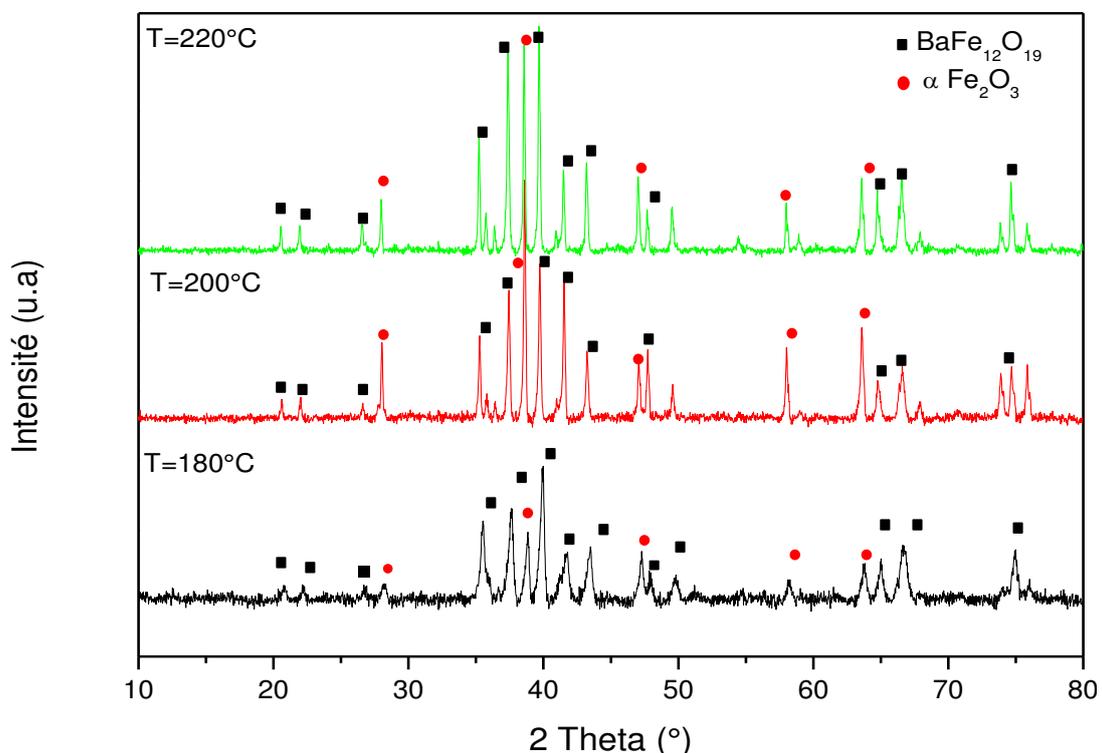


Figure III. 3. Diffractogrammes RX des composés synthétisés par voie hydrothermale avec un rapport  $[\text{OH}^-]/[\text{NO}_3^-] = 1:2$  pendant 48 h et à différentes températures (180, 200 et 220 °C).

I. 2. 1. 3. Effet du temps de réaction

Durant cette étude, le temps de synthèse a été varié de 8 à 72 heures avec un pas de 8 heures, une température de 180 °C et un rapport  $[\text{OH}^-]/[\text{NO}_3^-]$  de 1:2.

La figure III. 4 présente les diffractogrammes pour des temps variant de 8 à 72 h. La présence de l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se fait aussitôt que les produits commencent à cristalliser c'est-à-dire à partir de 8 h. Cette dernière commence à disparaître à partir d'un temps de synthèse supérieur à 16 heures [8].

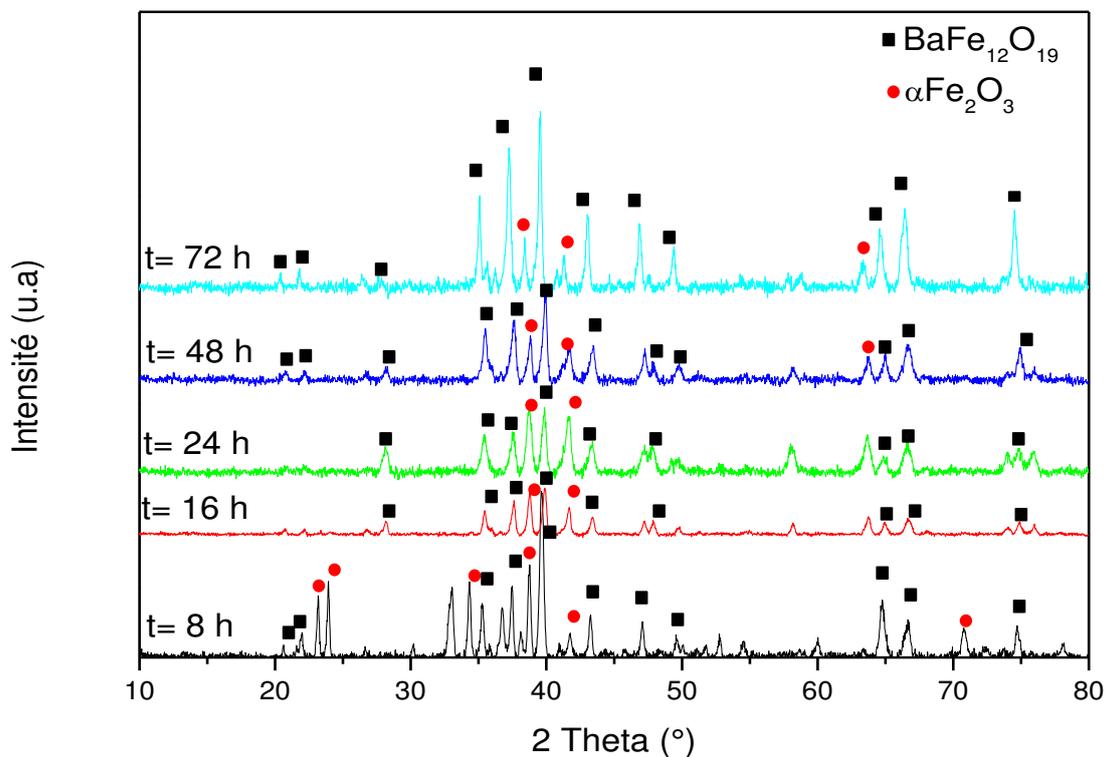


Figure III. 4. Diffractogrammes RX des échantillons synthétisés à 180 °C pendant différents temps : 8 h, 16 h, 24 h, 48 h et 72 h pour un rapport  $[\text{OH}^-]/[\text{NO}_3^-] = 1:2$

Pour des temps supérieurs à 16 heures, la structure reste inchangée à l'exception de l'intensité des pics qui augmente, mentionnant ainsi une différence en terme de cristallinité et de taille des cristallites. L'hexaferrite de baryum est obtenu pour un temps égal à 48 heures.

### I.2.2. Synthèse de l'hexaferrite de baryum par voie hydrothermale dynamique

Le même protocole d'élaboration que celui illustré dans la figure III.4 a été adopté pour la préparation de l'hexaferrite de baryum par voie hydrothermale dynamique. Cependant, l'autoclave est introduite dans un four cylindrique sous une agitation mécanique (1 Hz) maintenue pendant toute la réaction (Figure III. 5). Une optimisation est effectuée pour étudier l'effet des paramètres cités précédemment au cours de la synthèse par voie hydrothermale statique.

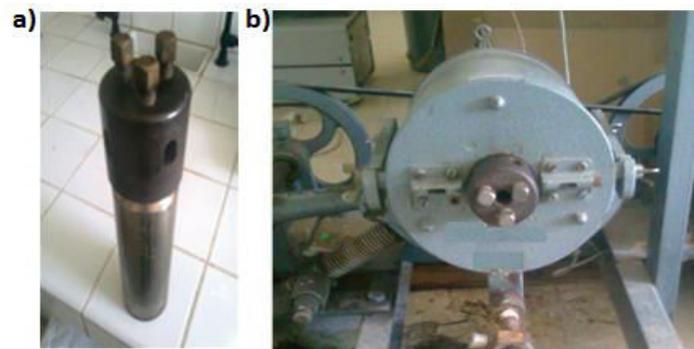


Figure III. 5. Montage de l'autoclave destiné à la synthèse hydrothermale dynamique:

a) bombe en inox de 125 mL ; b) autoclave avec agitation mécanique

#### I.2.2.1. Effet du rapport $[\text{OH}^-]/[\text{NO}_3^-]$

La figure III. 6 présente les diffractogrammes des poudres obtenus pour les rapports  $[\text{OH}^-]/[\text{NO}_3^-]$  1:1, 1:2 et 1:5 à une température de 200 °C pendant 8 h.

Les pics caractéristiques de la phase magnétoplombite apparaissent dans ces conditions pour le rapport  $[\text{OH}^-]/[\text{NO}_3^-] = 1:1$ . Cependant, les pics de la phase hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  apparaissent pour les rapports 1:2 et 1:5.

Les pourcentages des différentes phases obtenues sont représentés dans le tableau III. 4.

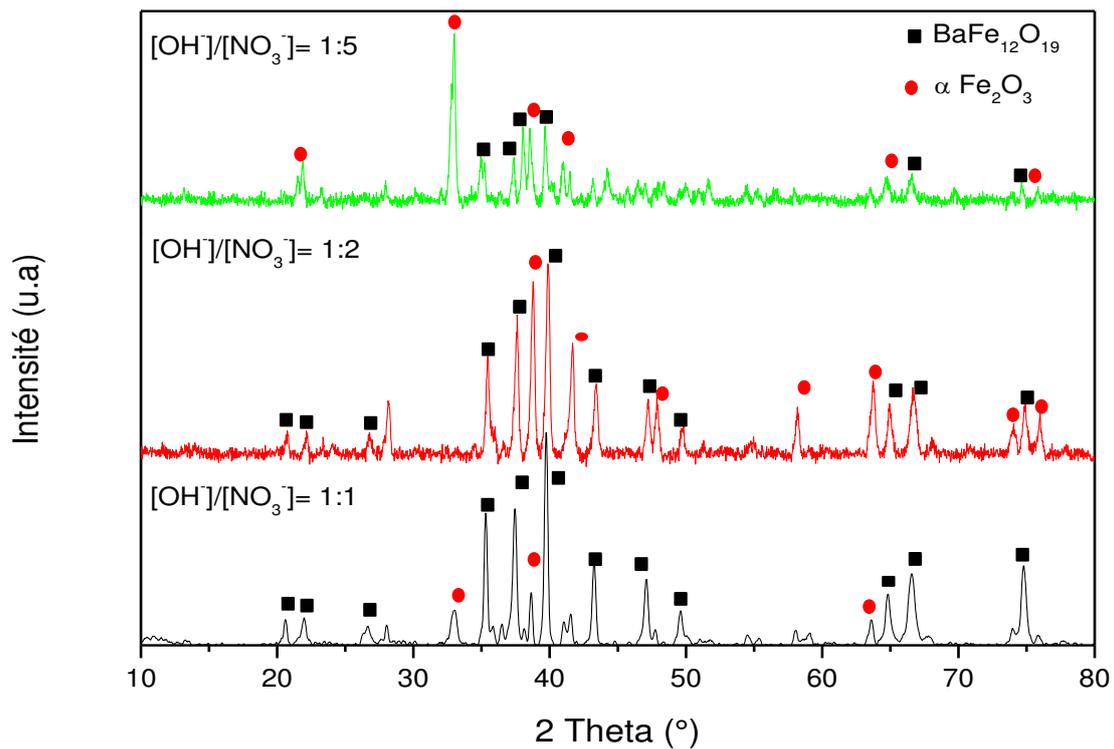


Figure III. 6. Diffractogrammes RX de  $BaFe_{12}O_{19}$  par voie hydrothermale dynamique à 200 °C pendant 8 h avec le rapport  $[OH^-]/[NO_3^-]$  de: 1:1, 1:2 et 1:5

Tableau III. 4. Variation du pourcentage de la phase cristalline dans les échantillons synthétisés par voie hydrothermale dynamique en fonction du rapport  $[OH^-]/[NO_3^-]$

$[OH^-]/[NO_3^-]$	Phases	Pourcentage (%)
<b>1:1</b>	$BaFe_{12}O_{19}$	88
	$\alpha Fe_2O_3$	12
<b>1:2</b>	$BaFe_{12}O_{19}$	64
	$\alpha Fe_2O_3$	36
<b>1:5</b>	$BaFe_{12}O_{19}$	59
	$\alpha Fe_2O_3$	41

### 1.2.2.2. Effet de la température de synthèse

Les diffractogrammes RX sur poudre à température ambiante pour les échantillons synthétisés à des températures de 180, 200 et 220 °C pendant 8 h pour un rapport  $[\text{OH}^-]/[\text{NO}_3^-]$  égal à 1:1 sont représentés sur la figure III. 7.

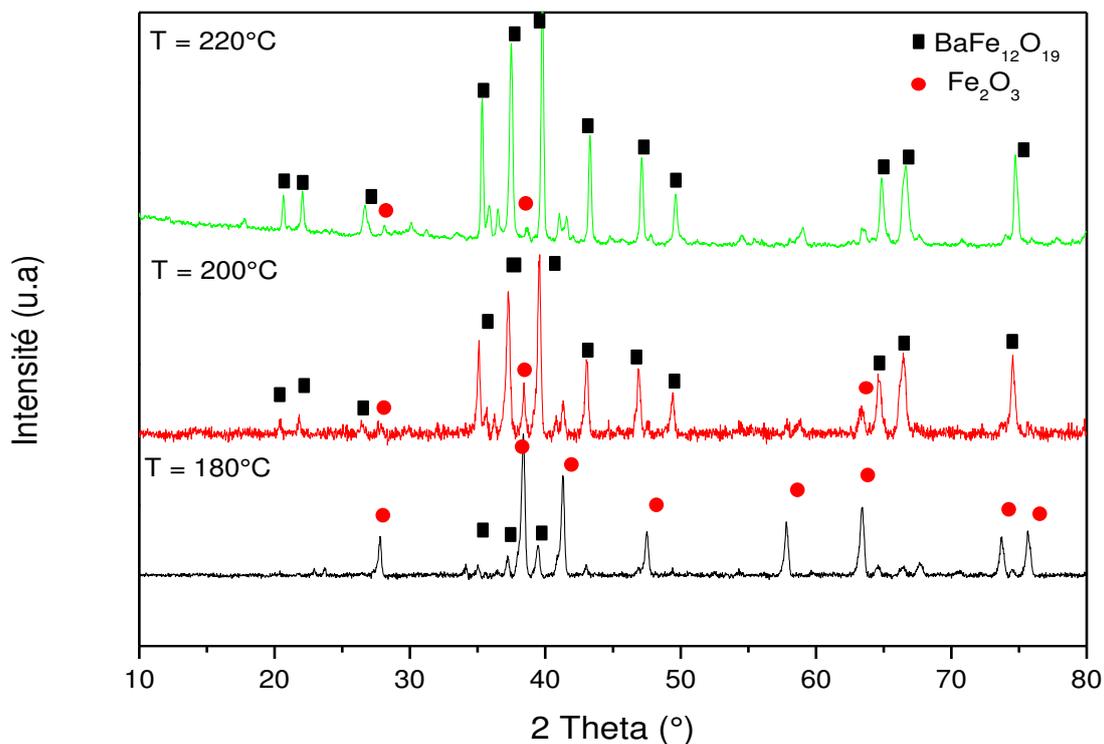


Figure III. 7. Diffractogrammes RX de  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  synthétisés à différentes températures pendant 8 h avec un rapport  $[\text{OH}^-]/[\text{NO}_3^-] = 1:1$

La phase de  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  commence à se former à partir de 200 °C, une température à laquelle on voit l'apparition de tous des pics caractéristiques de la structure hexagonale  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ . Cette structure est bien cristallisée sans aucune phase secondaire à la température de 220 °C.

### 1.2.2.3. Effet du temps de synthèse

L'optimisation du temps de la synthèse pour l'hexaferrite de baryum est effectuée pour la synthèse hydrothermale dynamique à 220 °C. Les temps choisis sont 2 h, 4 h, 6 h, 8 h et 16 h pour un rapport  $[\text{OH}^-]/[\text{NO}_3^-]$  égal à 1:1. Les diffractogrammes RX sur la figure III. 8 des poudres synthétisées pendant des temps de 2 h et de 4 h, présentent seulement la formation de la phase hématite (Annexe B).

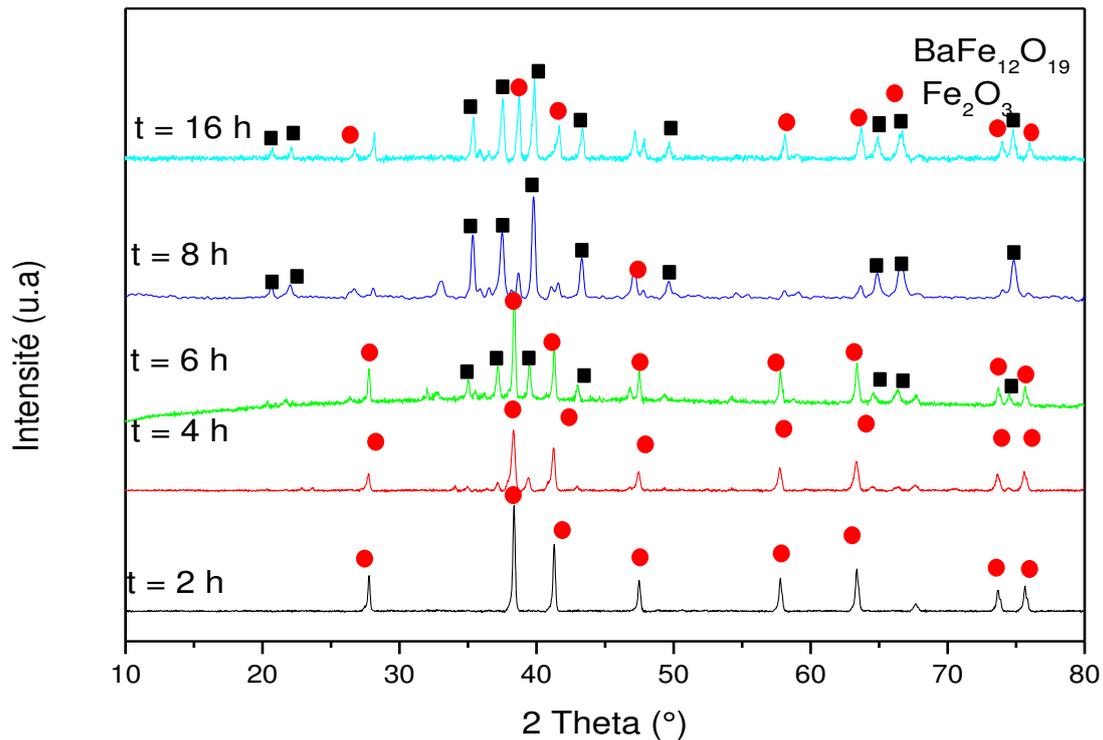


Figure III. 8. Diffractogrammes RX de  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  synthétisés par voie hydrothermale dynamique à 220 °C pendant 2 h, 4 h, 6 h, 8 h et 16 h,  $[\text{OH}^-]/[\text{NO}_3^-] = 1:1$

Après 6 h de synthèse, la phase hexagonale de  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  commence à cristalliser mais en présence de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . On obtient une poudre homogène et bien cristallisée après 8 h de synthèse.

### I. 2. 3. Affinement des structures des poudres de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

L'hexaferrite de baryum présente une structure hexagonale  $\text{P6}_3/\text{mmc}$  ayant des paramètres de mailles  $a = b = 0,59 \text{ nm}$  et  $c = 2,32 \text{ nm}$  (Chapitre I). Pour étudier l'effet de la calcination sur ces derniers, nous avons réalisé une calcination des poudres obtenues par voie statique et par voie dynamique à différentes températures : 700, 800, 900 et 1000 °C pendant 2 h. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures III. 9 et III. 10.

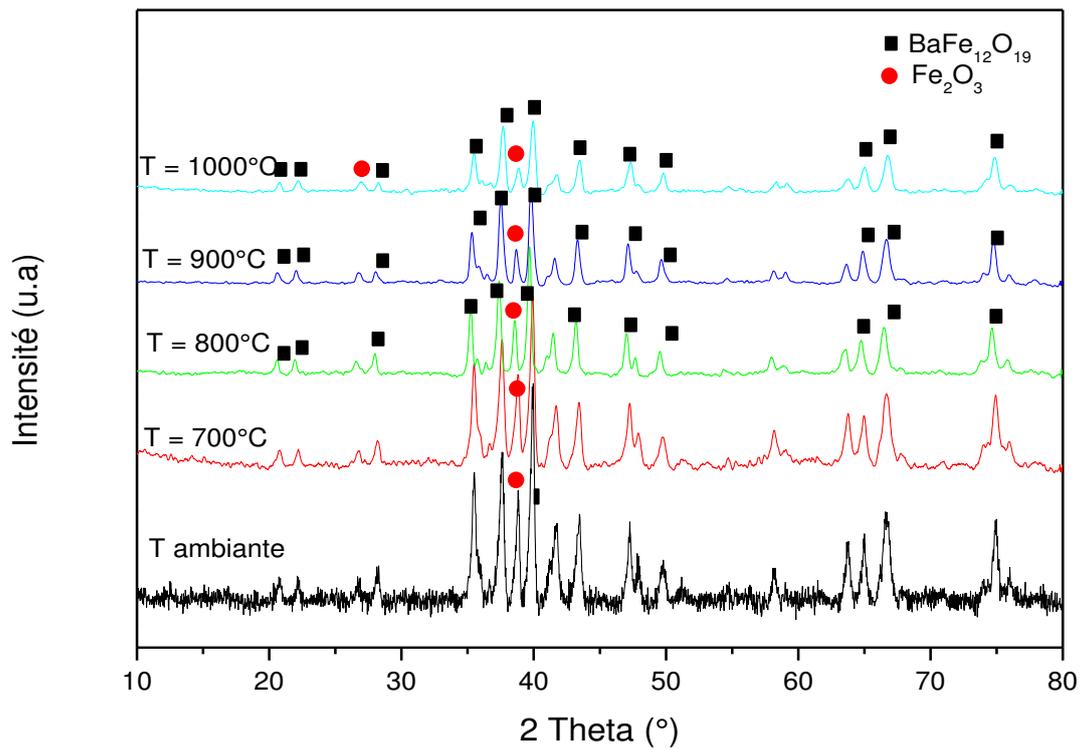


Figure III. 9. Diffractogrammes RX de  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  synthétisés par voie hydrothermale statique à 180 °C pendant 48 h avec un rapport  $[\text{OH}^-]/[\text{NO}_3^-]$  de 1: 2

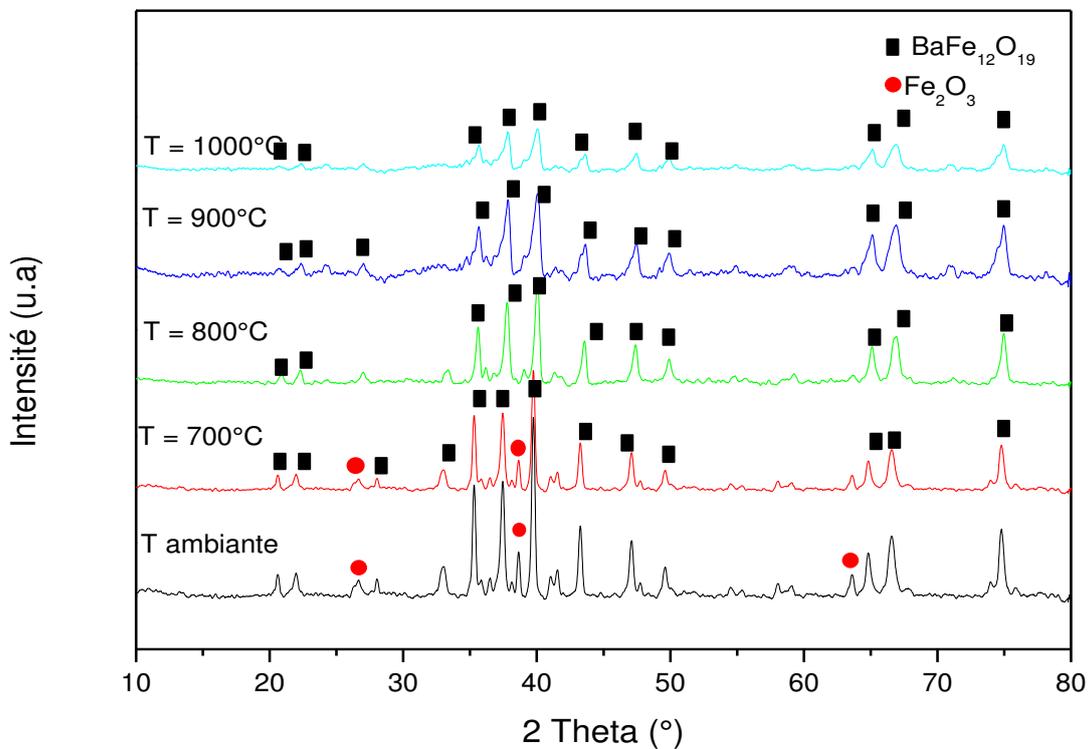


Figure III. 10. Diffractogrammes RX de  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  synthétisés par voie hydrothermale dynamique à 220 °C pendant 8 h avec un rapport  $[\text{OH}^-]/[\text{NO}_3^-]$  de 1:1

Ces diffractogrammes RX sont par la suite simulés en utilisant le logiciel MAUD [9] (voir chapitre II). Les affinements sont réalisés à l'aide de calculs successifs. Ceci permet d'accéder à la position des atomes dans la maille et aux paramètres cristallographiques de la structure.

Les figures III. 11 et III. 12 présentent deux exemples de diffractogrammes affinés de l'hexaferrite de baryum synthétisé par voie hydrothermale statique et dynamique puis calciné à 900 °C pendant 2 h. Les points en noirs représentent le diffractogramme expérimental et la ligne rouge correspond au diffractogramme théorique déduit de l'affinement par la méthode Rietveld [10].

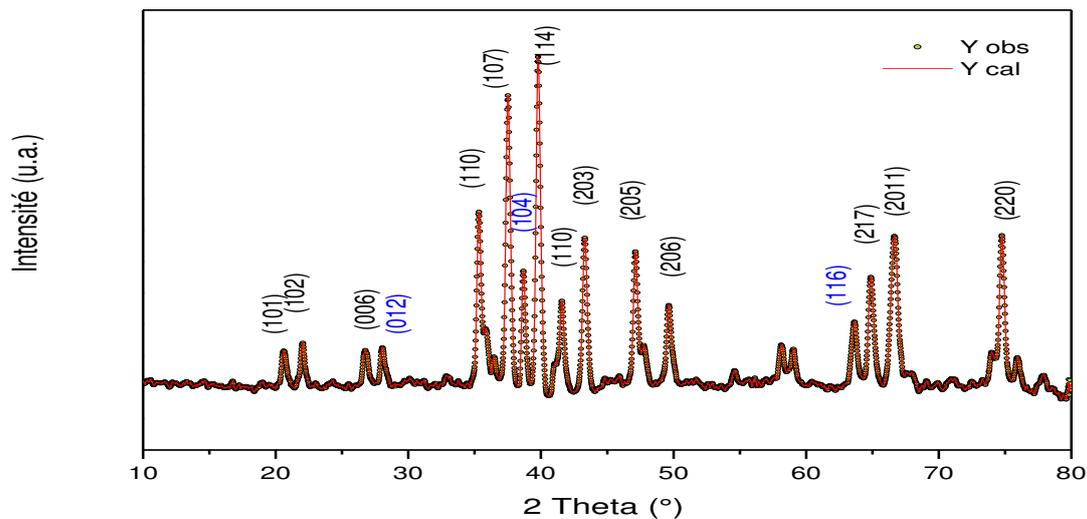


Figure III. 11. Diffractogramme RX de BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> synthétisé par voie hydrothermale statique à 180 °C pendant 48 h avec un rapport [OH<sup>-</sup>]/[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] de 1:2

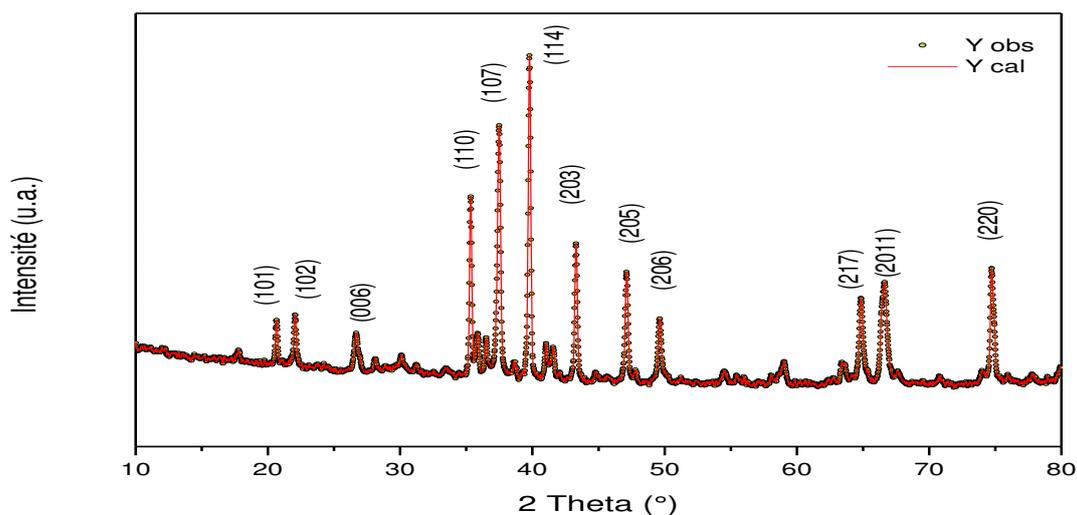


Figure III. 12. Diffractogramme RX de BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> synthétisé par voie hydrothermale dynamique à 220 °C pendant 8 h avec un rapport [OH<sup>-</sup>]/[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] de 1:1

Les résultats de ces analyses sont regroupés dans le tableau III. 5 où sont représentés les paramètres de maille  $a$  et  $c$ ,  $V$ , la taille des cristallites  $D$  et la densité théorique  $\rho_{DRX}$  déterminés par MAUD. Le calcul du volume de la maille est effectué selon l'équation (III.8).

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (\text{III.8})$$

La taille des cristallites est estimée par la méthode de Scherrer [11], selon la formule (III.9).

$$D = \frac{\lambda K}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.9})$$

Avec  $D$  : la taille moyenne des cristallites qui correspond à un plan (hkl) défini,  $\lambda$  : la longueur d'onde du cobalt,  $\theta$  : l'angle de diffraction,  $\beta$  : la largeur à mi-hauteur FWHM (Full Width at Half Maximum) du pic et  $K$  : constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites (généralement proche de 1) et du modèle utilisé.

La masse volumique théorique de l'échantillon est déduite de la masse molaire  $M$  du motif élémentaire et du volume de la maille suivant la relation (III.10) :

$$\rho = \frac{MZ}{N_A V} \quad (\text{III.10})$$

Avec

$Z$  : le nombre de motifs par maille ( $Z = 2$ )

$N$  : le nombre d'Avogadro

Tableau III. 5. Les paramètres de la maille de l'hexaferrite déterminés par la méthode Rietveld [12]

Échantillon	a (nm)	c (nm)	Volume (nm <sup>3</sup> )	Densité (g.cm <sup>-3</sup> )
BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> statique	0,590 (± 7 10 <sup>-4</sup> )	2,325 (± 4 10 <sup>-3</sup> )	0,701	5,264
BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> dynamique	0,589 (± 5 10 <sup>-4</sup> )	2,323 (± 3 10 <sup>-3</sup> )	0,697	5,286
BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> ICDD n°74-1121	0,589	2,319	0,697	5,290

L'affinement Rietveld des diffractogrammes RX par le logiciel Maud montre que les conditions de synthèse affectent les valeurs des paramètres  $a$  et  $c$  de la maille hexagonale. En effet, les paramètres des ferrites obtenus par voie hydrothermale statique sont différents de ceux des ferrites obtenus par voie hydrothermale dynamique (Tableau III. 6). Cette différence est due à la présence de la phase hématite.

I. 2. 4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges des hexaferrites synthétisés par voie statique et par voie dynamique et calcinés à différentes températures pendant 2 heures sont représentés par la figure III.13.

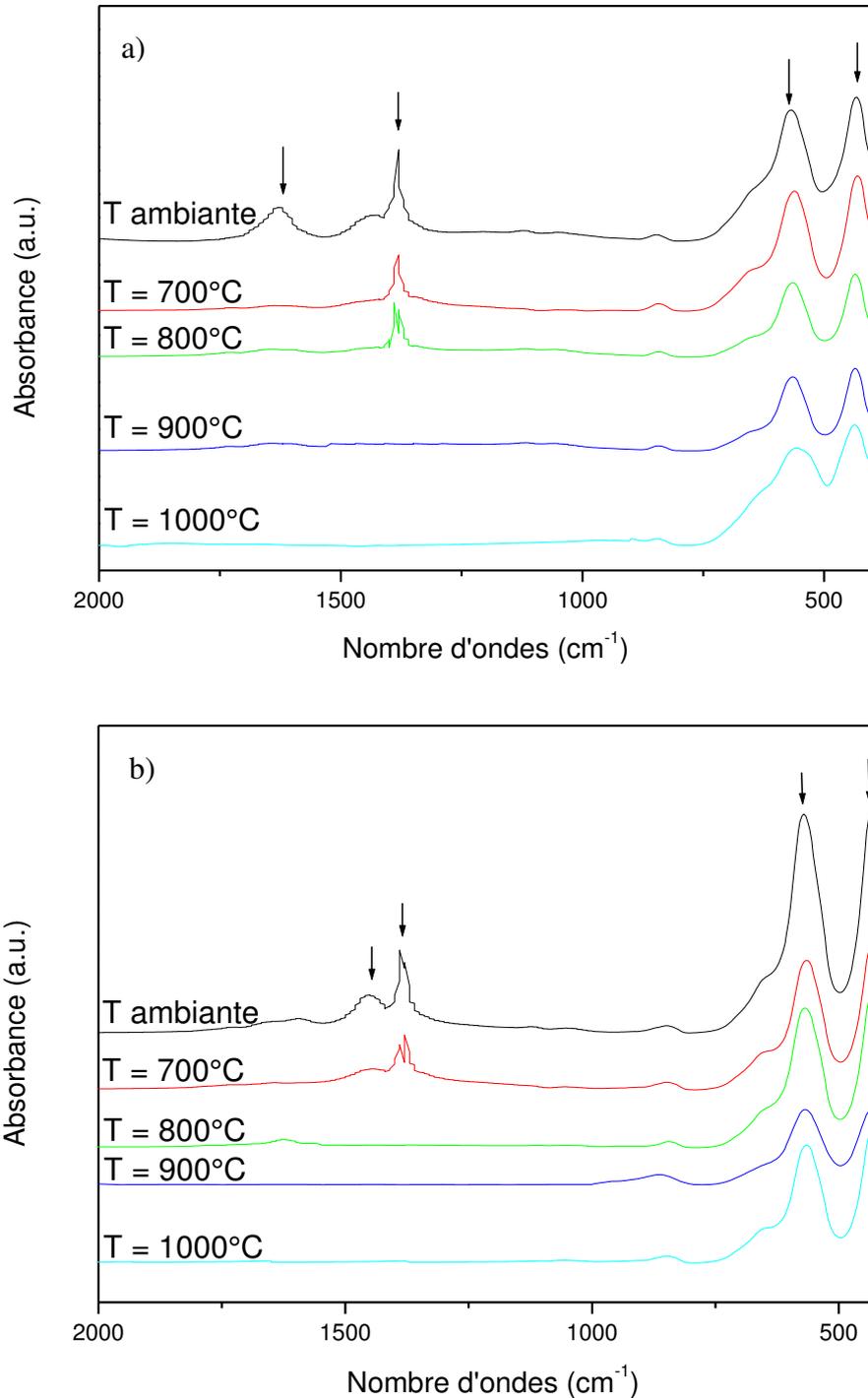


Figure III. 13. Spectres IR de  $BaFe_{12}O_{19}$  synthétisés par voie hydrothermale :

a) statique ; b) dynamique

Nous pouvons repérer la présence de deux modes de vibration entre  $600\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  observés pour tous les échantillons. Ces bandes d'absorptions sont des vibrations caractéristiques des hexaferrites [13]. La bande d'absorption située entre  $490\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  est associée aux vibrations de déformation Fe-O dans les sites octaédriques et la bande qui se trouve entre  $600\text{ cm}^{-1}$  et  $500\text{ cm}^{-1}$  est liée aux déformations Fe-O dans les sites tétraédriques. L'intensité de ces bandes augmente avec la température de calcination de  $700\text{ °C}$  à  $1000\text{ °C}$ . D'après les travaux de R.D Waldron et W.B. White [7,14], cette tendance reflète la présence d'un haut degré de cristallinité ce qui confirme les résultats obtenus par DRX. Indépendamment des conditions de synthèse, nous avons remarqué la présence de pics d'absorption vers  $1456\text{ cm}^{-1}$  et  $1388\text{ cm}^{-1}$  pour les échantillons non calcinés associés aux sels métalliques non réagis [15,16]. Ces bandes diminuent progressivement avec la température de calcination, puis disparaissent à une température supérieure à  $800\text{ °C}$ .

#### I. 2. 5. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Les clichés MEB représentés sur les figures III.14 et III.15 montrent que l'hexaferrite de baryum synthétisé par voie hydrothermale statique à  $180\text{ °C}$  pendant 48 h (avec  $[\text{OH}^-]/[\text{NO}_3^-]$  de 1:2) présente des petites particules agglomérées ( $2\text{ }\mu\text{m} - 4\text{ }\mu\text{m}$ ) sans formes géométriques particulières. Pour l'hexaferrite obtenue par voie dynamique à  $220\text{ °C}$  pendant 8 h (avec  $[\text{OH}^-]/[\text{NO}_3^-]$  de 1:1), les micrographies montrent des particules sous forme de plaquettes hexagonales individuelles ( $350 \pm 50\text{ nm}$ ) ce qui témoigne de l'effet de l'agitation au cours de la méthode de synthèse.

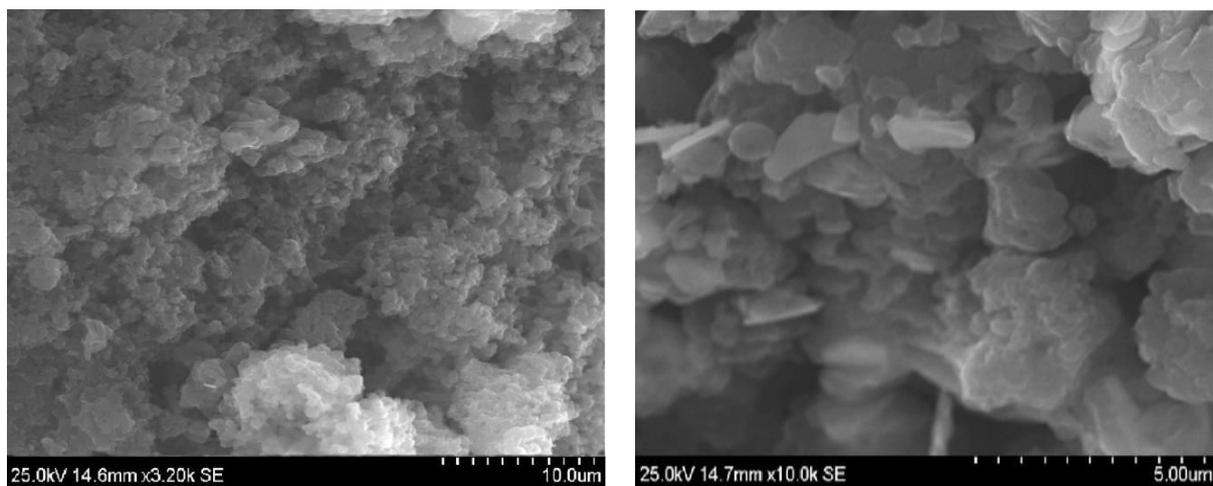


Figure III. 14. Images MEB du  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  synthétisé par voie hydrothermale statique

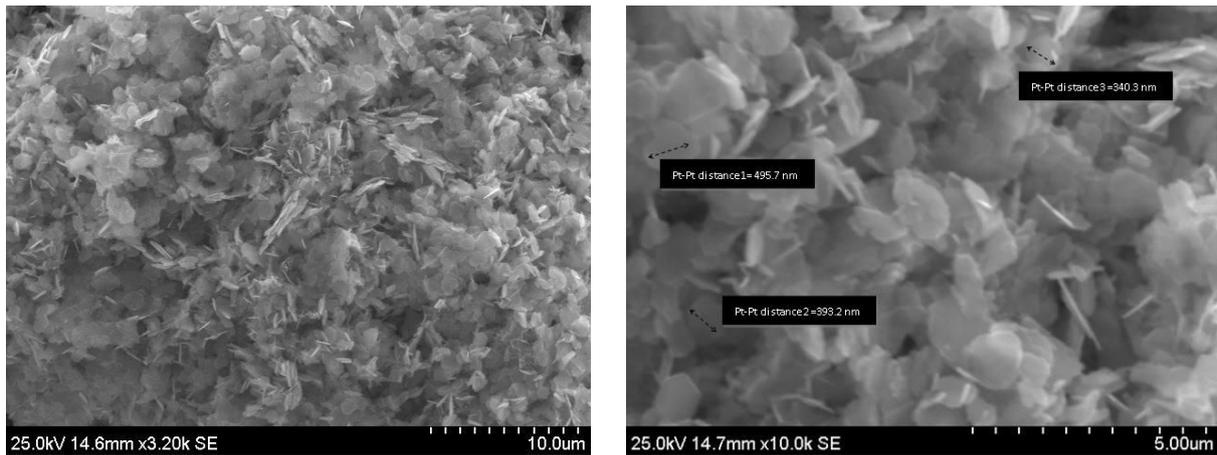


Figure III. 15. Images MEB du  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  synthétisée par voie hydrothermale dynamique  
Les spectres obtenus de l'analyse élémentaire quantitative EDX pour les échantillons préparés par voie statique et dynamique sont représentés sur les figures III. 16 et III. 17.

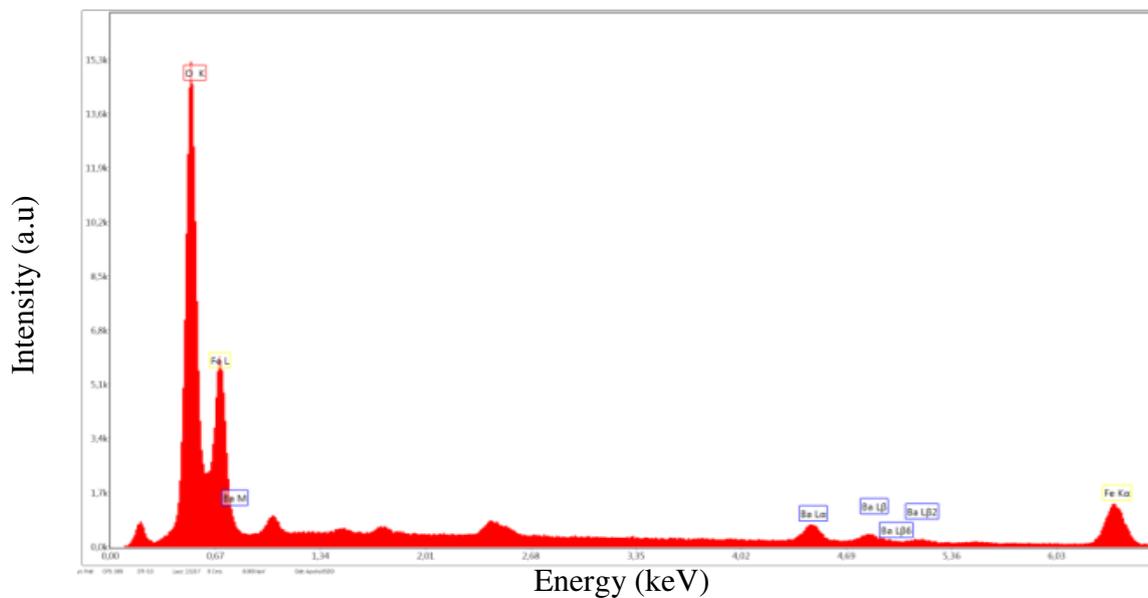


Figure III. 16. Spectre de l'analyse élémentaire par EDX pour du  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  obtenu en statique (180 °C, 48h)

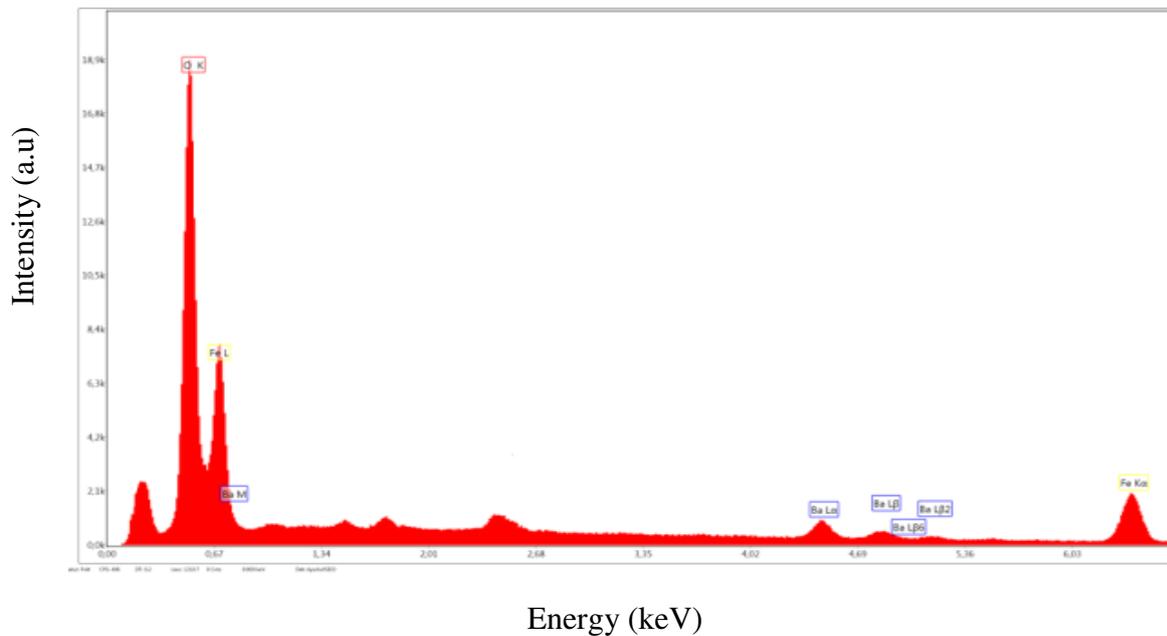


Figure III. 17. Spectre de l'analyse élémentaire par EDX pour du  $BaFe_{12}O_{19}$  obtenu en dynamique (220 °C, 8h)

Les résultats de l'analyse chimique montrent les émissions caractéristiques des éléments O, Fe et Ba pour les deux méthodes de synthèse. En outre, aucune trace d'impureté n'a été détectée. Les tableaux III. 6 et III. 7 récapitulent les pourcentages atomiques estimés pour les ferrites de baryum obtenus par voie statique et par voie dynamique.

Tableau III. 6. Composition moyenne pour l'hexaferrite de baryum obtenue par voie hydrothermale statique

Élément	% masse	% atomique	erreur	mol.
O	36,29	64,94	0,02	22,6
Fe	53,71	32,19	0,01	11,2
Ba	10,60	2,87	0,03	1,0

Tableau III. 7. Composition moyenne pour l'hexaferrite de baryum obtenue par voie hydrothermale dynamique

Élément	% masse	% atomique	erreur	mol.
O	31,33	57,15	0,01	17,0
Fe	58,32	39,51	0,06	11,8
Ba	11,80	3,34	0,03	1,0

Le rapport atomique Fe/Ba a été déduit à partir des résultats de la composition chimiques. En effet, ce rapport est égal à 11,21 pour l'hexaferrite synthétisé par voie hydrothermale statique, contre 11,82 pour l'hexaferrite synthétisé par voie hydrothermale dynamique. Ces résultats confirment que les compositions mesurées sont en accord avec la composition nominale du  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  [17]. La présence de faibles valeurs de l'erreur expérimentale des analyses d'EDX, généralement estimée à 1 - 2 % atomique, indique une composition homogène des poudres.

#### I. 3. Mesures magnétiques

Les cycles d'aimantation des poudres de l'hexaferrite de baryum calcinées à différentes températures (700, 800, 900 et 1000 °C) sont représentés sur les figures III. 18 et III. 19.

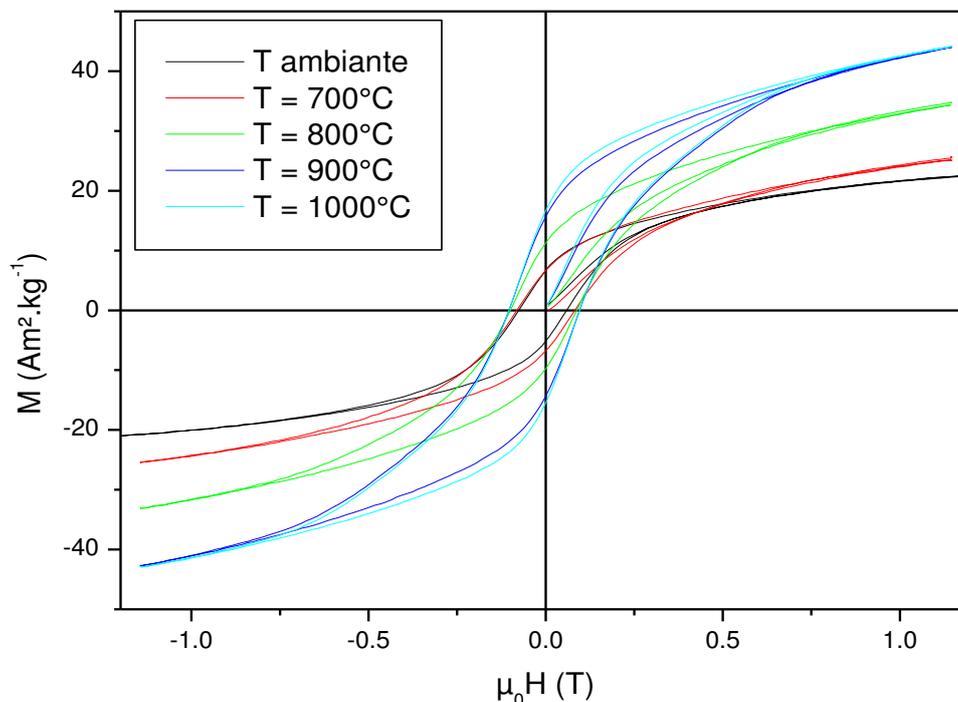


Figure III. 18. Cycles d'hystérésis de l'hexaferrite de baryum obtenus par voie hydrothermale statique à différentes températures de calcination

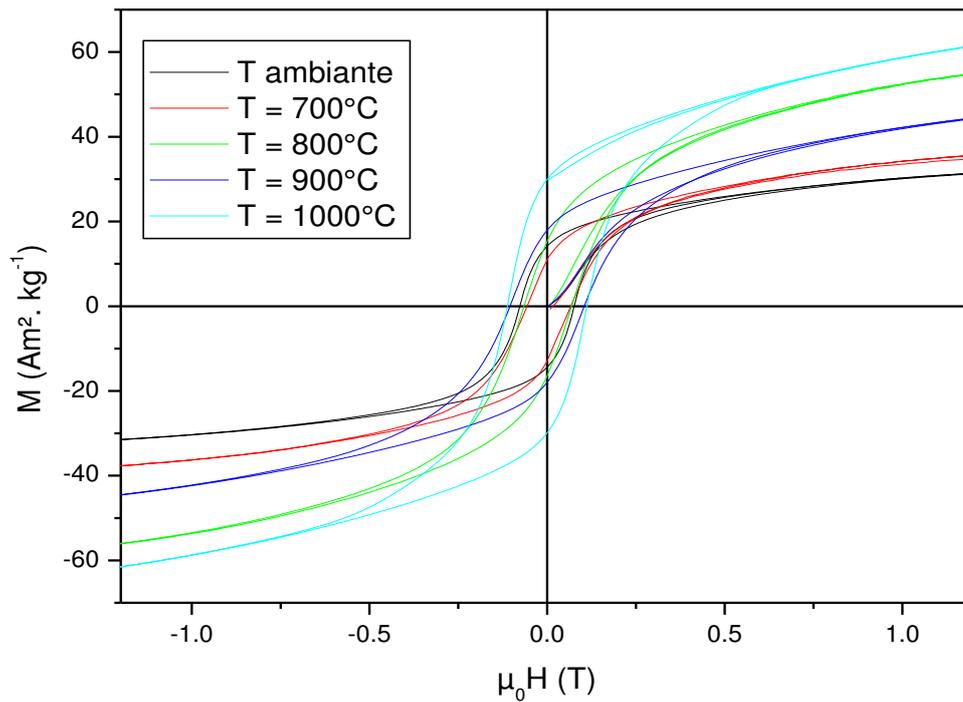


Figure III. 19. Cycles d’hystérésis de l’hexaferrite de baryum obtenus par voie hydrothermale dynamique à différentes températures de calcination

Les courbes d’aimantation de l’hexaferrite de baryum présentent un cycle d’hystérésis large indiquant le comportement d’un matériau ferromagnétique dur et ce quelque soit la température de calcination. Les valeurs obtenues de l’aimantation à saturation  $M_s$ , l’aimantation rémanente  $M_r$  et le champ coercitif  $\mu_0 H_c$  sont consignées dans les tableaux III. 8 et III. 9.

Tableau III. 8. Propriétés magnétiques mesurées en fonction de la température de calcination de l’hexaferrite de baryum obtenu dynamique

Température (°C)	$\mu_0 H_c$ (T)	$M_r$ ( $\text{Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$M_s$ ( $\text{Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ )
T ambiante	0,0592	5,11	22,3
700	0,0820	6,72	25,8
800	0,0938	10,82	35,3
900	0,0998	15,01	43,6
1000	0,1004	16,06	44,8

Tableau III. 9. Propriétés magnétiques mesurées en fonction de la température de calcination de l'hexaferrite de baryum obtenu dynamique

Température (°C)	$\mu_0 H_c$ (T)	Mr (Am <sup>2</sup> . kg <sup>-1</sup> )	Ms (Am <sup>2</sup> . kg <sup>-1</sup> )
T ambiante	0,0619	11,95	31,6
700	0,0679	14,27	35,3
800	0,1045	17,95	44,9
900	0,1118	29,91	55,3
1000	0,1120	30,04	61,4

L'aimantation à saturation augmente de 22,3 Am<sup>2</sup>. kg<sup>-1</sup> à 44,8 Am<sup>2</sup>. kg<sup>-1</sup> pour la voie hydrothermale statique et de 31,6 Am<sup>2</sup>. kg<sup>-1</sup> à 61,4 Am<sup>2</sup>. kg<sup>-1</sup> pour la voie hydrothermale dynamique. Il est reporté dans la littérature, que dans les mêmes conditions expérimentales, l'augmentation de Ms est attribuée à une grande pureté de la phase cristalline et une amélioration de la cristallinité des particules de BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> [18]. En effet, la calcination permet d'éliminer la phase hématite  $\alpha$ - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présente avec la phase hexagonale qui est antiferromagnétique.

L'effet de la calcination des poudres est également visible à travers l'amélioration des valeurs du champ coercitif de 0,059 T à 0,1 T pour la voie hydrothermale statique et de 0,062 T à 0,112 T pour la voie hydrothermale dynamique. Ce phénomène a été aussi observé par Liu et al. [19].

La figure III. 20 présente une comparaison entre les valeurs de la coercivité et de l'aimantation à saturation des hexaferrites synthétisés par les voies hydrothermales statique et dynamique. Nous constatons que les ferrites ayant subi une agitation au cours de la synthèse révèlent des valeurs remarquables de Hc et Ms qui augmentent avec la calcination.

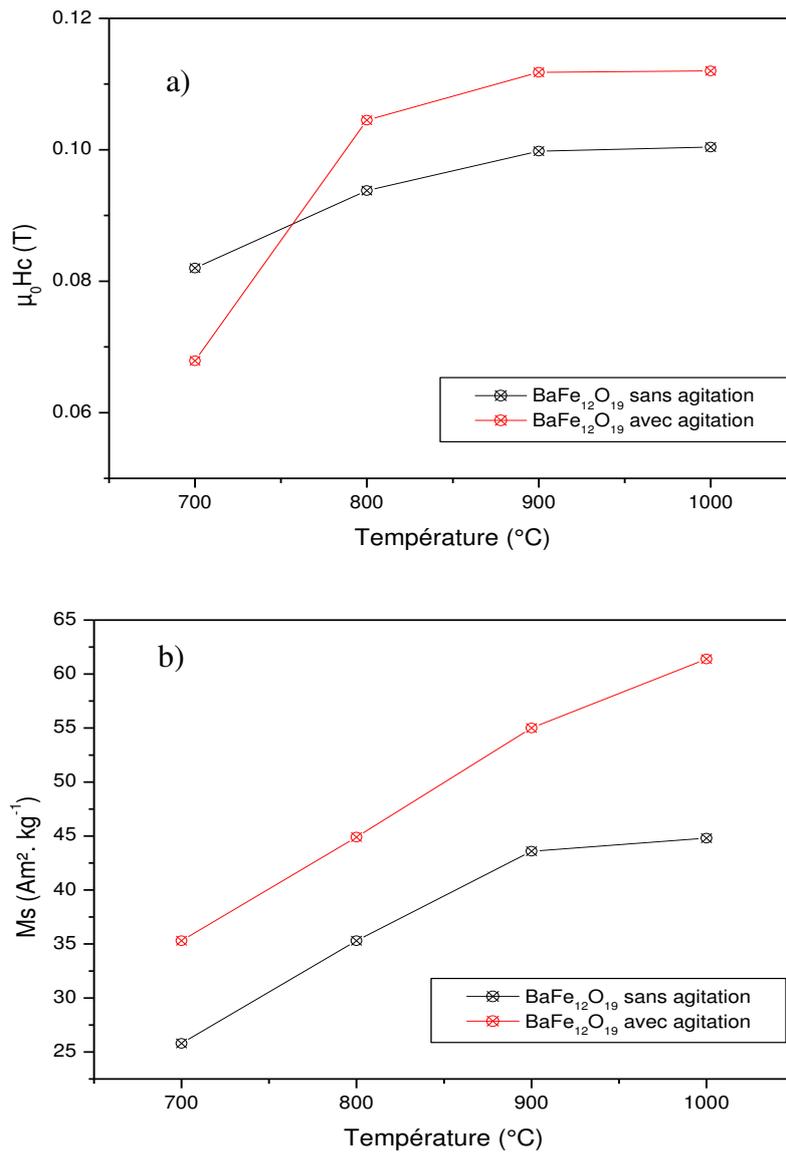


Figure III. 20. Comparaison des propriétés magnétiques de l'hexaferrites en fonction de la température de calcination pendant 2 h : a) coercivité et b) aimantation à saturation

## II. Élaboration des hexaferrites de baryum substitués $\text{BaMeFe}_{11}\text{O}_{19}$

### II. 1. Synthèse des hexaferrites de baryum substitués

Les hexaferrites de baryum substitués de formule  $\text{BaMeFe}_{11}\text{O}_{19}$  avec  $Me$  est un métal bivalent (Co, Cu, Ni et Zn) ou trivalent (Al, Bi, Cr et Mn) sont préparés par voie hydrothermale dynamique. La synthèse est effectuée à 220 °C pendant 8 h. Les poudres obtenues sont calcinées aux températures entre 900 °C et 1000 °C pendant 2 h. Les abréviations des échantillons sont résumées dans le tableau III. 10.

Tableau III. 10. Noms attribués aux différents hexaferrites substitués

Échantillon	Température de calcination (°C)	Abréviation
<b>BaCoFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub></b>	900	Co900
	1000	Co1000
<b>BaCuFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub></b>	900	Cu900
	1000	Cu1000
<b>BaNiFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub></b>	900	Ni900
	1000	Ni1000
<b>BaZnFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub></b>	900	Zn900
	1000	Zn1000
<b>BaAlFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub></b>	900	Al900
	950	Al950
	1000	Al1000
<b>BaBiFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub></b>	900	Cr900
	950	Cr950
	1000	Cr1000
<b>BaCrFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub></b>	900	Cr900
	950	Cr950
	1000	Cr1000
<b>BaMnFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub></b>	900	Mn900
	950	Mn950
	1000	Mn1000

## II. 2. Substitution du Fer par des ions bivalents

### II. 2. 1. Propriétés structurales : Diffraction des rayons X

La figure III. 21 présente les diffractogrammes d'hexaferrite de baryum substitué avec les ions bivalents en fonction de la température de calcination (900 °C et 1000 °C).

La comparaison des diffractogrammes met en évidence la présence des raies caractéristiques de la phase magnétoplombite qui commence à se former à partir de 900 °C. Nous remarquons

aussi la présence de pics caractéristiques de phases secondaires d'oxydes n'ayant pas réagis (Tableau III. 11). Après traitement thermique à 1000 °C, ces derniers diminuent d'intensité.

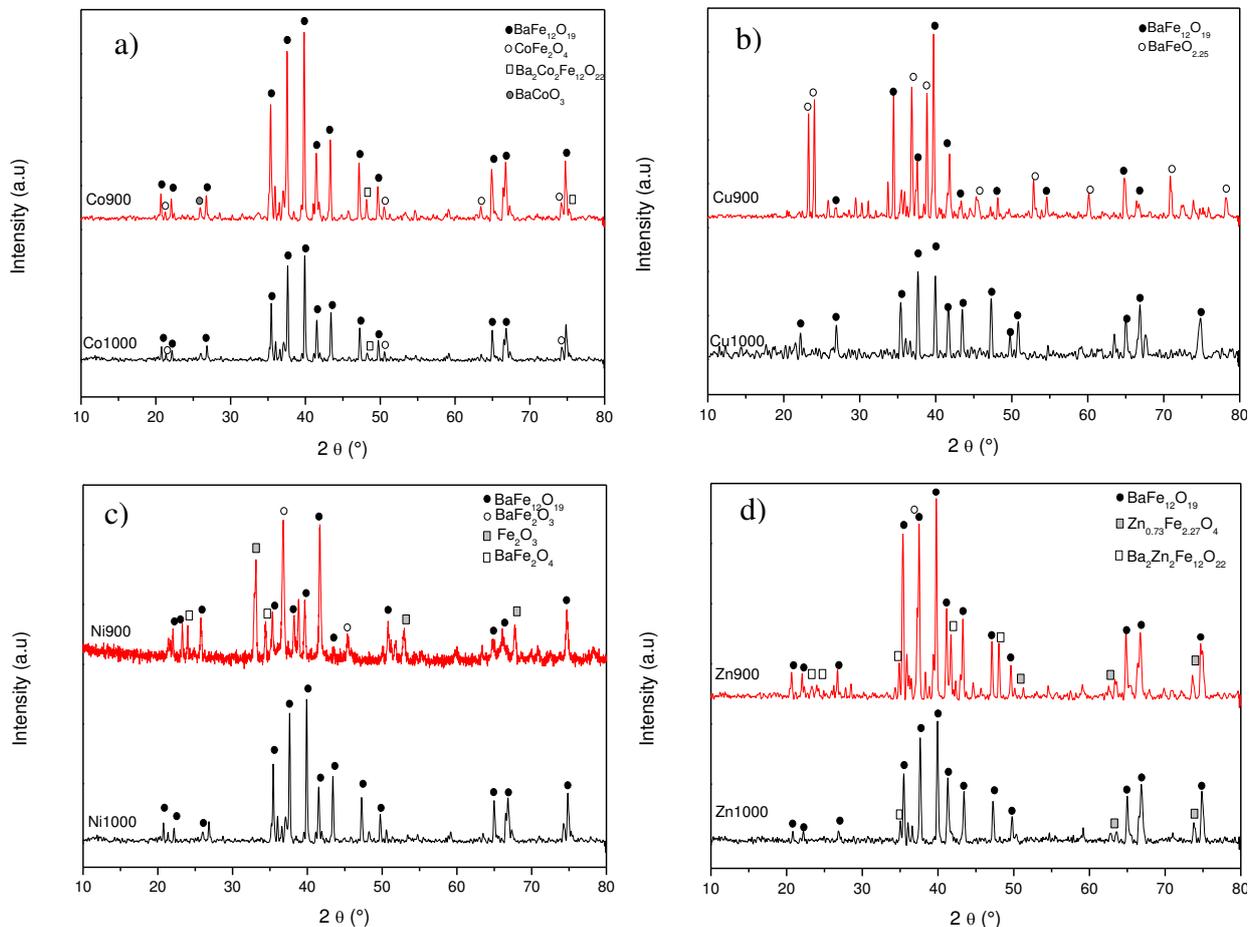


Figure III. 21. Diffractogrammes des rayons X des échantillons: a)  $\text{BaCoFe}_{11}\text{O}_{19}$ , b)  $\text{BaCuFe}_{11}\text{O}_{19}$ , c)  $\text{BaNiFe}_{11}\text{O}_{19}$ , et d)  $\text{BaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$  calcinés à différentes températures

Le tableau III. 11 résume les pourcentages obtenus des différentes phases pour chaque substitution dans l'hexaferrite. En effet, pour le cobalt et le zinc, les diffractogrammes RX des ferrites révèlent la présence de la phase Y de l'hexaferrite de baryum.

L'existence de cette phase est due à l'utilisation d'un degré de substitution  $x > 0,3$  [20-22]. Pour la substitution du fer par le cuivre et le nickel, la présence de plusieurs phases d'oxydes de fer et de baryum secondaires a été détectée à 900 °C, ce qui est en accord avec les travaux antérieurs [23,24]. Néanmoins, ces composés secondaires disparaissent pour les échantillons calcinés à 1000 °C. Ceci est dû principalement à des réactions incomplètes entre les réactifs qui sont associées au défaut de charges apporté par des ions bivalents. Les propriétés magnétiques mesurées par VSM vont ensuite confirmer cette hypothèse.

Tableau III. 11. Détermination du pourcentage de la phase cristalline dans les hexaferrites substitués par un ion divalent

Échantillon	Phase	Pourcentage (%)
<b>Co900</b>	BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	81
	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	15
	BaCo <sub>2</sub> Fe <sub>12</sub> O <sub>22</sub>	3
	BaCoO <sub>3</sub>	2
<b>Co1000</b>	BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	96
	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3
	BaCo <sub>2</sub> Fe <sub>12</sub> O <sub>22</sub>	1
<b>Cu900</b>	BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	87
	BaFeO <sub>2,29</sub>	23
<b>Cu1000</b>	BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	98
	BaFeO <sub>2,29</sub>	2
<b>Ni900</b>	BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	55
	BaFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29
	BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	12
<b>Ni1000</b>	BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	95
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5
<b>Zn900</b>	BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	64
	Zn <sub>0,73</sub> Fe <sub>2,27</sub> O <sub>4</sub>	11
	Ba <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> Fe <sub>12</sub> O <sub>22</sub>	25
<b>Zn1000</b>	BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	92
	Zn <sub>0,73</sub> Fe <sub>2,27</sub> O <sub>4</sub>	6
	Ba <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> Fe <sub>12</sub> O <sub>22</sub>	2

## II. 2. 2. Propriétés magnétiques

Les courbes ( $M-\mu_0H$ ) des poudres calcinées à différentes températures sont rassemblées dans la figure III. 22. Les cycles relatifs aux ferrites substitués par Co et Zn comportent des hystérésis larges contrairement à ceux substitués par Cu et Ni qui présentent des cycles étroits. Les valeurs d'aimantation à saturation et celles de la coercivité des échantillons substitués sont plus faibles que celles de l'hexaferrite pur (Tableau III. 12).

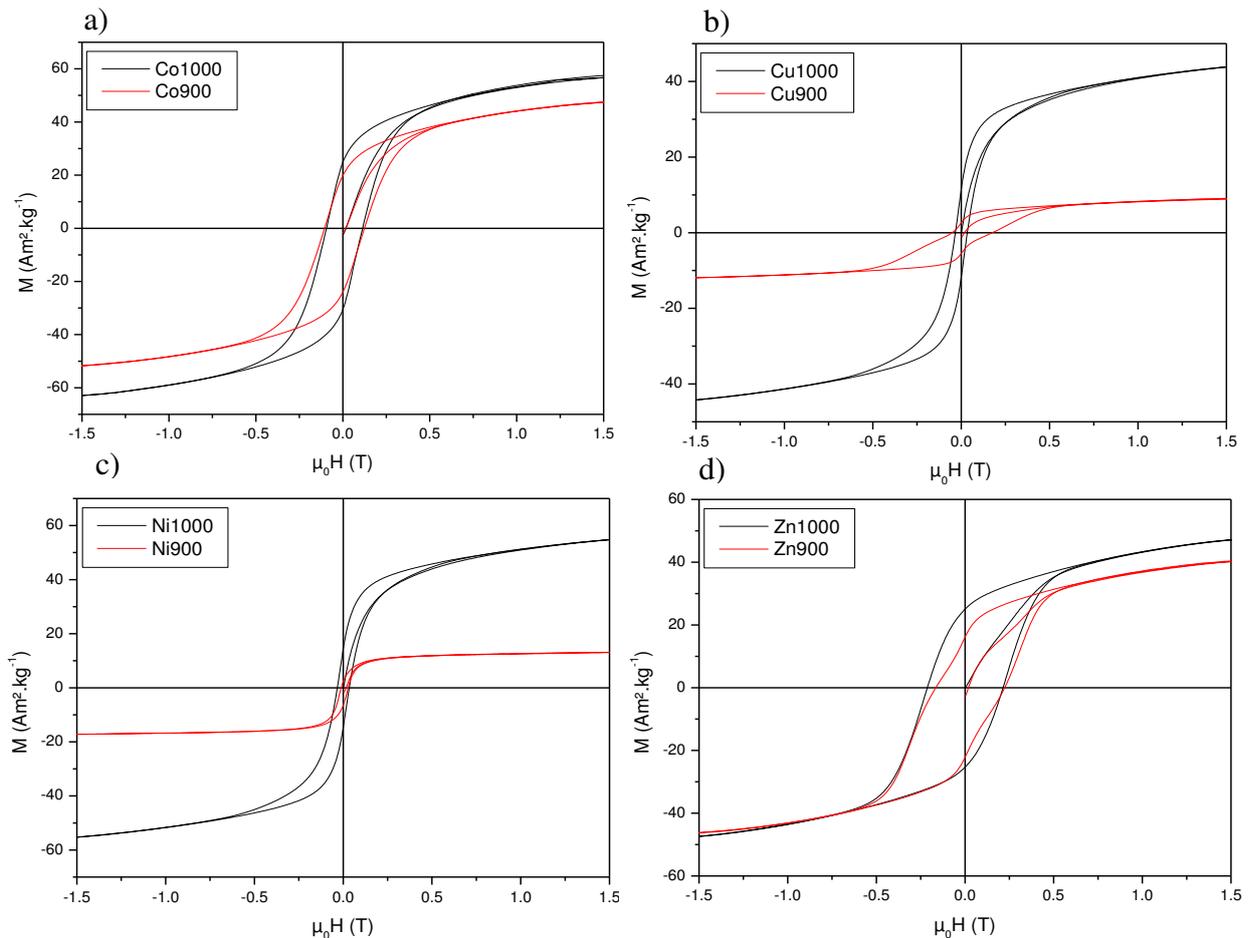


Figure III. 22. Cycles hystérésis ( $M$ - $H$ ) de a) BaCoFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, b) BaCuFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, c) BaNiFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, c) BaZnFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub> et d) BaZrFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub> calcinés à différentes températures

Nous remarquons qu'il existe une bonne corrélation entre l'allure des diffratogrammes RX, les valeurs de l'aimantation à saturation et la coercivité qui est due à une variation de la distribution des ions bivalents dans la maille cristalline [25] (Tableau III. 13).

Tableau III. 12. Paramètres magnétiques des différents hexaferrites de baryum substitués par un ion bivalent

Échantillon	$\mu_0 H_c$ (T)	$M_s$ ( $\text{Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$M_r$ ( $\text{Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$M_r/M_s$
BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	0,241	61,84	33,95	0,56
Co900	0,114	50,86	21,91	0,43
Co1000	0,103	61,42	27,71	0,45
Cu900	0,117	10,79	4,06	0,37
Cu1000	0,033	43,19	11,60	0,25
Ni900	0,019	15,31	4,35	0,28
Ni1000	0,053	34,76	12,39	0,35
Zn900	0,194	44,17	19,14	0,43
Zn1000	0,213	48,57	25,17	0,51

Tableau III. 13. Le rayon ionique et le moment magnétique ionique des différents cations bivalents utilisés pour substituer le fer dans l'hexaferrite de baryum

Ion	Rayon ionique (pm)	Moment magnétique ionique ( $\mu_B$ )
Fe <sup>3+</sup>	67	5
Fe <sup>2+</sup>	83	4
Co <sup>2+</sup>	82	3
Cu <sup>2+</sup>	96	1
Ni <sup>2+</sup>	69	2
Zn <sup>2+</sup>	74	0

## II. 3. Substitution du Fer par des ions trivalents

### II. 3. 1. Propriétés structurales et microstructurale des particules élaborées

#### II. 3. 1. 1. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des échantillons de  $BaMeFe_{11}O_{19}$  substitués avec un ion trivalent sont présentés sur la figure III. 23. Les pics principaux sont attribués à la phase magnétoplumbite de l'hexaferrite de baryum de groupe d'espace  $P6_3/mmc$ . La phase  $BaFe_{12}O_{19}$  est formée à une température de calcination de 900 °C, en présence d'autres phases secondaires.

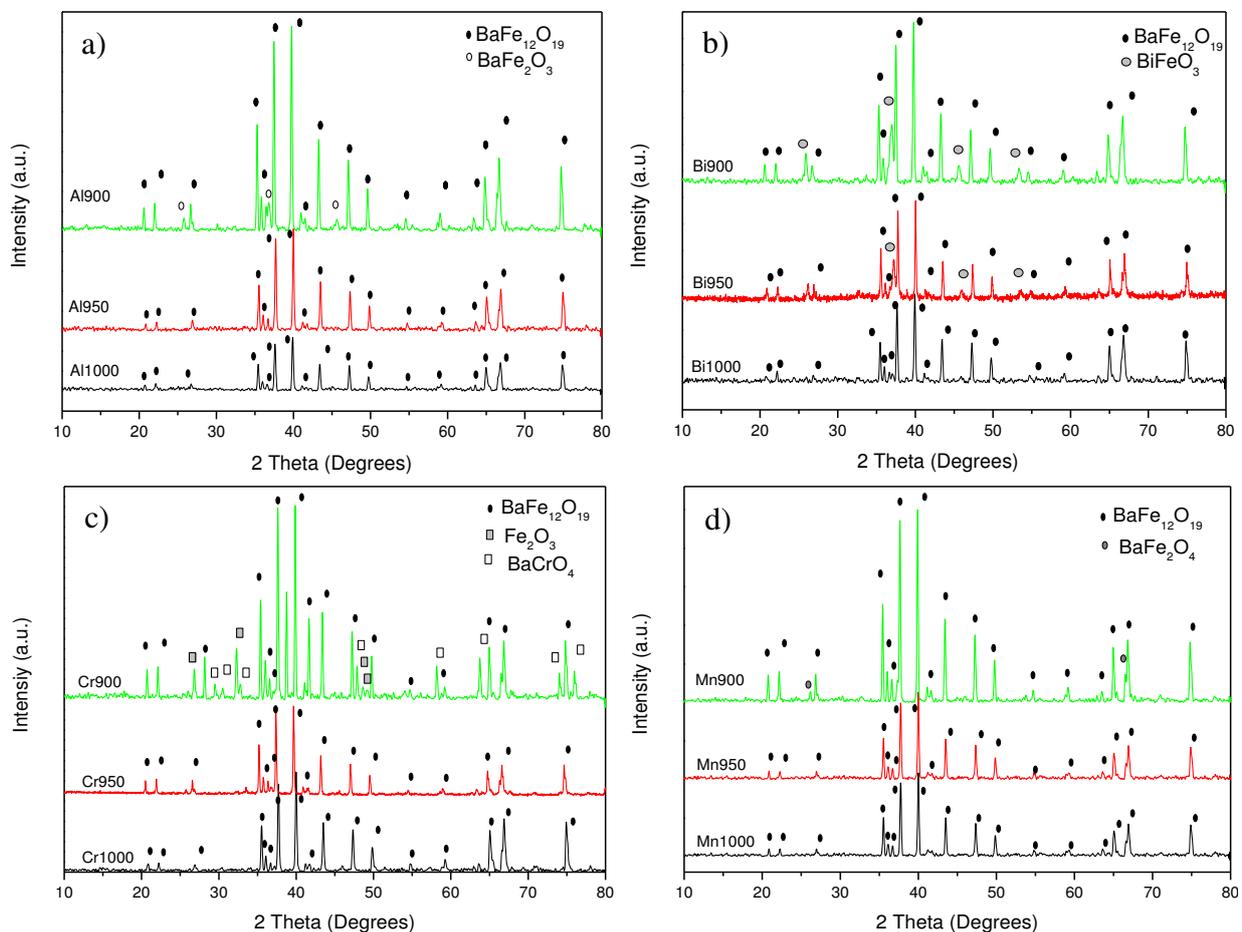


Figure III. 23. Diffractogrammes des rayons X des échantillons: a)  $BaAlFe_{11}O_{19}$ , b)  $BaBiFe_{11}O_{19}$ , c)  $BaCrFe_{11}O_{19}$  et d)  $BaMnFe_{11}O_{19}$  calcinés à différentes températures

D'ailleurs, le pourcentage de la phase principale augmente avec la température de calcination. Les paramètres de maille ( $a$  et  $c$ ), la taille des cristallites ( $D$ ) et la densité des rayons X ( $\rho_{x\text{-ray}}$ ) des hexaferrites substitués sont calculés puis regroupés dans le tableau III. 14. Une augmentation de la taille des cristallites avec la température de calcination est observée.

Notons aussi que la densité  $\rho_{x\text{-ray}}$  varie avec la taille de l'ion de substitution.

Tableau III. 14. Les paramètres de maille, la taille des cristallites  $D$  et la densité  $\rho_{x\text{-ray}}$ , déterminés pour les différents hexaferrites de baryum substitués

Échantillon	$a$ (nm)	$c$ (nm)	$c/a$	$\rho_{x\text{-ray}}$ (g. cm <sup>-3</sup> )	$D$ (nm)
BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	0,5894	2,323	3,943	5,286	294,5
Al900	0,5896	2,322	3,938	5,152	160,7
Al950	0,5892	2,320	3,939	5,150	177,9
Al1000	0,5891	2,318	3,934	5,150	183,5
Bi900	0,5899	2,321	3,934	6,028	153,5
Bi950	0,5893	2,320	3,937	6,063	213,2
Bi1000	0,5892	2,318	3,934	6,063	229,8
Cr900	0,5899	2,317	3,929	5,288	198,2
Cr950	0,5891	2,319	3,936	5,278	248,2
Cr1000	0,5882	2,321	3,946	5,278	262,1
Mn900	0,5889	2,317	3,935	5,295	204,9
Mn950	0,5890	2,318	3,936	5,295	207,1
Mn1000	0,5892	2,319	3,936	5,295	215,1

En effet, pour les échantillons BaAlFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, BaCrFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub> et BaMnFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, les paramètres  $a$  et  $c$  sont similaires à ceux de BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, vu que les valeurs du rayon ionique de Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> et Mn<sup>3+</sup> sont proches de celui de Fe<sup>3+</sup> [26], de telle sorte que la substitution de Fe<sup>3+</sup> devient plus facile [27-30]. Cependant, pour la substitution avec le bismuth dont le rayon ionique est supérieur à celui du fer, les paramètres  $a$  et  $c$  changent et leurs valeurs augmentent. En fait, l'ion Bi<sup>3+</sup> peut être oxydé en Bi<sup>5+</sup> (rayon = 74 pm), pour substituer les ions Fe<sup>3+</sup> (rayon = 67 pm) dans la phase hexagonale. Comme Bi<sup>3+</sup> est instable dans les sites de Fe<sup>3+</sup>, la réaction chimique (III. 1) peut se produire.



Donc, pour chaque ions  $\text{Bi}^{5+}$  entrant dans la maille deux ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont formés [31].

Tableau III. 15. Le rayon ionique et le moment magnétique ionique des différents cations utilisés pour substituer le fer dans l'hexaferrite de baryum

Ion	Rayon ionique (pm)	Moment magnétique ionique ( $\mu_B$ )
$\text{Fe}^{3+}$	67	5
$\text{Fe}^{2+}$	83	4
$\text{Al}^{3+}$	57	0
$\text{Bi}^{3+}$	96	0
$\text{Bi}^{5+}$	74	0
$\text{Cr}^{3+}$	64	3
$\text{Mn}^{3+}$	70	5

### II. 3. 1. 2. Spectroscopie Infrarouge

Les analyses infrarouges sont représentées sur la figure III. 24. Les spectres des échantillons substitués indiquent la présence des bandes caractéristiques des hexaferrites [32,33]. Les intensités des bandes de vibration octaédriques  $\nu_1$  et tétraédriques  $\nu_2$  augmentent avec la température de calcination, ce qui reflète la présence d'un degré élevé de cristallinité. Pour spectre de l'hexaferrite non substitué, le pic d'absorption qui apparait à  $545 \text{ cm}^{-1}$  est associé à la vibration d'élongation de Ba-O [34-56].

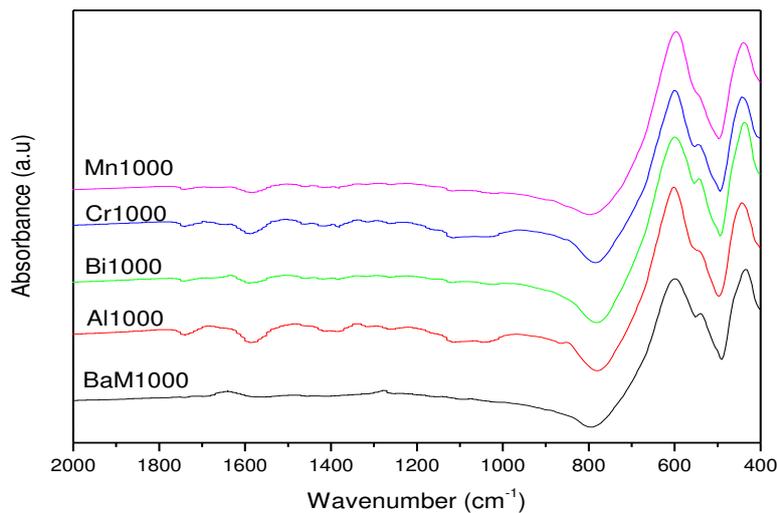


Figure III. 24. Spectres d'absorption IR des hexaferrites substitués calcinés à  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$

Nous observons aussi l'existence d'une répartition uniforme des ions de fer dans les deux sites vu que les absorbances des bandes  $\nu_1$  et  $\nu_2$  se concordent. Cette tendance change avec les hexaferrites substitués. Dans le cas de la substitution de fer par l'Al, le Cr et le Mn, l'absorbance de la bande  $\nu_2$  est supérieure à celle  $\nu_1$ . Toutefois, pour l'échantillon  $\text{BaBiFe}_{11}\text{O}_{19}$ , l'absorbance de  $\nu_2$  est inférieure à celle de  $\nu_1$ , indépendamment de la température de calcination. Ce phénomène est lié à la taille des atomes où les atomes les plus lourds vibrent plus lentement que les plus légers [31].

### II. 3. 1. 3. Microscopie électronique à balayage

La figure III. 25 présente la morphologie et la microstructure des poudres Al1000, Bi1000, Cr1000 et Mn1000.

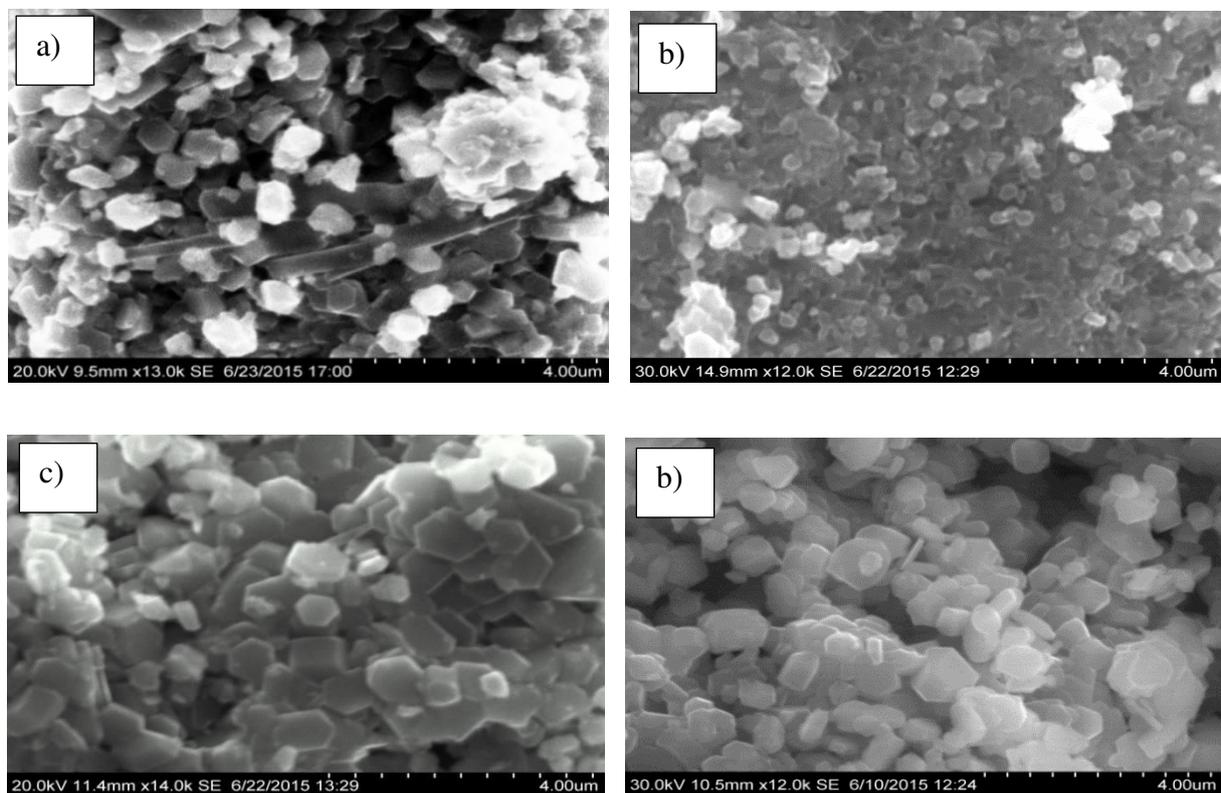


Figure III. 25. Images MEB des échantillons a) Al1000, b) Bi1000, c) Cr1000 et d) Mn1000

Pour l'ensemble de nos poudres, l'agglomération des particules hexagonales est bien visualisée. La figure III. 25 b permet de voir de petites particules sphérique de l'échantillon Bi1000 avec une taille d'environ  $400 \pm 50$  nm. Les micrographies de Al1000, Cr1000 et Mn1000, montrent des structures hexagonales organisées homogènes, avec une taille

moyenne de 1 à 2  $\mu\text{m}$ . Selon la littérature, la morphologie observée pour  $\text{BaBiFe}_{11}\text{O}_{19}$  est associée à l'ion  $\text{Bi}^{3+}$  qui favorise la formation de particules sphériques homogènes [37].

La figure III. 26 montre les spectres EDX des hexaferrites de baryum substitués et calcinés à 1000 °C.

Les pourcentages atomiques estimés pour les différents atomes sont essentiellement en accord avec la composition souhaitée. Les éléments Ba, Fe, O et les ions trivalents de substitution sont uniformément répartis sur toute la zone, révélant une composition chimique homogène. Le rapport atomique de Al, Cr, Bi et Mn par rapport au Fe est de 0,12 ; 0,066 ; 0,09 et 0,106, respectivement. Ces valeurs sont proches de la valeur nominale de 0,09 [38].

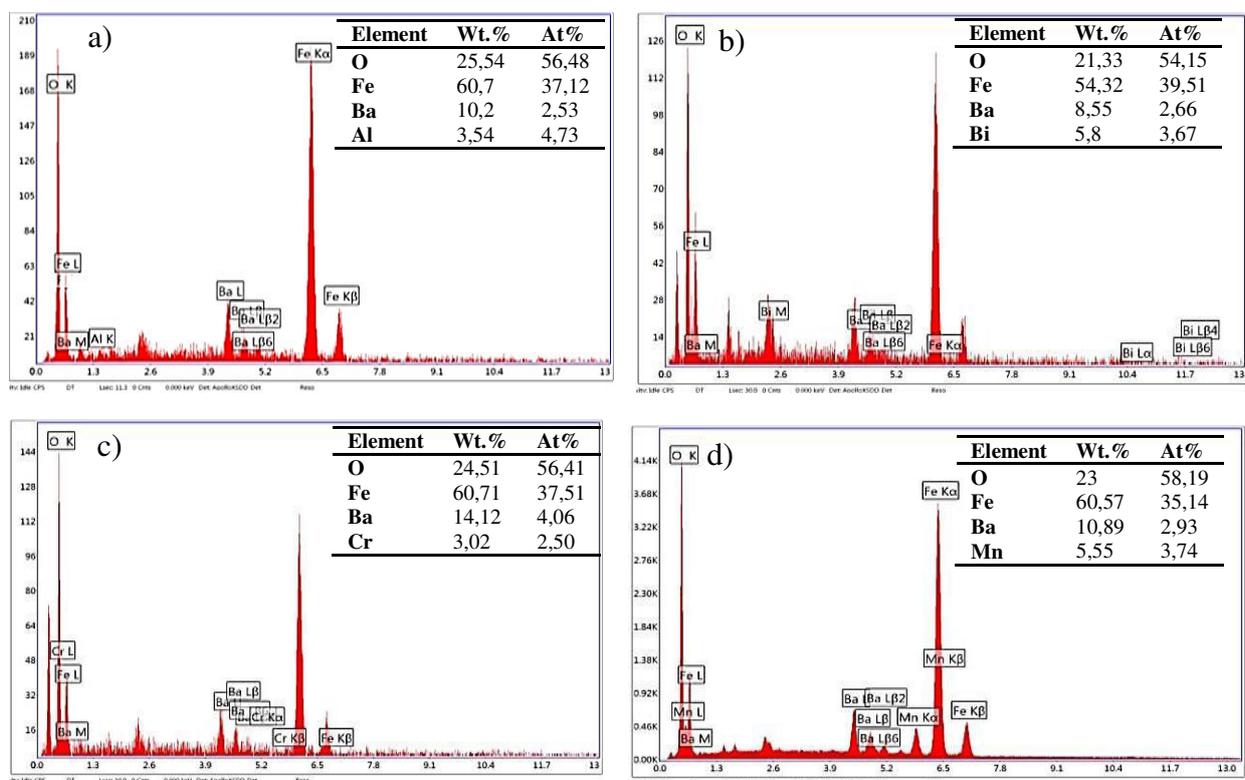


Figure III. 26. Analyse EDX pour les échantillons a) Al1000, b) Bi1000, c) Cr1000 et d) Mn1000.

### II. 3. 2. Propriétés magnétiques

Les cycles d'hystérésis magnétiques  $M(H)$  à différentes températures de calcination (900, 950 et 1000 °C) des hexaferrites substitués sont représentés sur la figure III. 27. Les valeurs de  $H_c$ ,  $M_s$  et  $M_r$  sont données dans le tableau III. 16. D'après la théorie du ferrimagnétisme, le magnétisme dans les ferrites provient des moments magnétiques des orientations des spins vers le haut (up) et vers le bas (down) des ions dans la maille [39].

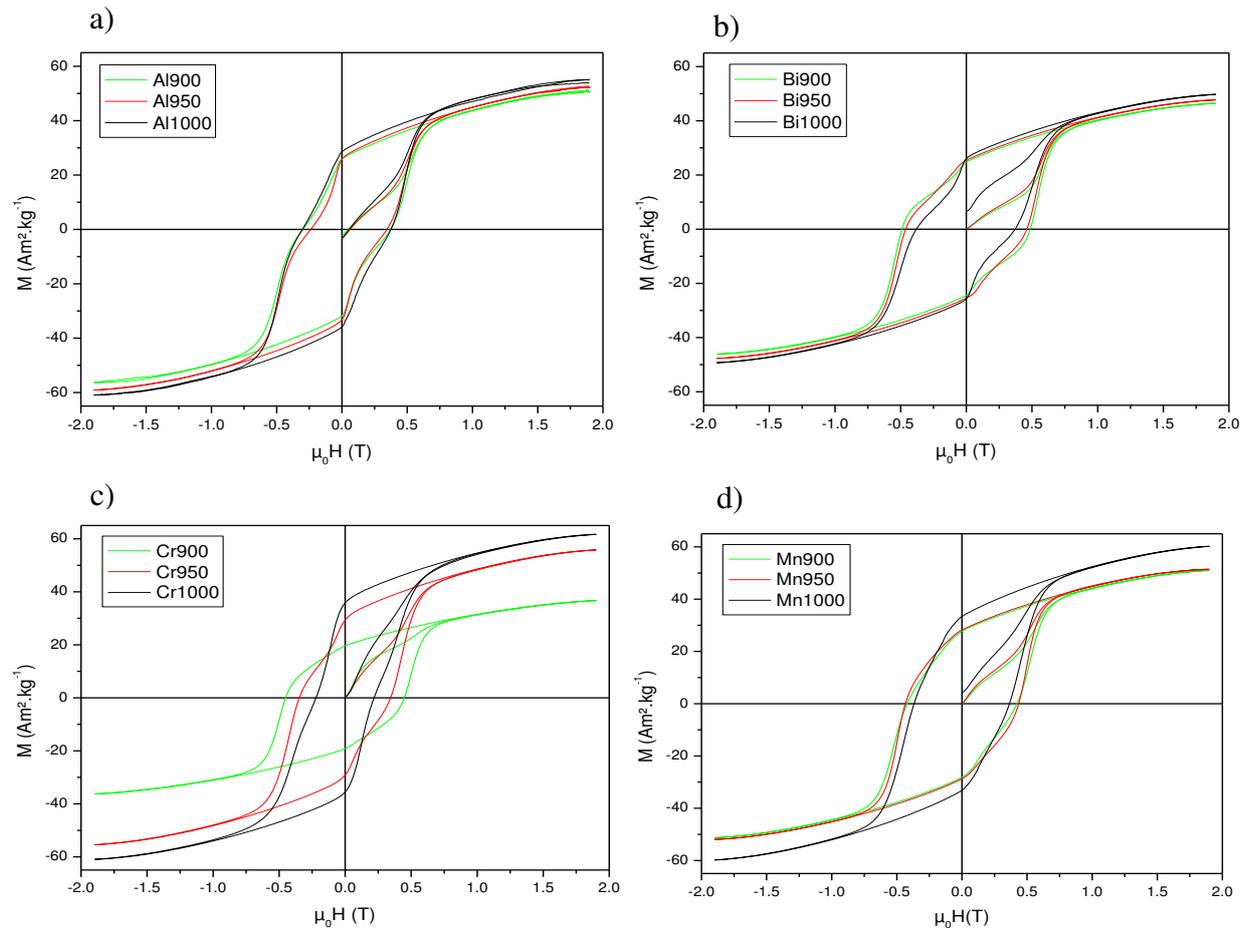


Figure III. 27. Cycles hystérésis ( $M-\mu_0 H$ ) de a)  $\text{BaAlFe}_{11}\text{O}_{19}$ , b)  $\text{BaBiFe}_{11}\text{O}_{19}$ , c)  $\text{BaCrFe}_{11}\text{O}_{19}$  et d)  $\text{BaMnFe}_{11}\text{O}_{19}$  calcinés à différentes températures

Les échantillons obtenus ont un comportement ferromagnétique ayant des propriétés magnétiques influencées par la nature magnétique des ions de substitution, ainsi que leur position occupée dans les cinq sites cristallographiques de  $\text{Fe}^{3+}$  [41]. Pour les ions de substitution non magnétiques  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Bi}^{3+}$ , une décroissance des valeurs de  $M_s$  et  $M_r$  est observée. En effet, les ions  $\text{Al}^{3+}$  occupent préférentiellement les sites octaédriques 12k [42,43]. Les atomes de bismuth cherchent plutôt à remplacer le fer dans les sites tétraédriques 4f<sub>1</sub> [44,45]. Dans le cas des ions de substitution magnétiques  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$ , une augmentation de  $M_s$  et  $M_r$  est observée avec la température de calcination. En effet,  $\text{Cr}^{3+}$  avec un moment de  $3\mu_B$  et à un niveau élevé de substitution ( $> 0,4$ ) occupe préférentiellement les sites octaédriques 12k et 2a pour remplacer  $\text{Fe}^{3+}$  [40,46], alors que, les ions  $\text{Mn}^{3+}$  peuvent remplacer  $\text{Fe}^{3+}$  dans tous les sites: 12k, 2a, 2b (spin up) ou 4f<sub>1</sub>, 4f<sub>2</sub> (spin down) [47-49].

Tableau III. 16. Paramètres magnétiques des différents hexaferrites baryum substitués par un ion trivalent

Échantillon	$\mu_0 H_c$ (T)	$M_s$ ( $\text{Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$M_r$ ( $\text{Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$M_r/M_s$
<b>BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub></b>	0,241	61,84	33,95	0,567
<b>Al900</b>	0,335	51,89	28,86	0,535
<b>Al950</b>	0,329	52,86	30,05	0,538
<b>Al1000</b>	0,339	54,98	32,25	0,556
<b>Bi900</b>	0,488	46,27	24,54	0,531
<b>Bi950</b>	0,481	47,72	25,43	0,530
<b>Bi1000</b>	0,376	49,50	25,84	0,522
<b>Cr900</b>	0,449	36,47	19,41	0,532
<b>Cr950</b>	0,345	55,61	29,22	0,525
<b>Cr1000</b>	0,230	60,33	35,68	0,581
<b>Mn900</b>	0,434	50,16	27,96	0,546
<b>Mn950</b>	0,431	51,68	28,45	0,551
<b>Mn1000</b>	0,426	61,10	33,26	0,550

Les ferrites substitués possèdent une plus large coercivité que BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> pur (0,241 T) qui diminue avec la température. Ce comportement est dû à la diminution de la taille des cristallites avec la substitution [50] (Tableau III. 16). Pour les deux échantillons substitués par Mn et Bi, ce changement correspond aussi à l'augmentation de l'anisotropie magnétocristalline associée à la variation du moment orbital de Mn<sup>3+</sup> et Fe<sup>2+</sup> (induit par Bi<sup>5+</sup>) de configuration électronique 3d<sup>4</sup> et 3d<sup>6</sup>.

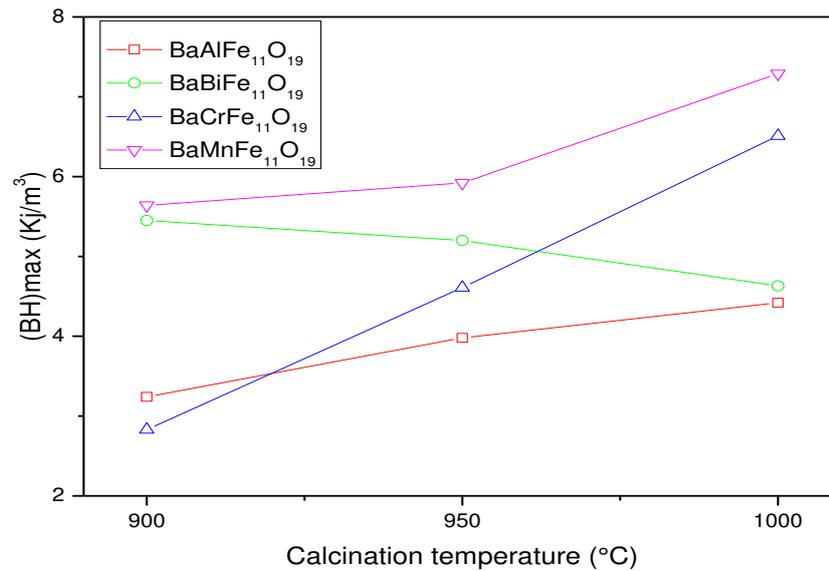


Figure III. 28. Variation de la valeur  $(BH)_{\max}$  avec la température de calcination pour les différentes poudres d'hexaferrite

Afin de déterminer l'efficacité d'un matériau magnétique, le produit d'énergie maximal  $(BH)_{\max}$  est calculé à partir des mesures magnétiques [51], puis tracée sur la figure III. 28.

Notons que, le comportement de  $(BH)_{\max}$  est liée au moment magnétique des ions trivalents. En effet parmi les substituants magnétiques, la substitution du fer par le Mn ( $5 \mu_B$ ) révèle le produit  $(BH)_{\max}$  le plus élevé ( $= 7,47 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ ), quant à ceux non magnétiques, la substitution par l'Al ( $0 \mu_B$ ) présente la plus faible  $(BH)_{\max}$  ( $= 4,40 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ ), à  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Par la suite, l'aimantation a été mesurée en fonction de la température pour déterminer la température de Curie ( $T_c$ ) des ferrites substitués (Figure III. 29) pour un champs magnétique égale à 1 Tesla. Nous remarquons la présence d'une seule transition de phase ferromagnétique-paramagnétique pour tous les échantillons ce qui confirme que ces ferrites sont monophasiques. La valeur de  $T_c$  pour le  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  est égale à  $457 \text{ }^\circ\text{C}$ , proche de celle rapporté par Smit et Wijn ( $473 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [52]. Une augmentation de  $T_c$  est observée l'hexaferrite substitués par Al, Cr et Bi (Tableau III. 17). Ce phénomène est attribué à la variation de la force d'interaction entre les sites octaédriques et tétraédriques, conséquence d'un changement de la distribution d'ions trivalents entre ces deux sites [53,54].

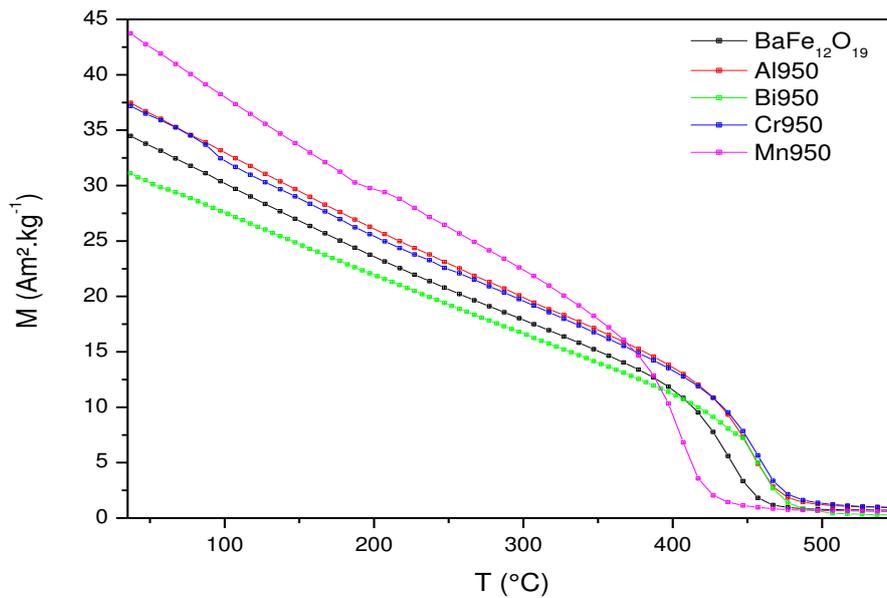


Figure III. 29. Mesure de l'aimantation des hexaferrites substitués en fonction de la température utilisée pour la détermination de la température de Curie

Dans le cas de la substitution du Mn au fer, la diminution de la température de Curie peut être expliquée par la distribution des ions  $Mn^{3+}$  dans les sites octaédriques et tétraédriques, comme observé dans les spinelles et les hexaferrites W substitués par le manganèse (Tableau III. 17) [55].

Tableau III. 17. La température de Curie de différents échantillons calcinés à 950 °C.

Échantillon	$T_c$ (°C)
BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	457
BaAlFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	485
BaBiFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	478
BaCrFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	479
BaMnFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	424

### III. Conclusion

Une optimisation des conditions de la synthèse des hexaferrite de baryum par voie hydrothermale statique et dynamique (le rapport  $[OH^-]/[NO_3^-]$ , la température et le temps de la réaction) a été d'abord effectuée dans ce chapitre. Les analyses menées grâce aux caractérisations structurales et morphologiques nous a permis de vérifier la cristallinité, la

structure, la morphologie ainsi que la composition chimique des poudres de l'hexaferrite de baryum. L'hexaferrite de baryum est obtenu pour un rapport  $[\text{OH}^-]/[\text{NO}_3^-]$  de 1:2 à 180 °C pendant 48 h pour la voie hydrothermale statique. L'effet de l'agitation mécanique au cours de la synthèse par voie dynamique permet de réduire le rapport de  $[\text{OH}^-]/[\text{NO}_3^-]$  à 1:1 et le temps de synthèse à 8 h à une température de 220°C. Ces poudres sont homogènes avec une bonne cristallinité. Les résultats de mesures des cycles d'hystérésis révèlent un comportement ferromagnétique. Après calcination, une amélioration considérable de ce comportement (aimantation à saturation et coercivité) est observée.

Le remplacement de fer dans l'hexaferrite de baryum par des ions bivalent (Co, Cu, Ni et Zn) et trivalents (Al, Bi, Cr et Mn) est ensuite étudiée. Les résultats obtenus ont montré la présence d'un défaut de charge pour les ferrites substitués par les ions bivalents, créant ainsi des oxydes secondaires responsables de la modification du comportement ferromagnétique. Dans le cas des ions trivalents, les analyses ont confirmé la formation d'une seule phase structure hexagonale pour tous les hexaferrites. L'étude morphologique révèle de petites particules sphériques ( $400 \pm 50$  nm) pour Bi et de forme hexagonale (1- 2  $\mu\text{m}$ ) pour Al, Cr et Mn. Les mesures des propriétés magnétiques indiquent que les paramètres magnétiques dépendent nettement de la nature, la concentration et la distribution des ions de substitution sur les cinq sites du réseau cristallin. Les propriétés magnétique ( $M_s$ ,  $M_r$  et  $H_c$  et  $(BH)_{\text{max}}$ ) des hexaferrites diminuent avec les ions trivalents non magnétiques ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ) et augmentent avec les ions magnétiques ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ) par rapport à  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  pur.

Compte tenu de ces études, nous avons utilisé l'hexaferrite de baryum obtenu par voie hydrothermale dynamique pour la synthèse des composites Pani/hexaferrite puis l'étude de leurs propriétés magnétiques et diélectriques en lien avec les propriétés structurales et physico-chimiques.

### Références Bibliographiques

- [1] U. Topal, H. Ozkan, J. Alloy. Compd. 428 (2007) p17
- [2] Y. Liu, G.B.M. Dre, J. Wang, M. Zhang, J. Magn. Magn. Mater. 322 (2010) p 366
- [3] L.C. Varanda, M.P. Morales, M.J. Jafelicci, C.J. Serna, J. Mat. Chem. 12 (2002) p 3649
- [4] M. Drogenik, M. Kristl, A. Znidarsic, D. Hanzel, D. Lisjak, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) p 2057
- [5] M.L. Wang, Z.W. Shih, C.H. Lin, J. Cryst. Growth, 114 (1991) p 435
- [6] M.L. Wang, Z.W. Shih, C.H. Lin, J. Cryst. Growth 130 (1993) p 153
- [7] R.D. Waldron, Phys. Rev. 99 (1955) p 1727
- [8] C.H. Lin, W. Shih, T.S. Chin, M.L. Wang, Y.S. Yu, IEEE Trans. Magn. Mag 26 (1990) p 15
- [9] M. Ferrari, L. Lutterotti, J. Appl. Phys. 76 (1994) p 7246
- [10] H. M. Rietveld, J. Appl. Cryst. 2 (1969) p 65
- [11] P. Scherrer, Gottinger Nachrichten Gesellschaft 2 (1918) p 98
- [12] W.D Townes, J.H Fang, A.J.Z. Perrotta, Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem. 125 (1967) p 11
- [13] F.M.M. Pereira, C.A.R. Junior, M.R.P. Santos, R.S.T.M. Sohn, F.N.A. Freire, J.M. Sasaki, J.A.C. De Paiva, A.S.B. Sombra, J. Mater. Sci. Mater. Electron 19 (2008) p 627
- [14] W.B. White, B.A. De Angelis, Spectro chim. Acta, Part A 23 (1967) p 985
- [15] K. Praveena, K. Sadhana, International Journal of Scientific and Research Publications 5 (2015) p 4
- [16] X. Liu, J. Wang, L.M. Gan, S.C. Ng, J. Ding, J. Magn. Magn. Mater. 184 (1998) p 344
- [17] L. Qiao, B. Xu, Q. Xi, J. Zheng, L. Jiang, Ceram. Int. 36 (2010) p 1423
- [18] V. Pillai, P Kumar, D.O. Shah, J. Magn. Magn. Mater. 116 (1992) p L299
- [19] X. Liu, J. Magn. Magn. Mater. 195 (1999) p 452
- [20] P. Shepherd, K. Kajal, A.E Mallick J. Roger Green, J Mater Sci: Mater Electron 18 (2007) p 527
- [21] H.C. Fang, Z. Yang, C.K. Ong, Y. Li, C.S. Wang, J. Magn. Magn. Mater. 187 (1998) p 129
- [22] J. Tae, L. Chul, S. Kim, IEEE Transactions on Magnetism 49 (2013) p 4192
- [23] S. Singhal, A. Nath Garg, K. Chandra, J. Magn. Magn. Mater. 285 (2005) p 193
- [24] Y.P. Fu, C.H. Lin, K.Y. Pan, J. Alloy. Compd. (2004) p 221

- [25] R.D. Shannon, *Acta Cryst.* (1976) p 751
- [26] J. Qiu, M. Gu, H. Shen, *J. Magn. Magn. Mater.* 295 (2005) p 263
- [27] Q. Fang, H. Ceng, K. Huang, J. Wang, R. Li, Y. Jiao, *J. Magn. Magn. Mater.* 294 (2005) p 281
- [28] I.K. Lee, J.C. Sur, I.B. Shim, C.S. Kim, *J. Magn. Magn. Mater.* 14 (2009) p 93
- [29] G. Asghar, M. Anis-ur-Rehman, *J. Alloy. Compd.* 526 (2012) p 85
- [30] M. Pal, P. Brahma, D. Chakravorty, D.C. Agrawal, *J. Magn. Magn. Mater.* 147 (1995) p 208
- [31] S. Singhal, T. Namgyal, J. Singh, K. Chandra, S. Bansal, *Ceram. Int* 37 (2011) p 1833
- [32] F.M.M. Pereira, C.A.R. Junior, M.R.P. Santos, R.S.T.M. Sohn, F.N.A. Freire, J.M. Sasaki, J.A.C. De Paiva, A.S.B. Sombra, *J. Mater. Sci. Mater. Electron* 19 (2008) p 627
- [33] Z. Mosleh, P. Kamelin, M. Ranjbar, H. Salamati, *Ceram. Int.* 40 (2014) p 7279
- [34] X. Tang, B.Y. Zhao, K.A. Hu, *J. Mater. Sci.* 41 (2004) p 3867
- [35] G.R. Gordani, A. Ghasemi, A. Saidi, *Ceram. Int.* 40 (2014) p 4945
- [36] S. Ram, *J. Magn. Magn. Mater.* 80 (1989) p 241
- [37] M.M. Eltabeya, W.R. Agamic, H.T. Mohsenb, *J. Adv. Res.* 5 (2014) p 601
- [38] L. Qiao, B. Xu, Q. Xi, J. Zheng, L. Jiang, *Ceram. Int.* 36 (2010) p 1423
- [39] L. Neel, *Ann. Phys. Paris* 3 (1948) p 137
- [40] Q. Fang, H. Cheng, K. Huang, J. Wang, R. Li, Y. Jiao, *J. Magn. Magn. Mater.* 294 (2005) p 281
- [41] J. Smit, H.P.J. Wijn, Intrinsic properties of ferrites with hexagonal crystal structure, Chapter IX, in: *Ferrites*, N.V Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Holland), (1959) p 177
- [42] M.N. Ashiq, M.J. Iqbal, I.H. Gul, *J. Magn. Magn. Mater.* 323 (2011) p 259
- [43] H.Z. Wanga, B. Yaoa, Y. Xua, Q. Hea, G.H. Wena, S.W. Longa, J. Fana, G.D. Lib, L. Shanb, B. Liua, L.N. Jianga, L.L. Gaoa, *J. Alloy. Compd.* 537 (2012) p 43
- [44] T. Osotchan, S. Thongmee, I.M. Tang, *Thammasat Int. J. Sci. Technol* 4 (1999) p 54
- [45] Y. Peng, X. Wu, Z. Chen, W. Liu, F. Wang, X. Wang, Z. Feng, Y. Chen, V.G. Harris, *J. Alloy. Compd.* 630 (2015) p 48
- [46] Q. Fang, H. Cheng, K. Huang, J. Wang, R. Li, Y. Jiao, *J. Magn. Magn. Mater.* 294 (2005) p 281
- [47] M. Awawdeh, I. Bsoul, S.H. Mahmood, *J. Alloy. Compd.* 585(2014) p 465

- [48] H. Fu, H.R. Zhai, Y.C. Zhang, B.X. Gu, J.Y. Li, , J. Magn. Mater. 57 (1986) p 905
- [49] H. Sozeria, H. Deligozb, H. Kavasc, A. Baykald, Ceram. Int. 40 (2014) p 8645
- [50] E.C. Stoner, Magnetism and Matter, Methucn and Co., London, (1934)
- [51] E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth, , Philos. Trans. Roy. Soc. Lond. Ser. A Math. Phys. Eng. Sci. 240 (1948) p 599
- [52] J.M.D. Coey, Magnetism and Magnetic Materials, first ed., Cambridge, University Press, New York, (2009)
- [53] N.A. Spaldin, Magnetic Materials Fundamentals and Applications, second ed., University Press, Cambridge, (2010)
- [54] H. Wijn, Landolt Bornstein III BD, 4b, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, NewYork, (1970) p 547
- [55] A. Guinier, W.J. Duffin, R. Jullien, The Solid state from superconductors to superalloys, Oxford Univ. Press, Oxford, (1989)

# **Chapitre 4**

**Mise en œuvre des composites hybrides  
Polyaniline/hexaferrites de baryum**

Ce chapitre est consacré à l'élaboration des composites Polyaniline/hexaferrite par la dispersion de l'hexaferrite de baryum avec différents taux de charges massiques dans la matrice polymérique (Pani). Une optimisation de la mise en œuvre de ces composites a été d'abord effectuée par polymérisation chimique oxydative en milieu aqueux acide avec ou sans agitation et par polymérisation oxydative en phase solide. Suite à cette optimisation, une étude de l'effet de l'acide dopant de la Polyaniline est réalisée par différents types d'acides minéraux et organiques.

Par ailleurs, une attention particulière est portée à la substitution du Fe dans le  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  par différents métaux ( $Me = \text{Al}, \text{Bi}, \text{Cr}$  et  $\text{Mn}$ ). L'enjeu est de montrer le potentiel de ces substitutions en termes de propriétés structurales, électriques et magnétiques de leurs composites ( $\text{Pani}/\text{BaMeFe}_{11}\text{O}_{19}$ ).

### **I. Effet du taux de charges de ferrite sur le comportement des composites Pani/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$**

Différentes fractions massiques d'hexaferrite de baryum : 10, 30, 50 et 70 % ont été utilisées pour la synthèse de composites Pani/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  par polymérisation oxydative de l'aniline en milieu acide afin d'étudier l'effet du taux de charges de l'hexaferrite sur leurs propriétés.

#### **I. 1. Élaboration des composites par polymérisation *in-situ* en milieu acide**

L'élaboration des composites Polyaniline/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  est réalisée par polymérisation oxydative en milieu acide chlorhydrique HCl (nommée Aqueous-Based Polymerization, ABP), à température ambiante sous agitation mécanique en ajoutant une solution oxydante de peroxydisulfate d'ammonium (APS,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) avec un rapport oxydant/aniline égal à 1,25 [1]. Ce rapport est nécessaire pour la préparation de la forme conductrice de la Polyaniline [2,3]. Les rapports massiques hexaferrite/aniline étudiés sont égaux à 10, 30, 50 et 70 %.

Dans la suite du texte de ce chapitre, nous abrévions suivantes pour les composites ainsi élaborés: PABP, 10ABP, 30ABP, 50ABP et 70ABP. Les étapes de préparation des composites sont présentées dans la figure IV. 1.

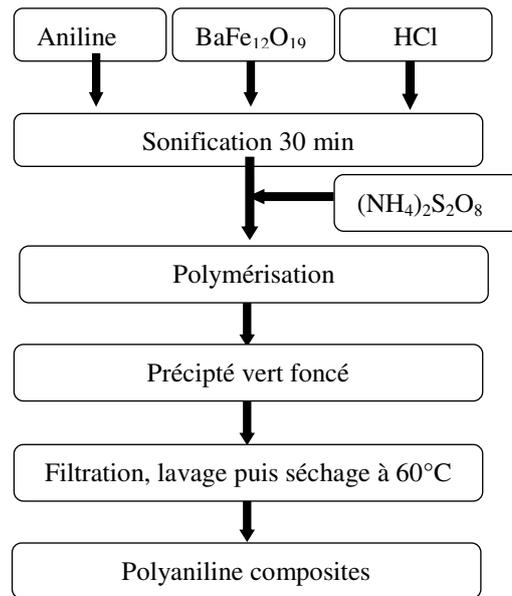


Figure IV. 1. Diagramme de synthèse des composites par polymérisation oxydative en milieu acide chlorhydrique

### I. 2. Propriétés structurales

#### I. 2. 1. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes RX de la Polyaniline et des composites Pani/hexaferrite de baryum pour différentes fractions massiques sont reportés sur la figure IV. 2.

Le diffractogramme de la Polyaniline (vierge sans ferrite) PABP montre l'apparition de deux pics de diffraction : un pic peu intense situé à  $2\theta = 20,7^\circ$  et un autre pic large situé à  $2\theta = 27,61^\circ$  mentionnant ainsi la présence de zones ordonnées [4]. Ces pics surmontent un halo diffus dû à l'existence de zones désordonnées (phase amorphe) [5].

Les diffractogrammes des différents composites synthétisés révèlent la présence des pics caractéristiques de l'hexaferrite qui apparaissent au-dessus de l'halo correspondant à la phase amorphe de la Polyaniline. Ceci est dû à la bonne dispersion des particules magnétiques dans la matrice polymérique. Cependant, les deux pics caractéristiques de la Polyaniline perdent en intensité en augmentant le taux de charges en ferrite ce qui montre que la polymérisation *in-situ* affecte la cristallinité du polymère et par conséquent la conductivité [6].

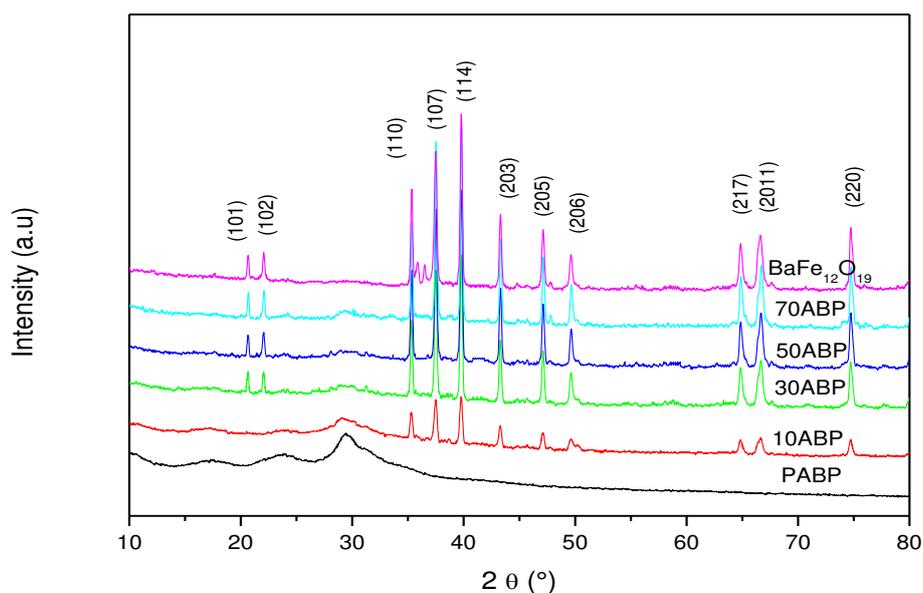


Figure IV. 2. Diffractogrammes RX des composites Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> à différents taux de charges

### I. 2. 2. Spectroscopie Infrarouge

Les spectres IRTF de la Pani et des composites Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> sont présentés sur la figure IV. 3. Le spectre infrarouge de la Polyaniline est caractéristique de la forme émeraude sel. En effet, les deux bandes intenses situées à 1569 cm<sup>-1</sup> et 1491 cm<sup>-1</sup> sont assignées respectivement aux vibrations d'élongation des liaisons C=C des cycles quinone-diimines (N=Q=N) et des liaisons C-C des cycles benzène-diamines (N-B-N) [7]. Les bandes à 1302 cm<sup>-1</sup> et 1245 cm<sup>-1</sup> correspondent aux élongations de la liaison C-N du polymère [8]. Le rapport d'intensité de ces deux bandes permet d'évaluer le degré d'oxydation de la Pani [9,10]. La bande qui apparaît vers 1132 cm<sup>-1</sup> correspond au mode de vibration B-NH<sup>+</sup>=Q caractéristique de la forme protonée [11]. La région spectrale allant de 800 et 900 cm<sup>-1</sup> génère les pics associés aux vibrations de déformation des liaisons C-H hors du plan des cycles benzéniques substitués en position 1,4 [12].

L'examen des spectres infrarouges des composites Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> pour les rapports massiques : 10 %, 30 %, 50 % et 70 % (Figure IV. 3) témoigne la présence des bandes caractéristiques du polymère et celles d'hexaferrite de baryum signalant la coexistence des deux phases organique et inorganique en interaction dans ces structures hybrides [13].

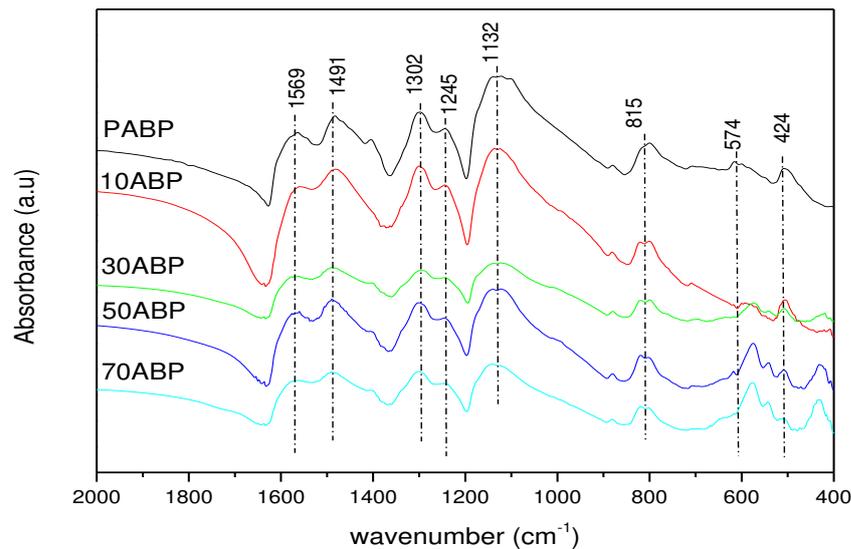
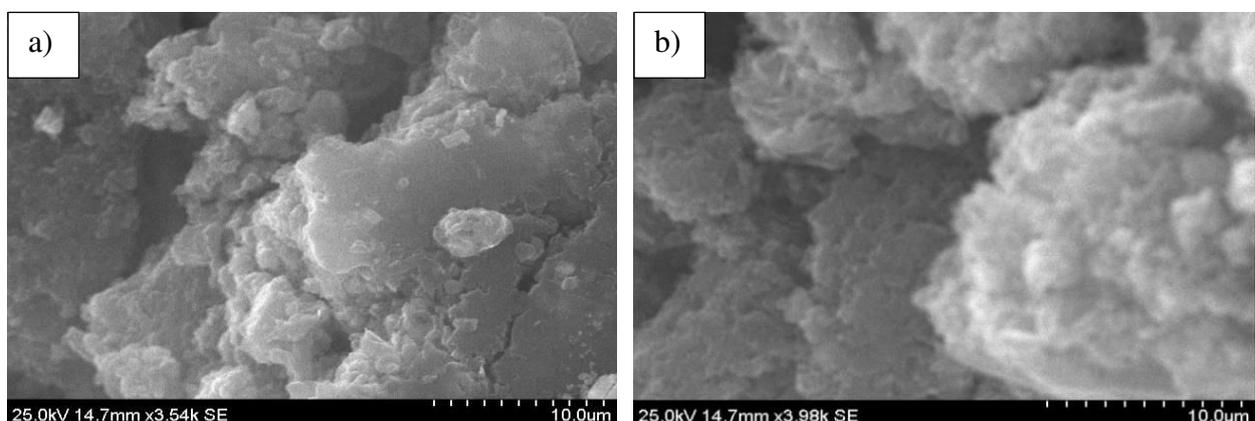


Figure IV. 3. Spectres infrarouge des composites Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> à différents taux de charges

La présence d'hexaferrite de baryum dans le composite est attestée par l'existence des bandes situées à 578 cm<sup>-1</sup> et 430 cm<sup>-1</sup> assignées aux vibrations intrinsèques des sites tétraédriques et octaédriques de Fe-O respectivement [14-16]. En effet, la présence de la Polyaniline dans les composites a entraîné le décalage de ces bandes vers le rouge par rapport à l'hexaferrite pur et le changement dans leurs intensités relatives qui dépendent du taux de ferrite.

### I. 2. 3. Microscopie électronique à balayage

Les images MEB des composites Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> sont représentées sur la figure IV. 4. L'échantillon 10ABP révèle une microstructure granulaire agglomérée qui se transforme en plaquettes agglomérées pour des taux de charges en ferrite (30, 50 et 70 %) plus élevés offrant ainsi une microstructure plus compacte [1].



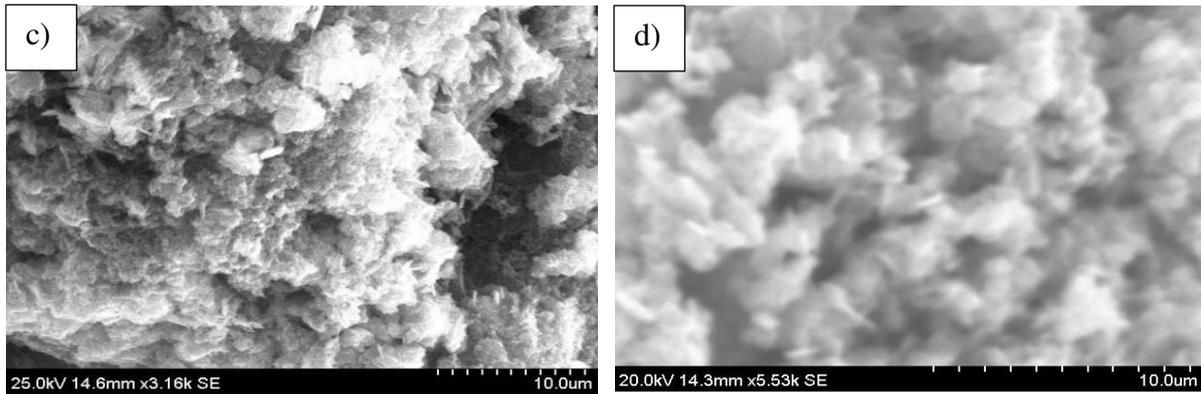


Figure IV. 4. Micrographie MEB des composites a) 10ABP, b) 30ABP, c) 50ABP et d) 70ABP

### I. 3. Propriétés thermiques

Les courbes d'analyse thermogravimétrique des composites Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> sont reportées sur la figure IV. 5. Nous observons trois pertes de masses caractéristiques de la Polyaniline.

Un premier départ d'eau terminé à 160 °C est attribué à l'évaporation de l'eau faiblement liée (physisorbée). La deuxième perte de masse (entre 160 °C et 450 °C) est associée au processus de dédopage (évaporation de l'acide dopant HCl) [17]. La dernière perte observée à une température supérieure à 450 °C est caractéristique de la décomposition thermique du polymère [18].

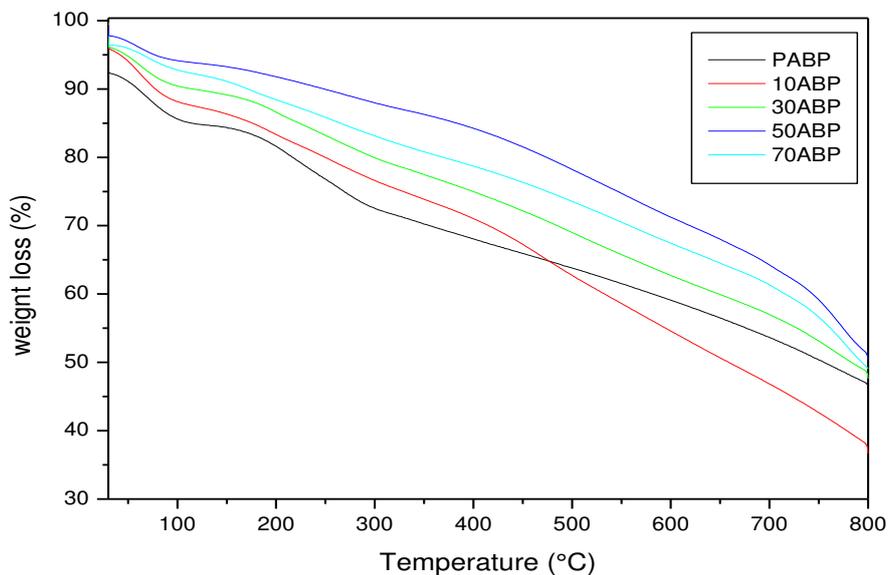


Figure IV. 5. Courbes d'ATG des composites Polyaniline/hexaferrique de baryum à différents taux de charges

Le tableau IV. 1 résume les plages de températures entre lesquelles ont lieu les pertes de masse. Notons que la thermostabilité des composites est améliorée avec le taux de charges en ferrite. En effet, la présence des particules de BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> réduit la mobilité des chaînes de la Polyaniline conduisant ainsi à un réarrangement intra ou inter moléculaire plus gênant.

Tableau IV. 1. Les pertes en masse du composite Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>

$\Delta T$ (°C)	$\Delta m$ (%)				
	PABP	10ABP	30ABP	50ABP	70ABP
55 - 120	8,66	8,13	7,87	6,04	4,20
140 - 480	17,12	15,58	14,38	12,55	9,06
500 - 680	30,05	27,80	25,73	24,20	21,30

#### I. 4. Propriétés magnétiques statiques

Les valeurs des mesures magnétiques de la Pani, de l'hexaferrite de baryum et de leurs composites ont été consignées dans le tableau IV. 2.

Tableau IV. 2. Propriétés magnétiques des composites Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>

Échantillon	$\mu_0 H_c$ (mT)	$M_r$ (Am <sup>2</sup> . kg <sup>-1</sup> )	$M_s$ à 1,6 T (Am <sup>2</sup> . kg <sup>-1</sup> )
BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	112	29,91	66,65
Pani	0	0	0,10
10ABP	110	1,19	3,30
30ABP	111	3,51	8,25
50ABP	103	5,76	13,36
70ABP	107	8,72	20,06

La courbe d'aimantation M en fonction de  $\mu_0 H$  de la Polyaniline est reportée sur la figure IV. 6. Nous observons un comportement paramagnétique assigné à la présence de polarons dans la structure du polymère de type semi-radical cation [9-11].

Pour les composites Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, les valeurs de  $M_s$ ,  $M_r$  et  $H_c$  sont plus faibles que celles de BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> pur (Figures IV. 7 et IV. 8). Cependant, nous observons une variation linéaire de

l'aimantation à saturation en fonction de la fraction massique en ferrite, ce qui n'est pas le cas de la coercivité qui demeure indépendante du taux de ferrite (Figure IV. 9).

Ceci atteste la présence d'interactions entre le polymère et les particules magnétiques [19,20].

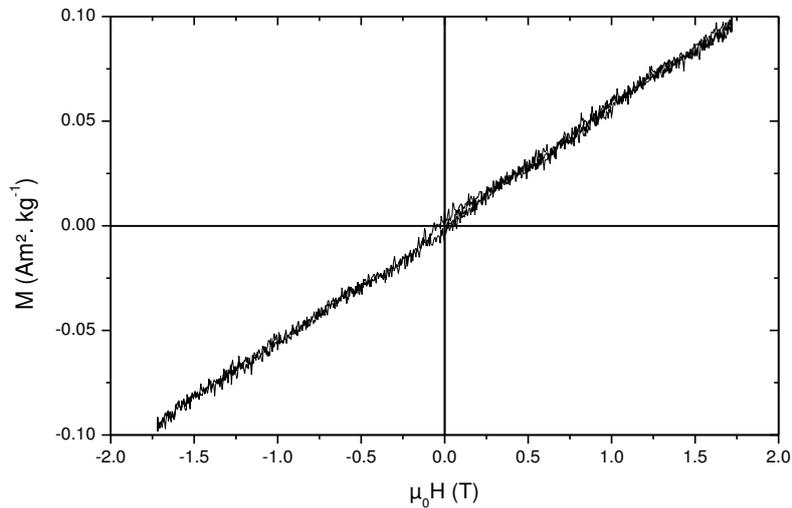


Figure IV. 6. Cycle d'hystérésis de la Pani

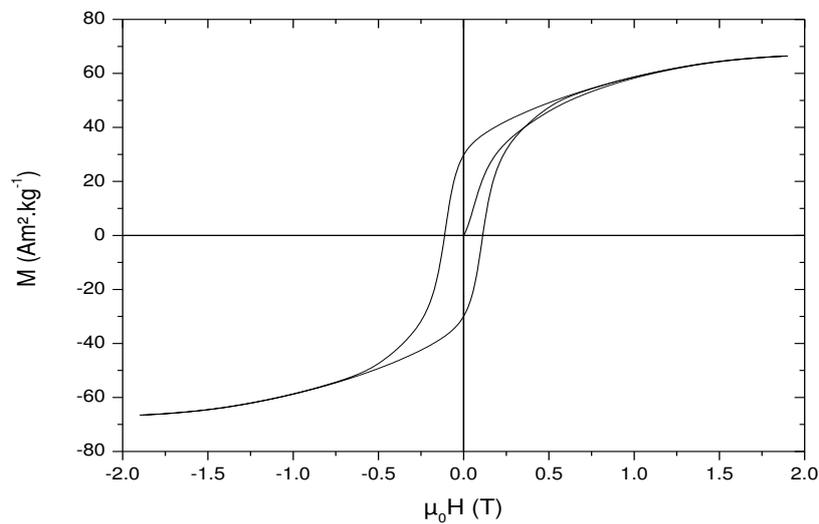


Figure IV. 7. Cycle d'hystérésis de  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

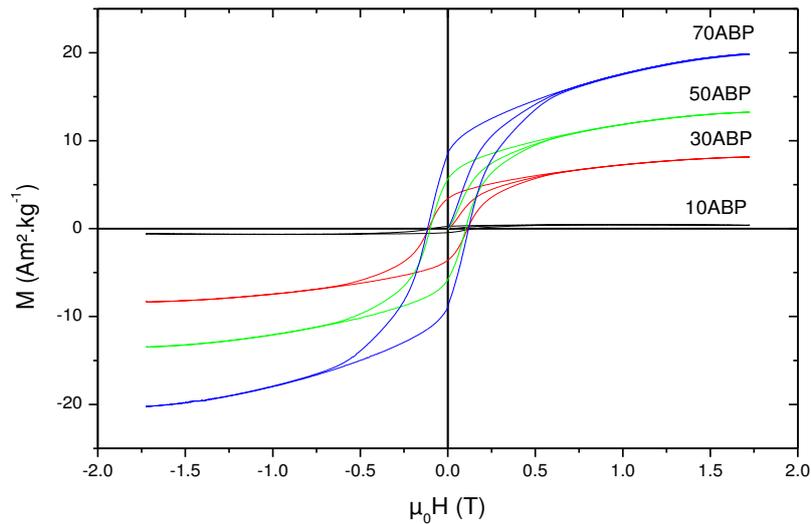


Figure IV. 8. Cycles d'hystérésis des composites Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> à différents taux de charges

En fait, les propriétés magnétiques d'un matériau sont liées à la polarisation magnétique  $J$  qui est proportionnelle au moment magnétique par unité de masse ( $M$ ). Ainsi,  $J$  est exprimée selon la relation (IV. 1).

$$J = \mu_0 \rho M \quad (\text{IV. 1})$$

où  $\mu_0$  est la perméabilité magnétique du vide et  $\rho$  la masse volumique de l'échantillon.

Dans le cas d'un composite formé par un mélange de deux matériaux,  $J$  dépend du taux de charges réel, de la fraction volumique et de la polarisation magnétique [21].

Dans notre cas, les taux de charges en ferrite: 10 % ; 30 % ; 50 % et 70 %, considérés lors de l'élaboration des composites Polyaniline/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> sont théoriques car ces valeurs peuvent changer après la polymérisation à cause d'une perte partielle ou d'une dissolution au cours de la préparation [22,23].

Pour déterminer les valeurs des taux de charges réels, afin d'effectuer une meilleure estimation des propriétés magnétiques des composites, nous avons procédé au calcul suivant :

La polarisation magnétique des composites  $J_C$  est déterminée par l'équation (IV. 2).

$$J_C = \varnothing_{HF} J_{HF} + (1 - \varnothing_{HF}) J_P \quad (\text{IV. 2})$$

avec

$\varnothing_{HF}$  et  $J_{HF}$ , la fraction volumique et la polarisation magnétique de BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, respectivement ;

$J_P$  est la polarisation magnétique de la Pani qui peut être exprimée selon (IV. 3).

$$J_P = \mu_0 \rho_P M_P \quad (\text{IV. 3})$$

où  $\rho_P$  et  $M_P$  sont la masse volumique et l'aimantation de la Pani, respectivement.

Le comportement de la Pani étant linéaire,  $M_P$  est alors donnée par (IV. 4).

$$M_P = \chi_P H \quad (\text{IV. 4})$$

avec

$\chi_P$  est la susceptibilité paramagnétique de la Pani qui est  $\ll 10^{-3}$  ;

$H$  est le champ d'excitation magnétique.

Le comportement de l'hexaferrite est formulé selon (IV. 5).

$$J_{HF} = \mu_0 \rho_{HF} M_{HF} \quad (\text{IV. 5})$$

où  $\rho_{HF}$  et  $M_{HF}$  sont respectivement la masse volumique et l'aimantation de  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

Par analogie avec l'équation (IV. 4) et sachant que  $J_P \ll J_{HF}$ , l'équation (IV. 2) devient selon (IV. 6) et (IV. 7).

$$J_C = \emptyset_{HF} J_{HF} \quad (\text{IV. 6})$$

$$J_C = \emptyset_{HF} \mu_0 \rho_{HF} M_{HF} \quad (\text{IV. 7})$$

La fraction massique réelle de l'hexaferrite  $w_{rHF}$  dans les composites peut être déterminée en utilisant la valeur de  $M_s$  dans le tableau IV. 2, selon l'expression (IV. 8).

$$w_{rHF} = \frac{M_{sC}}{M_{sHF}} \quad (\text{IV. 8})$$

Et la polarisation magnétique du composite peut ainsi être exprimée selon (IV. 9).

$$\begin{aligned} J_C &= \mu_0 \rho_C M_C \\ &= \mu_0 \rho_C w_{rHF} M_{HF} \end{aligned} \quad (\text{IV. 9})$$

où  $\rho_C$  est la masse volumique du composite.

Par ailleurs,  $J_C$  est considérée suivant (IV. 10) et (IV. 11).

$$J_C = \emptyset_{HF} \mu_0 \rho_{HF} M_{HF} = \mu_0 \rho_C w_{tHF} M_{HF} \quad (IV. 10)$$

$$\emptyset_{HF} \rho_{HF} = \rho_C w_{tHF} \quad (IV. 11)$$

Donc, la fraction volumique en ferrite peut être déduite de la relation (IV. 12).

$$\emptyset_{HF} = \frac{\rho_C}{\rho_{HF}} w_{tHF} \quad (IV. 12)$$

La fraction massique réelle de  $BaFe_{12}O_{19}$   $w_{tHF}$  est alors calculée en utilisant les masses volumiques de l'hexaferrite de baryum  $\rho_{HF} = 5,32 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$  [24], et celle la Polyaniline  $\rho_P = 1,5 \pm 0,1 \text{ g.cm}^{-3}$  [25] pour trouver la fraction volumique  $\emptyset_{HF}$  dans le composite. Les masses volumiques de l'hexaferrite de baryum et de la Pani sont aussi exprimées par (IV.13) et (IV.14).

$$\rho_{HF} = \frac{m_{HF}}{V_{HF}} \quad (IV. 13)$$

$$\rho_P = \frac{m_P}{V_P} \quad (IV. 14)$$

avec  $m_{HF}$  et  $V_{HF}$  sont la masse et le volume de l'hexaferrite de baryum, respectivement ;

$m_P$  et  $V_P$  sont la masse et le volume de la Polyaniline, respectivement.

Ainsi, pour déterminer la masse volumique du composite  $\rho_C$ , les équations (IV. 13) et (IV. 14) sont insérées dans la relation (IV. 15).

$$\rho_C = \frac{m_{HF} + m_P}{\frac{m_{HF}}{\rho_{HF}} + \frac{m_P}{\rho_P}} \quad (IV. 15)$$

La fraction massique théorique de l'hexaferrite  $w_{tHF}$  est donnée par (IV.16).

$$w_{tHF} = \frac{m_{HF}}{m_{HF} + m_P} \quad (IV. 16)$$

L'introduction de l'équation (IV. 16) dans l'équation (IV. 15) permet de déterminer la masse volumique des composites, exprimée grâce à (IV. 17).

$$\rho_C = \frac{\rho_{HF} \rho_P}{\rho_P w_{tHF} + \rho_{HF} (1 - w_{tHF})} \quad (IV. 17)$$

La fraction volumique de la ferrite dans les composites est alors déduite par (IV. 18).

$$\phi_{HF} = \frac{\rho_P w_{tHF}}{\rho_P w_{tHF} + \rho_{HF} (1 - w_{tHF})} \quad (IV. 18)$$

Les fractions massiques théoriques et réelles sont ainsi utilisées pour calculer le taux de charges réel (exprimé en anglais par "Loading") [23], grâce à l'équation (IV. 19).

$$\text{Loading} = \frac{w_{rHF}}{w_{tHF}} \times 100 \quad (IV. 19)$$

Le tableau IV.3 regroupe les valeurs calculées de la fraction massique réelle, la fraction volumique et le taux de charges en ferrite dans les composites selon les équations précédentes.

Tableau IV. 3. Fraction massique théorique  $w_{tHF}$ , fraction massique réelle  $w_{rHF}$  et fraction volumique du  $BaFe_{12}O_{19}$  dans les composites Pani/ $BaFe_{12}O_{19}$

<b>Échantillon</b>	<b><math>w_{tHF}</math></b>	<b><math>w_{rHF}</math></b>	<b><math>\phi_{HF}</math></b>	<b>Taux de charges (%)</b>
10ABP	0,10	0,05	0,014	50
30ABP	0,30	0,12	0,038	41
50ABP	0,50	0,20	0,060	40
70ABP	0,70	0,30	0,100	43

Nous remarquons que la fraction massique réelle calculée de  $BaFe_{12}O_{19}$  dans les composites est plus faible que la fraction massique théorique et que le taux de charges de ferrite dans les différents composites est compris entre 40 et 50 %. Ceci peut être expliqué par une perte des particules de ferrite lors de la formation du composite dans le solvant.

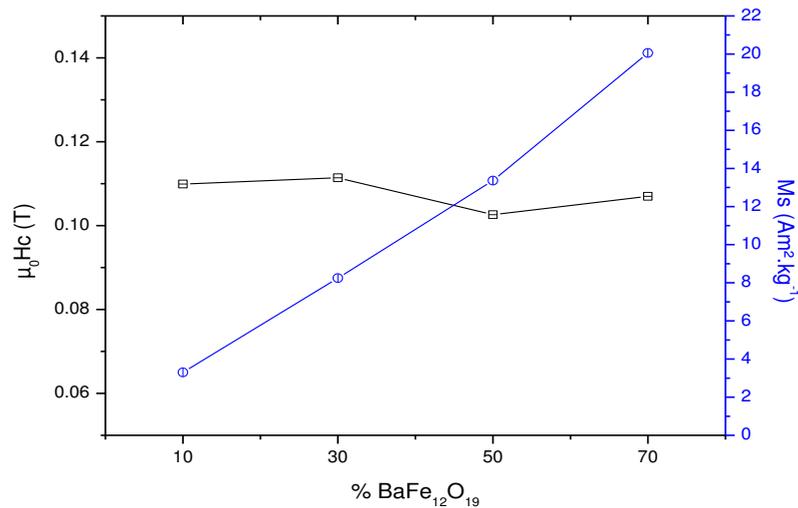


Figure IV. 9. La variation de l'aimantation à saturation et de la coercivité des composites Polyaniline/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>

### I. 5. Conductivité électrique

La figure IV. 10 montre l'évolution de la conductivité électrique  $\sigma_{dc}$  mesurée à température ambiante en fonction des différents taux de ferrite dans le composite Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>.

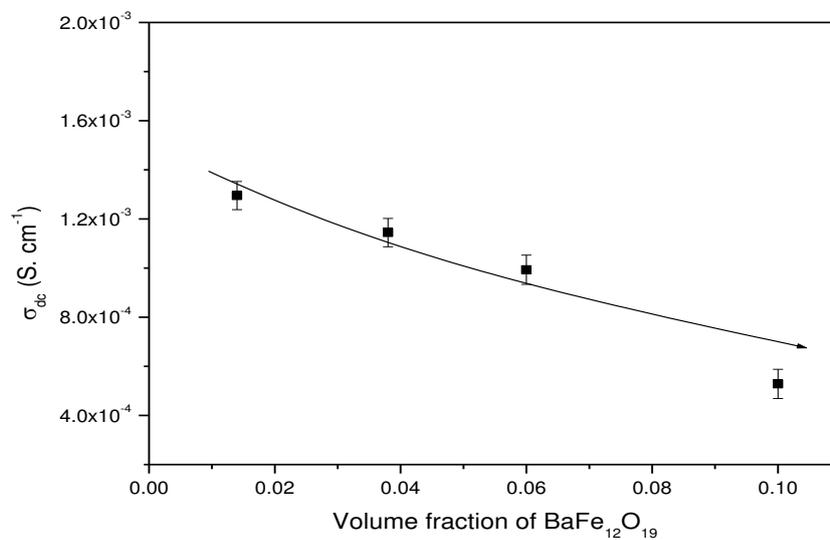


Figure IV. 10. Représentation de la conductivité  $\sigma_{dc}$  de Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> en fonction de la fraction volumique de ferrite

L'examen de cette courbe révèle une diminution de la conductivité avec le taux de charges en BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. Les valeurs de la conductivité des composites 10ABP, 30ABP, 50ABP et 70ABP sont égales à 1,3 10<sup>-3</sup>; 1,1 10<sup>-3</sup>; 9,7 10<sup>-4</sup> et 8,0 10<sup>-4</sup> S.cm<sup>-1</sup> respectivement. Cette tendance est due à l'ajout de particules magnétiques non conductrices et à la réduction du taux de Pani dans

le composite qui devient inférieur au seuil de percolation entravant ainsi partiellement la formation de trajets conducteurs [26].

## II. Effet du procédé de polymérisation de l'aniline lors de la mise en œuvre des composites

Afin d'évaluer les performances des composites Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> élaborés, il est nécessaire d'avoir une bonne compréhension des paramètres qui gouvernent les mécanismes d'enrobage des particules de ferrite par le polymère lors de la mise en œuvre des composites.

Ces paramètres dépendent directement du procédé de polymérisation de l'aniline qui induit des morphologies différentes et par ailleurs des propriétés structurales, électriques et magnétiques différentes.

La polymérisation de l'aniline en présence de ferrite a eu lieu par voie chimique oxydative selon deux méthodes :

- Polymérisation par voie aqueuse (en milieu acide) avec et sans agitation.
- Polymérisation par voie solide.

L'effet de l'agitation mécanique du milieu réactionnel et de la contrainte de cisaillement produite par broyage sur les composites formés par voie aqueuse sont également discutés.

### II. 1. Élaboration des composites Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>

La synthèse de la polyaniline par voie chimique oxydative nécessite l'utilisation des réactifs suivants : l'aniline (le monomère), un acide dopant (HCl) et l'oxydant (l'APS) comme amorceur.

Les protocoles de synthèse sont représentés sur la figure IV. 11.

Les échantillons élaborés par voie solide sont nommés Solid-Based Polymérisation et sont représentés comme suit pour les différents taux de ferrite PSBP, 10SBP, 30SBP, 50SBP et 70SBP (conformément à l'appellation utilisée dans l'article paru dans Materials Chemistry and Physics) [1].

De même, les échantillons élaborés en milieu acide chlorhydrique sont nommés Aqueous-Based Polymérisation et sont représentés comme suit pour les différents taux de ferrite PABP, 10ABP, 30ABP, 50ABP et 70ABP [1].

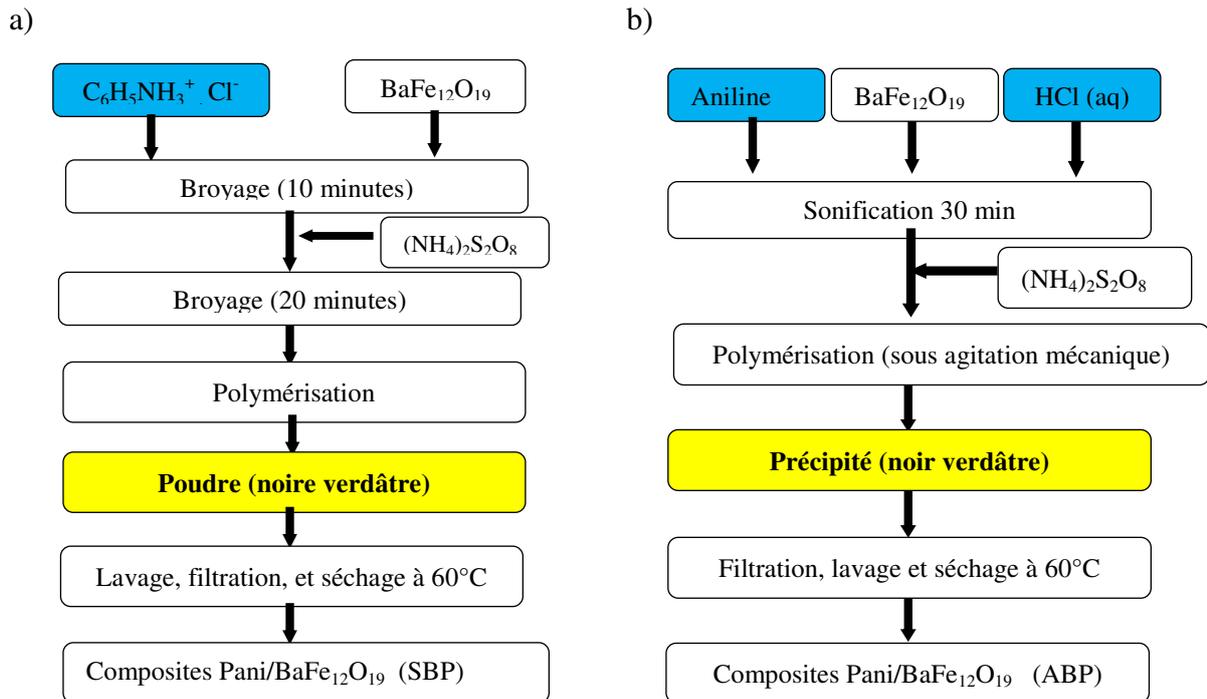


Figure IV. 11. Diagramme de synthèse des composites par polymérisation chimique oxydative. a) voie solide, b) voie aqueuse acide

Afin d'étudier l'effet de l'agitation mécanique du milieu réactionnel, nous avons élaboré des échantillons avec les mêmes rapports massiques en ferrite de 10 à 70 % en suivant la même procédure décrite dans la figure IV. 11 b mais sans agitation. Cette méthode est nommée Aqueous-Based Polymerization Non Stirred ou ABPNS.

De la même manière, afin d'étudier l'effet de la contrainte de cisaillement associée au broyage appliqué sur les composites élaborés par voie solide, les poudres de Pani/ $BaFe_{12}O_{19}$  préparées par voie aqueuse (ABP) sont alors broyées après la synthèse pendant 20 min. Ces échantillons sont nommés "Aqueous-Based Polymerization with Mechanical Grinding".

Les abréviations attribuées aux différents composites ainsi élaborés sont représentées dans le tableau IV. 4.

Tableau IV. 4. Les abréviations des différentes voies de synthèse

Technique de synthèse	Abréviation
Aqueous-Based Polymerization	ABP
Solid-Based Polymerization	SBP
Aqueous-Based Polymerization Non Stirred	ABPNS
Aqueous-Based Polymerization with Mechanical Grinding	ABMG

## II. 2. Caractérisation des propriétés physico-chimiques

### II. 2. 1. Diffraction des rayons X

La figure IV. 12 montre les diffractogrammes des poudres Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. La position des pics de diffraction des composites synthétisés par les voies ABP, SBP, ABPNS et ABPMG est identique à celle des pics d'hexaferrite de baryum pur. La phase cristalline des particules magnétiques est bien maintenue après chaque synthèse. Un large pic est aussi observé dans la plage de  $2\theta = 20^\circ - 30^\circ$ , attribué à la Pani [27]. L'intensité de ce pic diminue avec l'augmentation du taux de charges en hexaferrite dans le polymère.

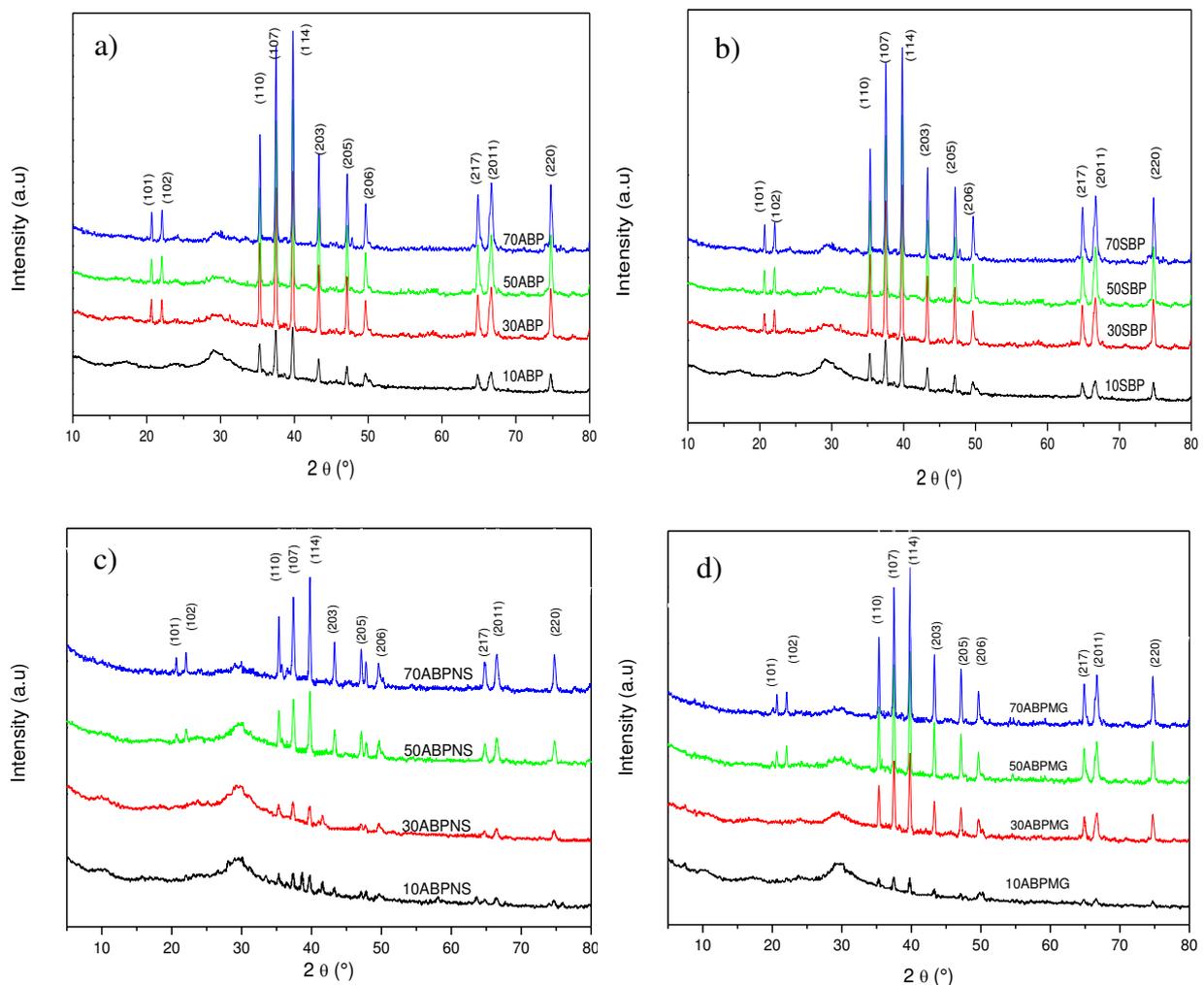


Figure IV. 12. Diffractogrammes des composites Polyaniline/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> obtenus par  
a) ABP, b) SBP, c) ABPNS et d) ABPMG

Les valeurs calculées des paramètres de maille et de la taille des cristallites des échantillons BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, 50ABP, 50SBP, 50ABPMG et 50ABPNS sont répertoriées dans le tableau IV. 5. Pour les composites préparés par voie solide, les paramètres  $a$  et  $c$ , le volume de la maille et la taille des cristallites de BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> sont les mêmes que celles d'hexaferrite pur [28], alors que pour les composites élaborés en milieu aqueux acide HCl (50ABP ; 50ABPMG et 50ABPNS) la taille des cristallites diminue. D'ailleurs, cette diminution est nettement observée pour l'échantillon du composite élaboré sans agitation (50ABPNS) pour lequel les cristallites des particules de ferrite ont perdu 30 % de leur taille initiale (Tableau IV. 5). Ceci indique que ces particules ont subi un mécanisme de dissolution en milieu acide. Ce qui n'est pas le cas pour le composite formé sous agitation mécanique. En effet, l'agitation mécanique utilisée lors de la polymérisation de l'aniline a participé à la réduction du phénomène de dissolution des particules de ferrite en milieu acide chlorhydrique [29].

Tableau IV. 5. Paramètres de maille et taille des cristallites de BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, 50ABP, 50SBP, 50ABPMG et de 50ABPNS déterminées en utilisant la méthode Rietveld

Échantillon	$a$ (nm)	$c$ (nm)	Volume de la maille (nm <sup>3</sup> )	Taille des cristallites (nm)
BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	0,589	2,323	0,697	134 (± 2)
50ABP	0,589	2,323	0,697	120 (± 2)
50SBP	0,589	2,323	0,697	135 (± 2)
50ABPMG	0,589	2,323	0,697	120 (± 2)
50ABPNS	0,589	2,333	0,700	103 (± 2)

Nous remarquons également que pour l'échantillon 50ABPNS les particules d'hexaferrite présentent une augmentation du volume de la maille de 0,697 à 0,700 nm<sup>3</sup> (Tableau IV. 5) qu'on pourrait assimiler à une diffusion des protons de l'acide chlorhydrique dans l'hexaferrite [30]. De plus, ce phénomène affiche un impact sur les propriétés magnétiques qui sera discuté dans le paragraphe réservé à la caractérisation magnétique.

## II. 2. 2. Spectroscopie Infrarouge

Les spectres IRTF de la Polyaniline et des composites Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> sont représentés dans les figures IV. 13 et IV. 14.

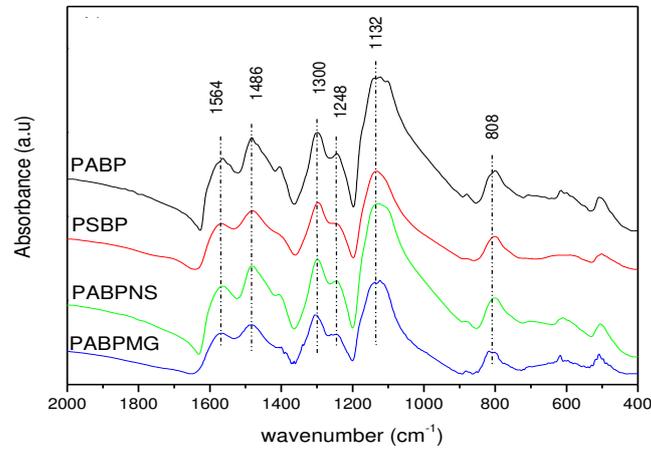


Figure IV. 13. Spectre infrarouge de la Polyaniline obtenue par différentes voies.

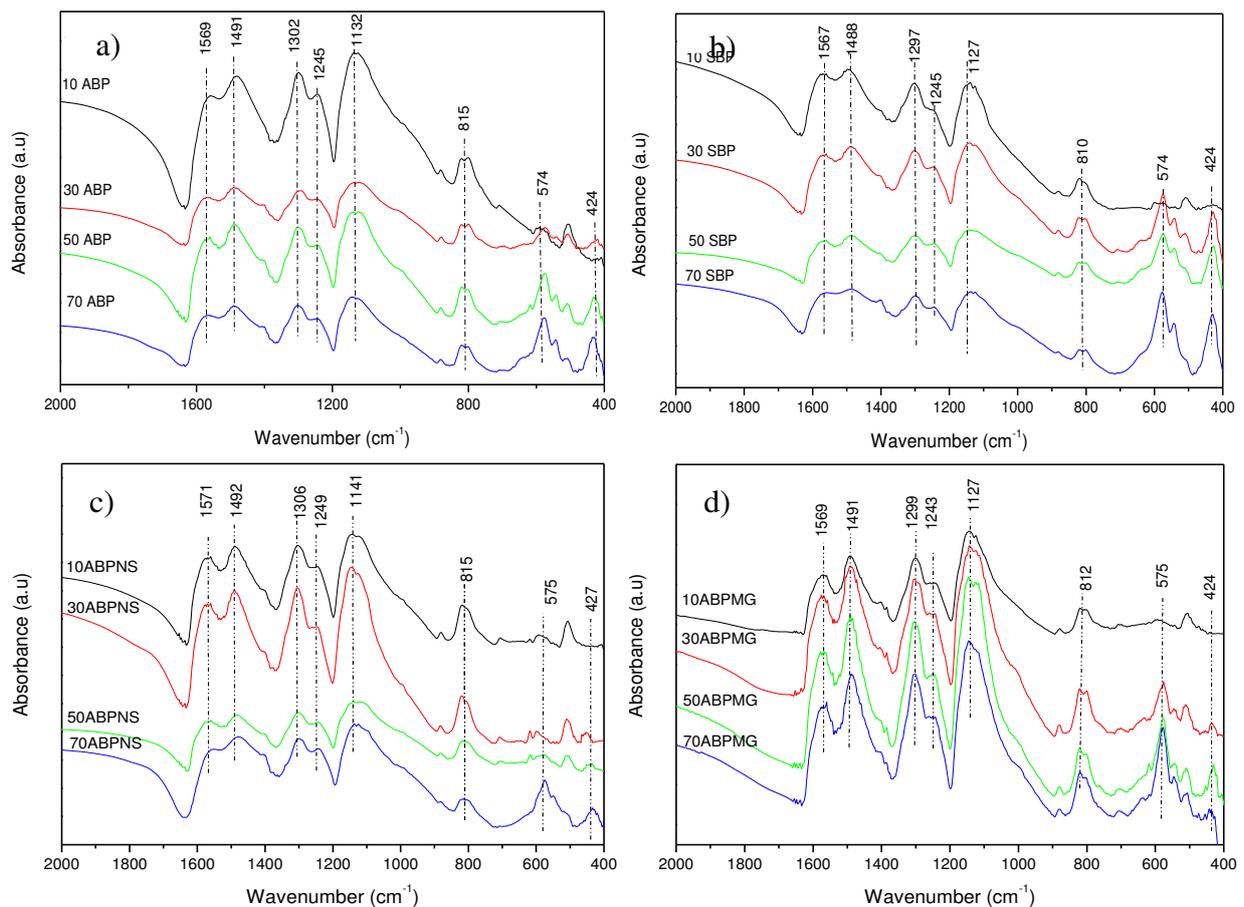


Figure IV. 14. Spectres FTIR des composites Polyaniline/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> obtenus par les synthèses a) ABP, b) SBP, c) ABPNS et d) ABPMG

Les bandes caractéristiques de l'hexaferrite de baryum [31] ainsi que celles de la Polyaniline sous forme de sel d'émeraldine [32-35] sont présentes dans tous les spectres IR des composites élaborés par les différentes techniques (Figure IV. 13 et IV. 14). Néanmoins, les principaux pics d'absorption du polymère (situés à 1569, 1491, 1302, 1245, 1142 et 815  $\text{cm}^{-1}$ ) observés pour les échantillons élaborés en milieu aqueux acide (dont l'assignation a déjà été discutée au paragraphe précédent) sont décalés vers le rouge dans le cas des composites élaborés par voie solide (situés à 1567, 1488, 1297, 1243, 1127, 810  $\text{cm}^{-1}$ ) (Figure IV. 14 b). Ce shift est dû à la différence du degré d'oxydation et de protonation de la Polyaniline obtenue par ces deux méthodes [36,37]. En effet, le degré d'oxydation exprimé par le rapport des intensités des bandes des cycles quinoniques et benzéniques (Q/B) de la Polyaniline obtenue par voie aqueuse est égal à 0,84, supérieur à celui de la Polyaniline obtenue par voie solide qui est égal à 0,78 ce qui est conforme aux résultats de la littérature. Ce phénomène est également observé pour les échantillons obtenus par voie aqueuse sans agitation (degré d'oxydation égal à 0,88) mentionnant ainsi que la polymérisation de l'aniline en milieu aqueux acide favorise l'obtention d'une Polyaniline présentant des chaînes macromoléculaires plus étendues de masse moléculaire en poids  $M_w$  importante reliée à une structure conjuguée où le degré d'oxydation est supérieur à celui de la Pani produite par voie solide [38-40] .

Afin d'étudier l'effet des contraintes de cisaillement appliquées par broyage au cours de la polymérisation par voie solide, nous avons soumis les échantillons obtenus par voie aqueuse acide sous agitation mécanique à ces contraintes de cisaillement en effectuant un broyage. La figure IV.14 d présente les spectres infrarouge de ces derniers. En effet, les bandes d'absorption situées à 1302, 1245, 1132, et 815  $\text{cm}^{-1}$  sont décalées vers le rouge se rapprochant ainsi des nombres d'ondes des bandes caractéristiques du polymère obtenu par voie solide. Nous montrerons par la suite que le broyage influe sur les caractéristiques morphologiques et par conséquent les propriétés magnétiques et électriques.

Nous remarquons également que les spectres IRTF des composites ABPNS, élaborés avec le polymère synthétisé en milieu acide mais sans agitation, sont caractérisés par la diminution ou la disparition des pics d'absorption de l'hexaferrite (Figure IV. 14 c). En effet, le phénomène de dissolution des particules magnétiques en milieu acide devient plus considérable dans le cas de la polymérisation effectuée sans agitation mécanique [41,42] car les particules magnétiques prennent suffisamment le temps de séjourner dans le milieu acide; observation qui a été démontrée par diffraction RX.

### II. 2. 3. Microscopie électronique à balayage

Les figures IV. 15 et IV. 16 présentent les micrographies des composites Polyaniline/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> préparés par différentes voies pour les fractions massiques 10 % et 50 % en ferrite.

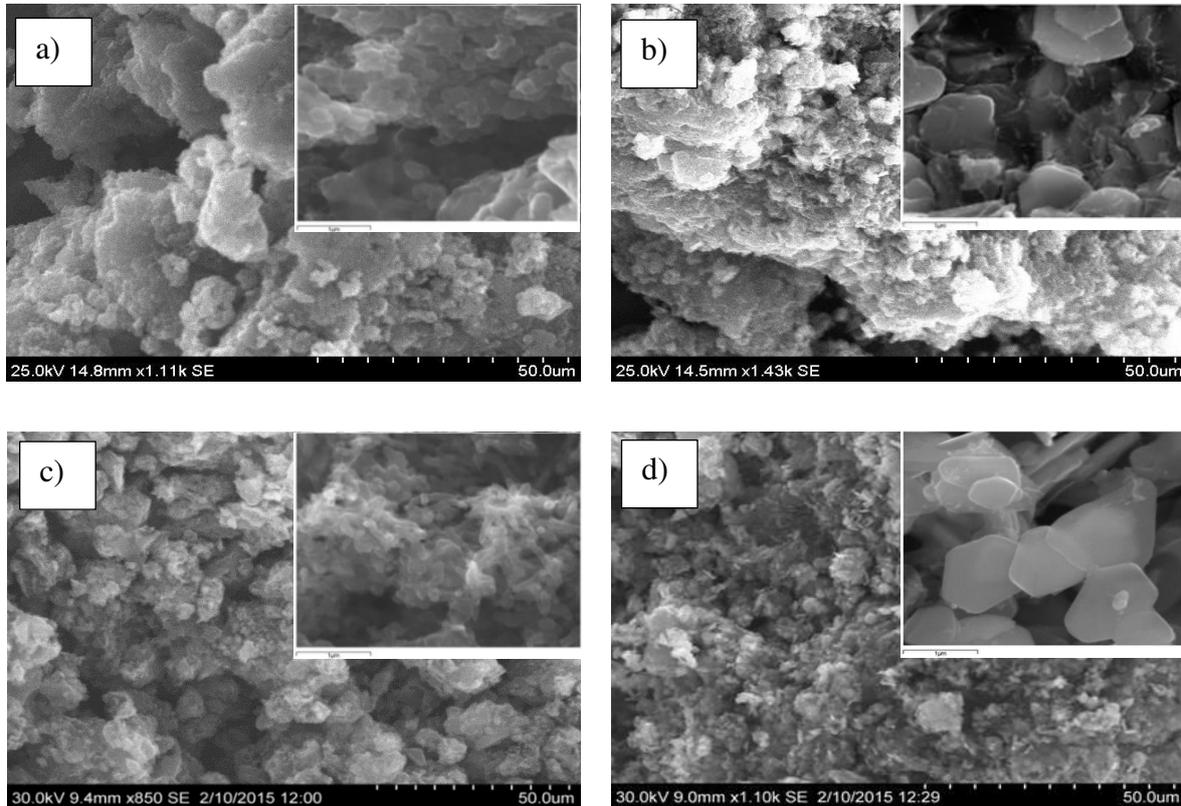


Figure IV. 15. Micrographies des composites Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> obtenus avec ABP pour 10 % et 50 % et par SBP pour 10 % et 50 %

Il est remarqué par MEB, que la morphologie des composites élaborés est influencée par la voie de synthèse de la polyaniline. En effet, dans le cas des échantillons élaborés en solution acide les particules de la Pani s'agrègèrent pour former des particules plus grosses entre lesquelles sont noyées les hexagones de ferrite. Il est constaté aussi, que lorsque l'élaboration des composites s'effectue en absence de solvant, la taille des particules de la Pani diminue, des nanofibres sont également observées à fort grossissement pour un taux de charges en ferrite de 10 %. Ceci revient à la décroissance des chaînes macromoléculaires de la Pani (obtention d'oligomères) qui favorise la polymérisation unidirectionnelle.

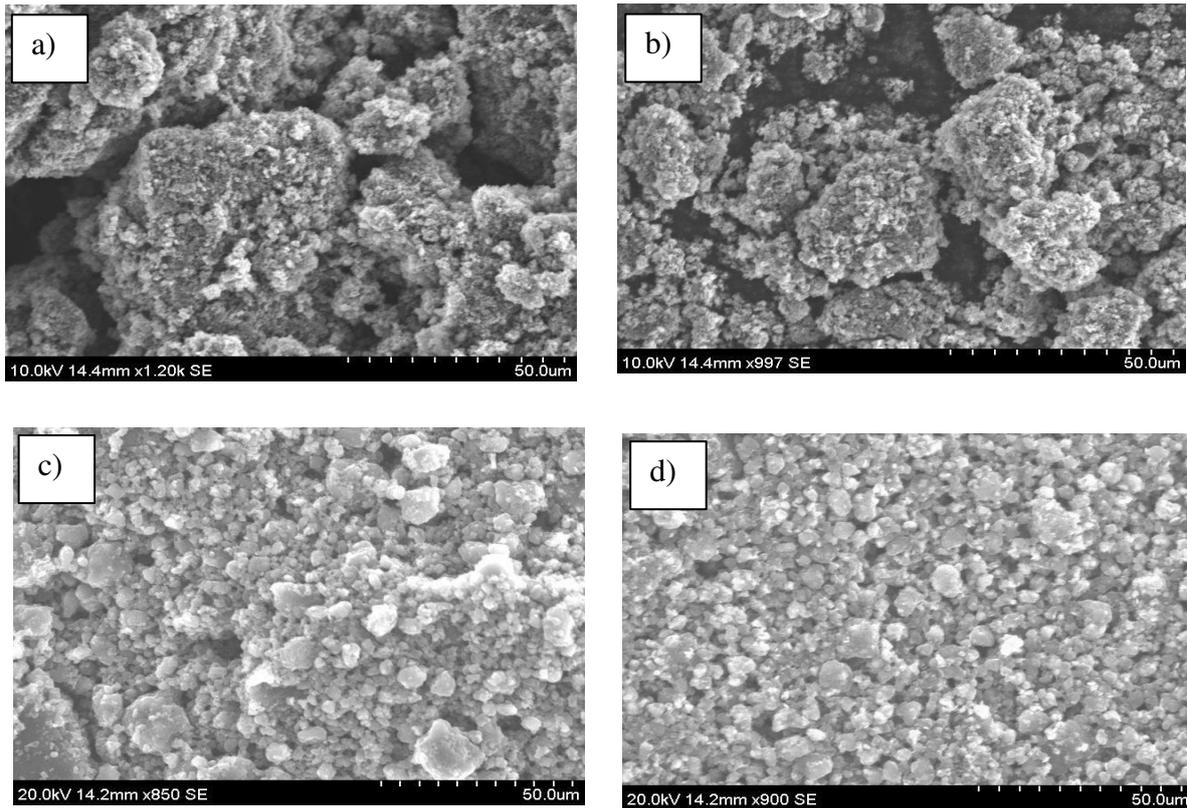


Figure IV. 16. Micrographies des échantillons a) 10ABPNS, b) 50ABPNS, c) 10ABPMG et d) 50ABPMG

Nous remarquons également que lorsque la solution n'est pas agitée, les particules obtenues (Figures IV. 16 a et b) sont fines. Cette décroissance de la taille des particules est cohérente surtout que l'agitation inhibe la polymérisation unidirectionnelle favorisant ainsi l'apparition de particules omnidirectionnelles.

Le broyage affecte également la morphologie et la cristallinité de la Polyaniline sans pour autant perturber la structure cristalline de l'hexaferrite (Figure IV. 16 c et d). Conformément aux résultats de DRX, la cristallinité de la Pani est améliorée suite aux contraintes appliquées par broyage favorisant ainsi l'apparition d'ordre dans certaines zones de la phase polymérique. La morphologie est semblable à celle observée pour les échantillons élaborés par voie solide, les particules sont fines bien dispersées et homogènes.

Toutes ces propriétés morphologiques auront une incidence sur les propriétés magnétiques et électriques des composites, objet de discussion dans les paragraphes subséquents.

### II. 2. 4. Propriétés thermiques

La figure IV. 17 affiche les thermogrammes ATG des composites Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> élaborés par différentes techniques pour des fractions massiques en ferrite de 10 % et 50 %.

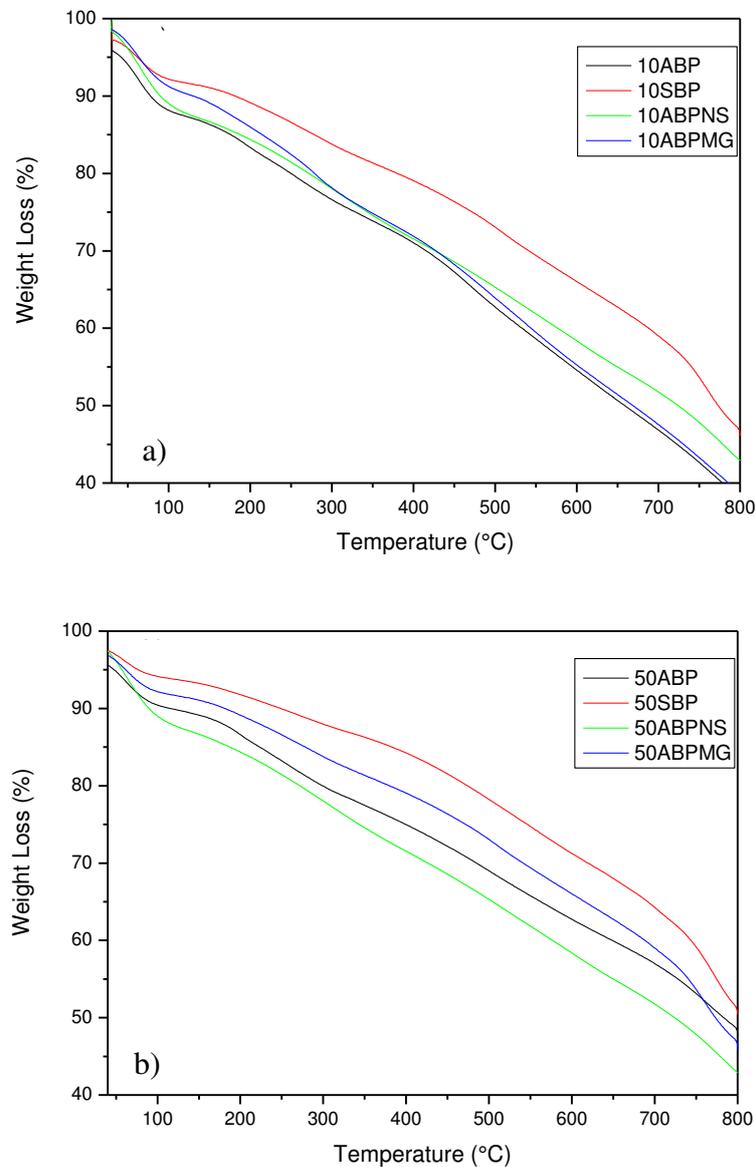


Figure IV. 17. Courbes thermogravimétriques des composites Polyaniline/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> pour des fractions de 10 % et de 50 % en hexaferrite obtenus par différentes voies

Comme discuté dans le paragraphe I. 3 du chapitre 4, les composites Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> présentent les trois grandes pertes de masse associées à la phase organique (Tableau IV. 6).

Tableau IV. 6. Pourcentage de perte de masse et les températures correspondantes pour les différents composites Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>

Échantillon	1 <sup>ère</sup> perte		2 <sup>ème</sup> perte		3 <sup>ème</sup> perte		
	Température (° C)	% perte de masse	Température (° C)	% perte de masse	Température (° C)	% perte de masse	
10	ABP	62,7	8,13	241	15,58	489	27,8
	SBP	65,8	5,61	257	11,83	517	25,3
	ABPNS	62,7	11,16	250	14,82	504	23,8
	ABPMG	65,2	8,25	285	16,8	510	25,1
50	ABP	63,7	6,04	246	12,55	519	24,2
	SBP	65,5	3,98	266	11,50	532	22,1
	ABPNS	62,5	10,45	256	7,53	525	21,7
	ABPMG	64,5	5,50	288	13,24	522	22,3

Si on souhaite comparer les échantillons obtenus par différentes méthodes, il faut souligner que les composites obtenus en absence de solvant montrent une meilleure stabilité comparée à ceux obtenus en milieu acide aqueux du fait que la matrice polymérique de ces derniers présente un taux de dopage et d'oxydation plus élevé c'est-à-dire plus d'unité quinoniques que d'unité benzéniques (formes plus stables) comme cela a été démontré par analyse infrarouge [49,50].

Nous remarquons aussi que les composites élaborés avec un taux de charges en ferrite de 50 % présentent une thermostabilité améliorée par rapport à ceux obtenus avec un taux de charges de 10 % pour la même voie de synthèse. Ceci est attribué aux fortes interactions entre les phases organiques et inorganiques [51].

La Polyaniline possédant des centres basiques forts (pKa égaux à 2,5 et 5,5) dans son squelette, peut être dopée par un processus acido-basique. Ce traitement engendre la formation de charge partielle (bipolaron). La présence des polarons positifs suite aux réarrangements des électrons assure la complexation ionique entre le polymère chargé positivement et le contre- ion chargé négativement.

Pour estimer le taux de dopage de la Polyaniline par thermogravimétrie, nous avons utilisé la méthode de S. Bhadra et al. [52]. Ce taux est égal à 94 ; 89,2 % pour les échantillons obtenus par voie aqueuse 10ABP, 50ABP respectivement et 78 ; 69 % pour les échantillons obtenus par voie solide respectivement.

Ces résultats montrent que le taux de dopage augmente avec le nombre de sites quinone-diimine donc de forme oxydée ce qui réduit la thermostabilité de la structure polyconjuguée.

### II. 3. Comportement magnétique et électrique

#### II. 3. 1. Comportement magnétique

Les courbes ( $M-\mu_0H$ ) des composites Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> obtenus par les différentes méthodes de synthèse sont représentées sur la figure IV. 18. Les valeurs de  $M_s$ ,  $M_r$  et  $H_c$  déterminées à partir de ces courbes sont regroupées dans le tableau IV. 7.

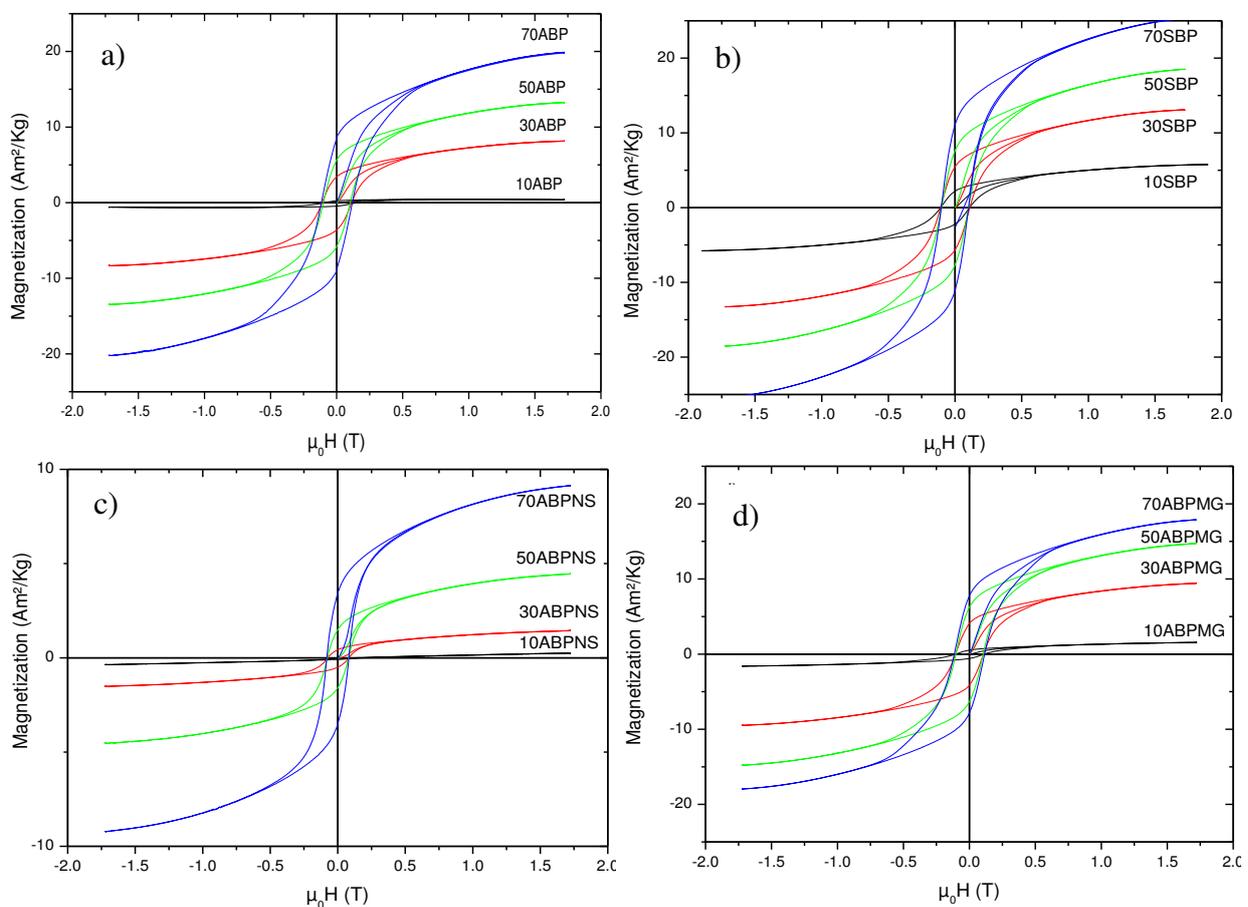


Figure IV. 18. Cycles d'hystérésis des composites Polyaniline/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> obtenus par a) ABP, b) SBP, c) ABPNS et d) ABPMG

Tableau IV. 7. Propriétés magnétiques de BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> et des composites Polyaniline/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> préparés par différentes méthodes

Échantillon	Technique de synthèse	M <sub>s</sub> à 1,6 T (Am <sup>2</sup> . kg <sup>-1</sup> )	M <sub>r</sub> (Am <sup>2</sup> . kg <sup>-1</sup> )	μ <sub>0</sub> H <sub>c</sub> (T)
BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	Hydrothermale	66,65	29,91	0,1118
10	ABP	3,30	1,19	0,1099
	SBP	5,77	2,19	0,1083
	ABPMG	4,58	2,55	0,1080
	ABPNS	1,37	0,44	0,0816
30	ABP	8,25	3,51	0,1114
	SBP	13,18	5,57	0,1094
	ABPMG	9,45	4,13	0,1058
	ABPNS	2,92	1,10	0,0783
50	ABP	13,36	5,76	0,1026
	SBP	18,52	7,64	0,1030
	ABPMG	14,75	6,27	0,1034
	ABPNS	4,50	1,53	0,0782
70	ABP	20,06	8,72	0,1070
	SBP	25,36	11,12	0,1026
	ABPMG	21,97	7,79	0,1050
	ABPNS	6,32	2,44	0,0822

Pour toutes les structures hybrides étudiées, nous percevons une variation linéaire de l'aimantation à saturation en fonction de la fraction massique en ferrite, ce qui n'est pas le cas de la coercivité qui demeure indépendante du taux de ferrite pour chaque synthèse (Figure IV. 19) [52].

Par ailleurs, la valeur de H<sub>c</sub> des différents composites est plus faible que celle de l'hexaferrite pur, en particulier la valeur de la coercivité des composites préparés par voie aqueuse sans agitation mécanique (une diminution de 30 %). Ceci est principalement associé à une répartition inégale du taux de charges en BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> dans l'échantillon selon le milieu de synthèse [52-54].

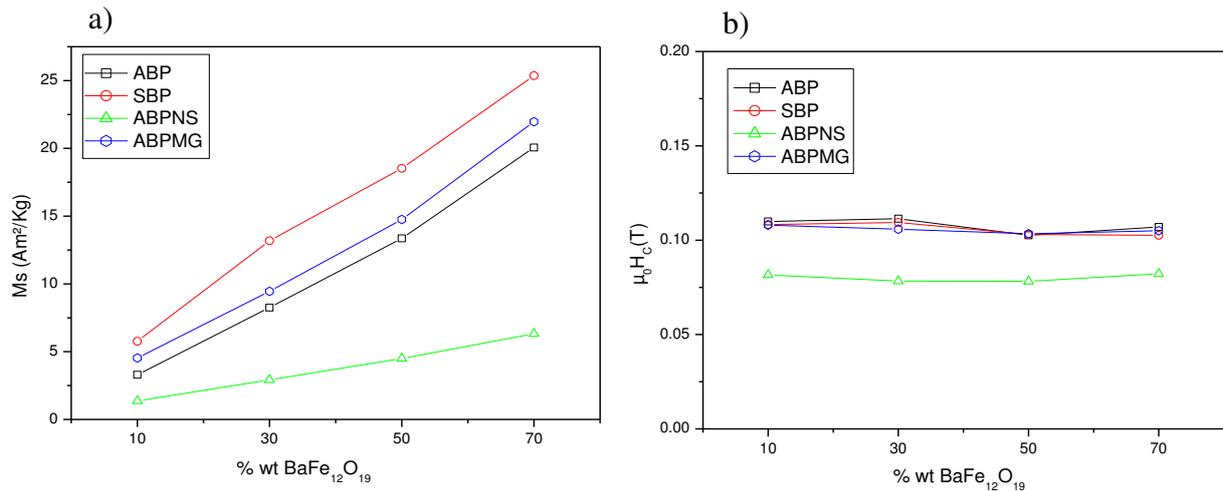


Figure IV. 19. Variation de l'aimantation à saturation et de la coercivité de Polyaniline/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> composites obtenus par différentes voies de synthèse

Le tableau IV. 8 présente les valeurs calculées de la fraction massique réelle, la fraction volumique et le taux de charges de ferrite dans les composites selon les équations (IV. 8), (IV. 12) et (IV. 19) discutées dans le paragraphe I. 4 de ce chapitre.

Tableau IV. 8. Valeurs de la fraction massique théorique  $w_{iHF}$ , fraction massique réelle  $w_{rHF}$  et fraction volumique de l'hexaferrite de baryum dans les composites Polyaniline/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> pour les différentes voies de synthèse

Échantillon	Technique de synthèse	$w_{iHF}$	$w_{rHF}$	$\phi_{HF}$	Taux de charges (%)
10	ABP	0,10	0,05	0,014	50
	SBP	0,10	0,08	0,026	80
	ABPMG	0,10	0,06	0,020	69
	ABPNS	0,10	0,02	0,005	21
30	ABP	0,30	0,12	0,038	41
	SBP	0,30	0,19	0,060	66
	ABPMG	0,30	0,14	0,040	47
	ABPNS	0,30	0,02	0,010	15
50	ABP	0,50	0,20	0,060	40
	SBP	0,50	0,23	0,070	46
	ABPMG	0,50	0,22	0,070	44
	ABPNS	0,50	0,06	0,020	14
70	ABP	0,70	0,30	0,100	43
	SBP	0,70	0,38	0,140	54
	ABPMG	0,70	0,26	0,090	38
	ABPNS	0,70	0,09	0,020	14

Notons que les valeurs de la fraction massique et de la fraction volumiques les plus élevées sont obtenues pour les composites élaborés par voie solide (Tableau IV. 8). Ceci montre bien que ces échantillons sont plus riches en ferrite que les échantillons prélevés sur des composites élaborés en solution acide, milieu favorisant la dissolution de ces particules [55,56].

Par ailleurs, le taux de charges en ferrite est compris entre 40 % et 50 % indépendamment de la voie de synthèse à l'exception des composites obtenus par polymérisation en solution sans agitation mécanique là où le phénomène de dissolution des particules d'hexaferrite par l'acide chlorhydrique est le plus remarquable.

En effet, M.A. Blesa et al. [57,58] présentent le mécanisme de dissolution comme suit :

L'adsorption de protons et l'échange ionique se produisent selon les équations (IV. 20) et (IV. 21).



La dissolution du fer de la surface de la couche externe du ferrite et la diffusion de baryum ont lieu suivant les équations (IV.22) et (IV.23).



Où le symbole  $\equiv$  caractérise les liaisons à la surface de la structure solide.

S. Jacobo et al. [59] ont rapporté l'étude de l'attaque acide sur les particules d'hexaferrite de baryum et ont constaté que la dissolution du fer est plus importante pour un  $\text{pH} < 2$ . Or, le  $\text{pH}$  des solutions acides utilisées dans notre cas, comme milieu réactionnel pour l'élaboration de certaines structures est égal à 1,6. Il apparaît donc, que la dissolution des particules d'hexaferrite est plus notable pour les structures produites dans un milieu acide sans agitation.

Nous pouvons ainsi conclure que l'agitation mécanique durant l'élaboration des composites diminue l'attaque acide de la couche d'oxyde de fer et favorise la protection des particules de ferrite contre une dissolution prononcée ce qui est en accord avec les résultats obtenus par IRTF et DRX.

### II. 3. 2. Comportement électrique

Les valeurs de la conductivité électrique continue  $\sigma_{dc}$  des différents composites Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> sont représentées sur la figure IV. 20.

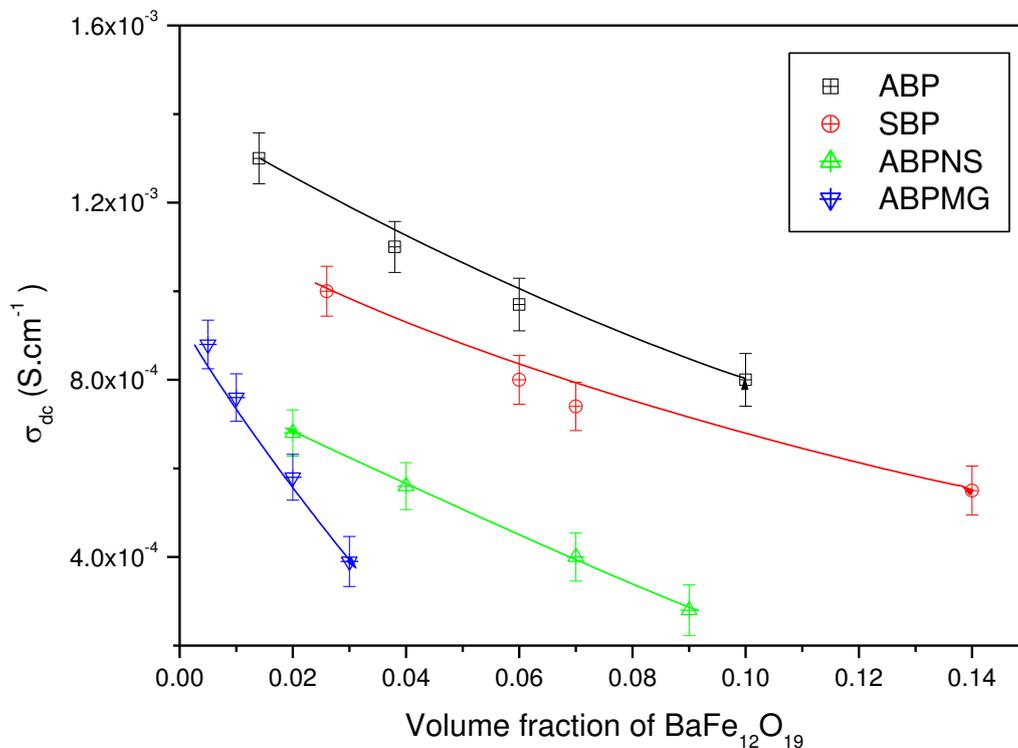


Figure IV. 20. Conductivité dc des composites Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> obtenus par différentes voies

Nous pouvons noter que les composites synthétisés par les différentes voies sont considérablement conducteurs et que les valeurs de  $\sigma_{dc}$  diminuent avec la fraction volumique en BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> ce qui est cohérent car la conductivité est directement liée à la phase polymérique.

Les échantillons obtenus par voie aqueuse acide sous agitation révèlent la conductivité maximale car la Polyaniline synthétisée par cette voie présente un degré d'oxydation et un taux de dopage supérieurs conduisant à la formation d'un sel d'éméraldine (polysemiradical cation) améliorant ainsi la conductivité du composite [60-62] ce qui est conforme aux résultats de la littérature. En effet, S. Bhadra et al. ont montré que la Polyaniline synthétisée par voie solide présente une cristallinité inférieure à celle obtenue en solution ce qui affecte le « hopping » des charges à travers les inter-chaînes et intra-chaînes.

Par ailleurs, nous remarquons une nette différence au niveau des conductivités des composites synthétisés par voie aqueuse avec et sans agitation ceci est expliqué par le fait que le mécanisme de conduction des porteurs de charges dépend de plusieurs paramètres, comme discuté dans les paragraphes précédents, tels le taux d'oxydation, le degré de dopage, la longueur des chaînes polymériques et la cristallinité du polymère.

Le traitement par broyage des échantillons obtenus en solution acide affecte à son tour la conductivité qui se trouve ainsi diminuée. En effet, La conductivité électrique de la Polyaniline est une grandeur macroscopique englobant la conductivité inter-chaîne et la conductivité intra-chaîne ( $\sigma_{dc} = \sigma_{dc \text{ intra-chaîne}} + \sigma_{dc \text{ inter-chaîne}}$ ). Les contraintes de cisaillement appliquées par broyage vont exercer une torsion des cycles aromatiques les uns par rapport aux autres limitant ainsi la délocalisation électronique intrachaîne. De plus, ces mêmes contraintes vont appliquer des torsions de la chaîne principale ce qui diminue le transport des porteurs de charges d'une chaîne à une autre [63-64].

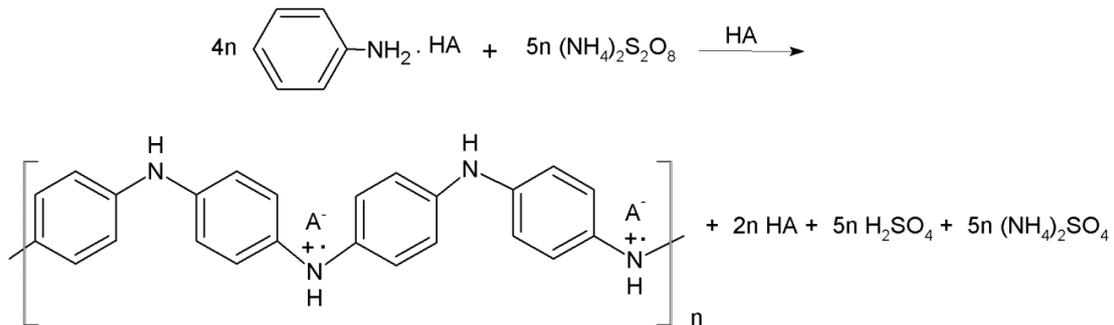
L'optimisation des conditions expérimentales de synthèse des composites Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> par les différentes méthodes devra nous orienter vers le meilleur procédé qui nous permet d'avoir un bon compromis entre les propriétés magnétiques et les propriétés électriques.

Nous pouvons conclure que la polymérisation par voie solide demeure la technique préférable pour l'élaboration des composites Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> et ceci pour les raisons discutées auparavant dont l'essentiel se résume dans les points suivants:

- Meilleures valeurs des paramètres magnétiques (Ms, Mr et Hc).
- Bonne conductivité.
- Morphologie relativement uniforme et homogène.
- Meilleure stabilité thermique.
- Inhibition de la dissolution partielle des particules magnétiques en milieu acide.
- Rapidité, simplicité et rentabilité du procédé opératoire.

### III. Influence de la nature de l'acide dopant sur les propriétés physico-chimiques, magnétiques et électriques des composites

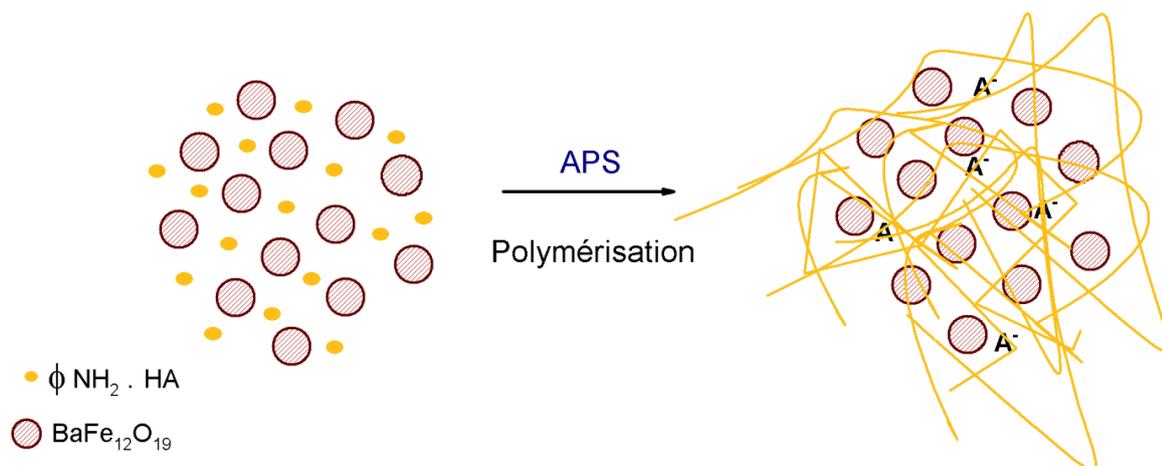
La Polyaniline possède des propriétés physico-chimiques qui sont contrôlées par deux paramètres importants : l'état d'oxydation et de protonation. L'acide dopant joue donc un rôle important lors de la polymérisation de l'aniline selon le mécanisme suivant :



Dans cette optique, nous avons testé différents acides au cours de la réaction de polymérisation de l'aniline en présence d'un oxydant approprié le peroxydisulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Une étude des propriétés spectroscopiques, thermiques, électriques et magnétiques des composites élaborés avec les différentes structures polymériques a été réalisée.

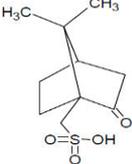
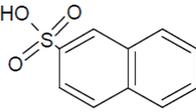
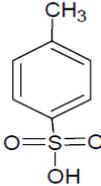
#### III. 1. Dopage de la Polyaniline

L'élaboration des composites Polyaniline/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  est effectuée par polymérisation en phase solide selon le protocole expérimental décrit par le schéma suivant :



Nous avons utilisé quatre acides différents: l'acide chlorhydrique HCl, l'acide camphre sulfonique CSA, l'acide naphthalène-2-sulfonique NSA et l'acide paratoluène sulfonique p-TSA (Tableau IV. 9). Avant de procéder à la synthèse des composites, les différents sels d'aniline sont préparés en mélangeant l'aniline ( $C_6H_5NH_2$ ) avec l'acide dopant (noté AH) dans l'eau pour un rapport molaire aniline/acide = 1. Le mélange est soumis à une évaporation dans l'étuve à 60°C pour récupérer le sel d'aniline correspondant. Les fractions volumiques en hexaferrite utilisées lors de l'élaboration des composites sont : 20 ; 50 et 70 %. Les abréviations utilisées pour nommer ces derniers sont résumées dans le tableau IV. 10.

Tableau IV. 9. Les différents acides dopants

Acide	HCl (36,5 g.mol <sup>-1</sup> )	CSA C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> S (232,1 g.mol <sup>-1</sup> )	NSA C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> H (208,2 g.mol <sup>-1</sup> )	p-TSA CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H (172,2 g.mol <sup>-1</sup> )
Structure chimique	H-Cl			

\* Les caractéristiques physicochimiques des acides organiques sont indiquées en annexes.

Tableau IV. 10. Nom attribués au différents échantillons élaborés

Acide dopant	Fraction volumique en BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	Nom de l'échantillon
HCl	0	PHCl
	20	20VHCl
	50	50VHCl
	70	70VHCl
CSA	0	PCSA
	20	20VCSA
	50	50VCSA
	70	70VCSA
NSA	0	PVNSA
	20	20VNSA
	50	50VNSA
	70	70VNSA
TSA	0	PTSA
	20	20VTSA
	50	50VTSA
	70	70VTSA

### III. 2. Effet de l'acide dopant sur les propriétés du composite

#### III. 2. 1. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des Polyanilines et des composites Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> obtenus en présence des acides HCl, CSA, NSA et TSA sont présentés sur la figure IV. 21.

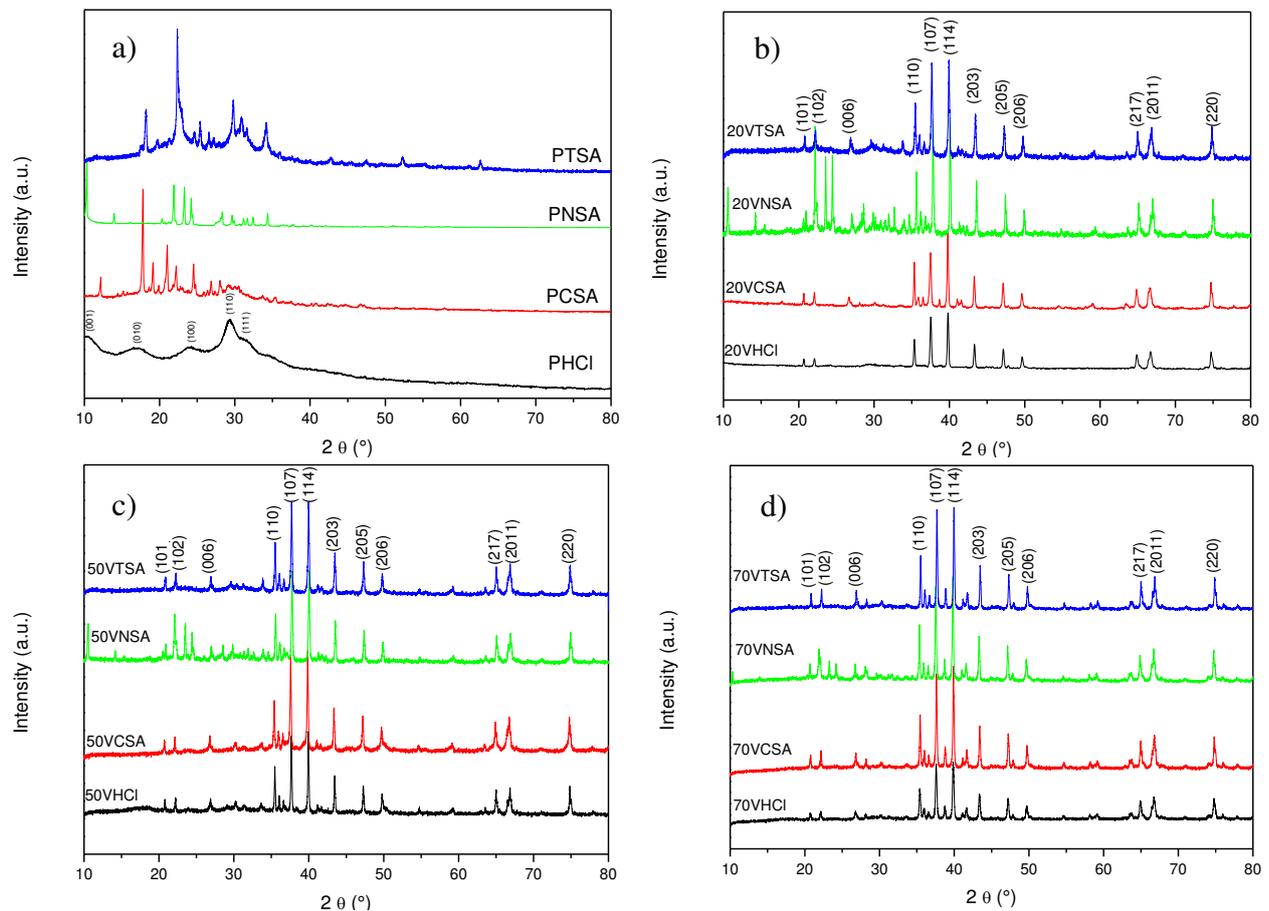


Figure IV. 21. Diffractogrammes RX des Polyanilines (a) et des composites Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> avec les fractions 20 % (b), 50 % (c) et 70 % (d) en ferrite synthétisés en présence des différents acides

Le spectre de Pani HCl est constitué de raies fines qui proviennent des zones ordonnées du matériau, et de raies plus diffuses et élargies dues à l'existence de zones désordonnées amorphes. Pouget et al. ont montré que la synthèse de la polyaniline selon la procédure standard avec HCl est semi-cristalline et présente une structure de maille orthorhombique (Figure IV. 22) [64].

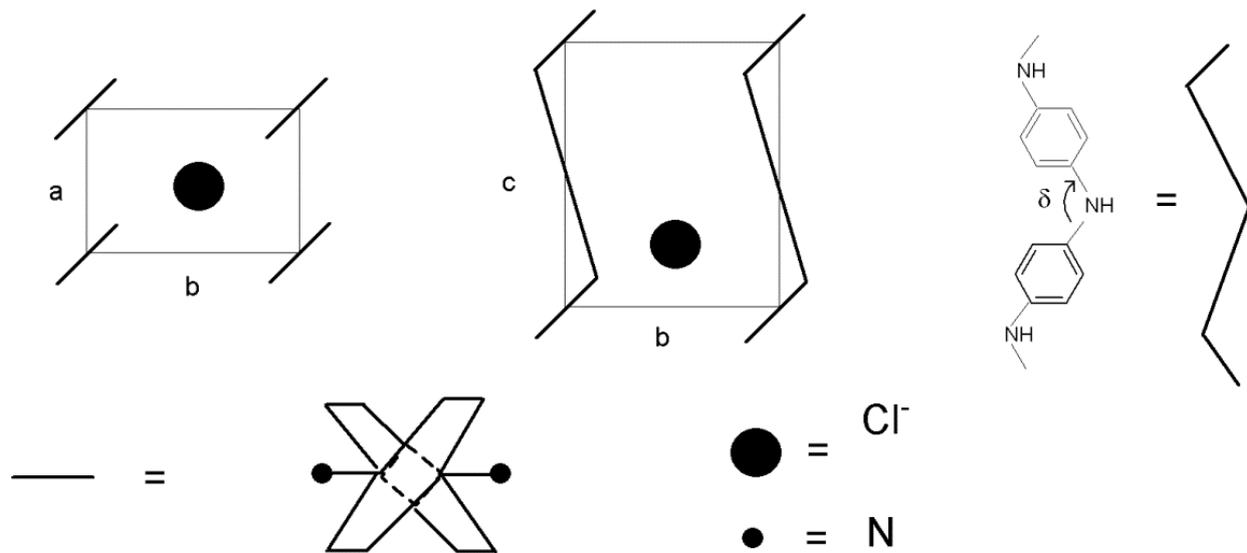


Figure IV. 22. Structure de la Polyaniline dopée avec HCl

Cependant, nous remarquons que les diffractogrammes des Polyanilines préparées en présence d'acides organiques sulfoniques (CSA, NSA et TSA) présentent des pics de Bragg fins est intenses situés entre  $2\theta = 10^\circ$  et  $2\theta = 35^\circ$  indiquant ainsi une augmentation de l'ordre cristallin par rapport à la Polyaniline dopée avec l'acide chlorhydrique [65-67]. En effet, le premier pic observé vers les bas angles ( $2\theta < 18^\circ$ ) est associé à la distance entre deux empilements de chaînes polymériques contenant les contre-ions dopants [68] et les pics situés entre  $2\theta = 26^\circ$  et  $28^\circ$  sont attribués la périodicité des chaînes [69-72]. L'intensité de ces derniers varie d'un dopant à l'autre.

Les diffractogrammes RX des composites Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> synthétisés en présence des différents acides révèlent la présence des pics caractéristiques de l'hexaferrite ainsi que ceux de la Polyaniline qui perdent en intensité avec la fraction volumique en ferrite.

La détermination des paramètres de maille (*a* et *c*) de l'hexaferrite de baryum noyé dans la matrice polymérique à partir de diffractogrammes de rayons X sur poudres, a été réalisée en utilisant la méthode de Rietveld. Cette dernière permet d'estimer la taille moyenne des cristallites de ferrite pour les fractions volumiques de 20 % et 70 % en ferrite dans les composites. Cela va nous permettre d'examiner l'effet de la nature de l'acide dopant sur les propriétés des composites.

Étant donnée les approximations théoriques et les erreurs expérimentales, la taille obtenue présente, au mieux, que 2 chiffres significatifs. Les valeurs calculées des paramètres de  $a$  et  $c$  et de la taille des cristallites des échantillons préparés avec les fractions volumiques 20 % et 70 % en  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  sont répertoriées dans le tableau IV. 11.

Tableau IV. 11. Paramètres de maille et taille des cristallites de des différents composite Pani/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  déterminées en utilisant la méthode Rietveld

Échantillon	a (nm)	c (nm)	Taille des cristallites (nm)
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	0,589	2,323	134 ( $\pm 2$ )
20VHCl	0,589	2,323	135 ( $\pm 2$ )
20VCSA	0,589	2,323	140 ( $\pm 2$ )
20VNSA	0,589	2,321	201 ( $\pm 2$ )
20VTSA	0,589	2,322	241 ( $\pm 2$ )
70VHCl	0,589	2,323	139 ( $\pm 2$ )
70VCSA	0,589	2,322	145 ( $\pm 2$ )
70VNSA	0,589	2,322	168 ( $\pm 2$ )
70VTSA	0,589	2,322	173 ( $\pm 2$ )

Pour tous les composites, les paramètres de maille de  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  sont les mêmes que celles d'hexaferrite pur [28], alors que la taille des cristallites augmente. D'ailleurs, cette augmentation est nettement observée pour les échantillons préparés en présence des acides NSA et TSA, en particulier pour une fraction volumique de 20 % en ferrite pour lesquels les cristallites des particules magnétiques ont gagné au minimum 50 % de leur taille initiale (Tableau IV. 11). Ceci indique que ces particules ont réagi avec l'acide dopant. Nous remarquons que cette augmentation est moins observée pour les composites formés avec une fraction volumique de 70 %. En effet, la présence d'un taux plus élevé de ferrite lors de la polymérisation de l'aniline a participé à la réduction de ce phénomène. Ceci aura des conséquences sur les propriétés magnétiques qui seront discutées par la suite.

### III. 2. 2. Spectroscopie Infrarouge

La figure IV. 23 montre les spectres infrarouges de la Polyaniline et des composites dopés avec les aides HCl, CSA, NSA et TSA.

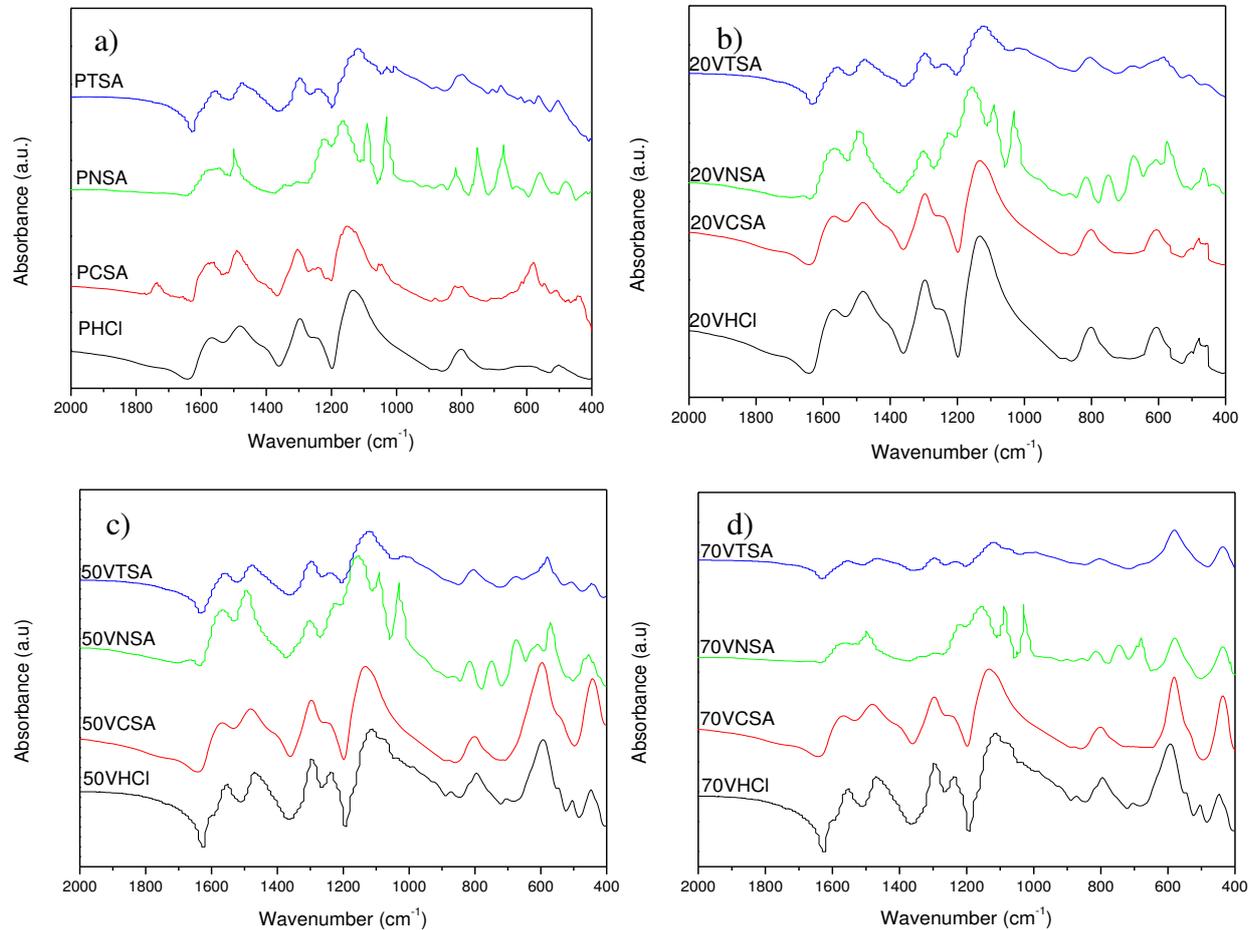


Figure IV. 23. Spectres IR des Pani (a) et des composites Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> à des fractions volumiques en ferrite de 20 % (c), 50 % (b) et 70 % (d) synthétisés en présence des différents acides

Tous les spectres IRTF des échantillons présentent les bandes d'absorption caractéristiques du sel d'émeraldine, analysé dans le paragraphe II. 2. 2 du chapitre 4 [32-34]. On note aussi l'apparition d'une queue d'absorption croissante dans l'IR, signature de la délocalisation des porteurs de charge générée par le dopage [35]. Le tableau IV. 12 présente le récapitulatif des attributions des bandes d'absorption infrarouge de chaque échantillon.

Tableau IV. 12. Attribution des bandes d'absorption en IR des différents échantillons

Attribution	$\nu\text{C=O}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu\text{C=C} + \nu\text{QN}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu\text{C=C}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu\text{C-N}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu\text{N-H}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu\text{N=Q=N}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu\text{S=O}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu\text{C-H}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu\text{S-O}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu\text{Fe-O}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\text{Fe-O}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
PHCl	-	1563	1484	1294	1241	1125	-	803	-	-	-
PCSA	1737	1579	1497	1308	1245	1155	1069	810	582	-	-
PNSA	-	1578	1495	1303	1221	1150	1097	817	561	-	-
PTSA	-	1574	1486	1303	1286	1130	1030	812	568	-	-
20VHCl	-	1561	1482	1297	1243	1127	-	810	-	594	503
20VCSA	1719	1566	1492	1297	1244	1132	-	812	603	567	488
20VNSA	-	1564	1484	1300	1225	1157	1029	818	605	574	470
20VTSA	-	15538	1474	1300	1234	1124	1027	809	612	585	468
50VHCl	-	1556	1466	1295	1236	1119	-	807	-	595	449
50VCSA	1716	1566	1479	1295	1246	1129	-	805	-	597	442
50VNSA	-	1569	1492	1300	1231	1155	1091	809	603	577	457
50VTSA	-	1563	1482	1300	1236	1129	1022	809	613	579	449
70VHCl	-	1556	1466	1295	1236	1121	-	805	-	590	449
70VCSA	1711	1569	1479	1295	1246	1232	-	802	-	582	439
70VNSA	-	1564	1494	1300	1234	1157	1085	812	-	579	431
70VTSA	-	1569	1464	1300	1232	1124	1017	805	-	582	436

Les résultats d'analyse infrarouge du polymère dopé avec l'acide camphre sulfonique mettent bien en évidence la présence des principales bandes caractéristiques de la Pani conductrice, soit celles de la Pani dopée avec le HCl (Figure IV. 22 a). Néanmoins, des différences notables existent dans le spectre IRTF de la Pani CSA. En effet, l'incorporation du CSA dans la structure du polymère est révélée par l'apparition d'un pic situé à  $1737\text{ cm}^{-1}$  caractéristique du groupement carbonyle C=O de l'acide camphre sulfonique. Simultanément, la bande située à  $1069\text{ cm}^{-1}$  est la signature du dopage protonique de la Pani par le groupement sulfonique O=S=O. Parallèlement, le pic qui apparait vers  $586\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation des liaisons C-S. Ces résultats sont en accord avec la littérature [73].

L'analyse du spectre IRTF de la Polyaniline préparée en présence de l'acide NSA présente les principaux pics suivant:  $1558\text{ cm}^{-1}$ ;  $1497\text{ cm}^{-1}$ ;  $1303\text{ cm}^{-1}$ ;  $1221\text{ cm}^{-1}$ ;  $1155\text{ cm}^{-1}$  et  $818\text{ cm}^{-1}$  (Tableau IV. 12), Nous remarquons que dans la région spectrale comprise entre  $1100\text{ cm}^{-1}$  et  $800\text{ cm}^{-1}$ , la présence des pics situés à  $1297\text{ cm}^{-1}$ ;  $1097\text{ cm}^{-1}$  et  $1031\text{ cm}^{-1}$  qui sont associées à la vibration symétrique du groupement  $\text{SO}_3$ , la vibration asymétrique du groupement  $\text{SO}_3$  et d'élongation C-N des amines aromatiques respectivement. Nous observons également la présence d'un épaulement vers  $1340\text{ cm}^{-1}$  attribué à la vibration de la liaison O-H dans le plan ce qui confirme que l'acide NSA a bien réagi avec le monomère durant la polymérisation pour former la Pani [74].

Comme nous l'avons souligné, le spectre infrarouge de la Pani TSA révèle la présence des bandes caractéristiques du sel d'éméraldine (Tableau IV. 12). Par ailleurs, nous retrouvons les pics associés aux groupements sulfonâtes S=O et S-O attachés au cycle aromatique situés à  $1050\text{ cm}^{-1}$  et  $690\text{ cm}^{-1}$ . Nous pouvons déduire que le dopage de la Polyaniline par l'acide paratoluène sulfonique induit des changements dans la structure chimique de la macromolécule [75].

Par la suite, nous avons calculé le rapport (Q/B) pour évaluer le taux d'oxydation de chaque Polyaniline. Ce rapport est égal à 0,86, 0,96, 0,95 et 0,94 pour la Pani dopée avec HCl, CSA, NSA et TSA respectivement. Ainsi, l'obtention d'un rapport proche de 1 confirme la présence du stade éméraldine. Notons aussi la présence d'un pic centré autour d'un massif vers  $1155\text{ cm}^{-1}$  (CSA),  $1150\text{ cm}^{-1}$  (NSA),  $1130\text{ cm}^{-1}$  (TSA) et  $1125\text{ cm}^{-1}$  (HCl) qui est plus large pour les acides organiques, indiquant le degré de délocalisation des électrons sur la chaîne polymérique et confirmant la protonation de la Polyaniline.

L'examen des spectres infrarouges des composites Pani/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  témoigne la présence des bandes caractéristiques de la Polyaniline dopée par chaque acide ainsi que celles de l'hexaferrite de baryum soulignant la coexistence des deux phases organique et inorganique en interaction (Figure IV. 22, b, c et d). Néanmoins, les principaux pics d'absorption du polymère se sont légèrement décalés. Cela peut être dû à une différence dans le degré de dopage. Le taux de dopage des échantillons 20VHCl, 20VCSA, 20VNSA et 20VTSA est égal à 85,9 % ; 95,5 %, 94,8 % et 94,5 % respectivement. Ce ratio diminue légèrement avec l'addition du ferrite. Ceci est associé à la présence de la liaison hydrogène entre les groupes amine dans la Pani et l'atome d'oxygène du métal-oxyde dans la ferrite [76].

### III. 2. 3. Microscopie électronique à balayage

Les clichés MEB de la Polyaniline et des composites Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> élaborés en présence des différents dopants sont représentés sur les figures IV. 23, IV. 24, IV. 25 et IV. 26. Nous pouvons observer que les composites préparés avec un faible taux de ferrite présentent des grains dispersés aléatoirement entre les grains de la phase polymérique. Pour un taux en ferrite plus élevé, les composites révèlent la présence de petits grains accolés les uns aux autres et noyés dans la matrice polymérique. Un fort grossissement pourra nous renseigner d'avantage sur la morphologie de ces échantillons.

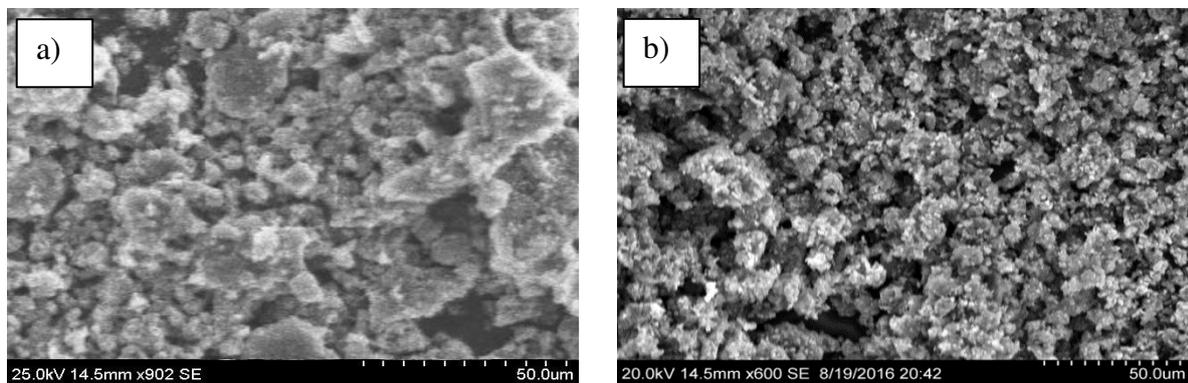


Figure IV. 24. Micrographies MEB des composites Polyaniline/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> synthétisés en présence HCl de a) 20VHCl et b) 70VHCl

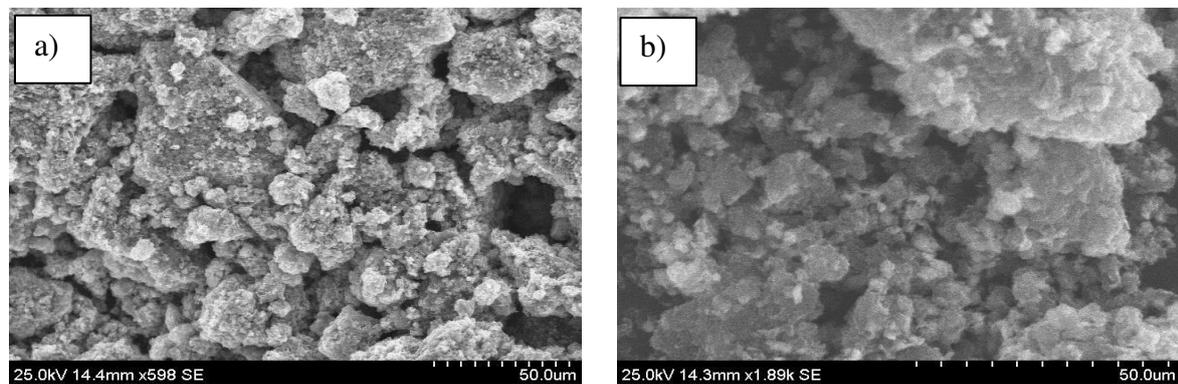


Figure IV. 25. Micrographies MEB des composites Polyaniline/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> synthétisés en présence CSA de a) 20VCSA et b) 70VCSA

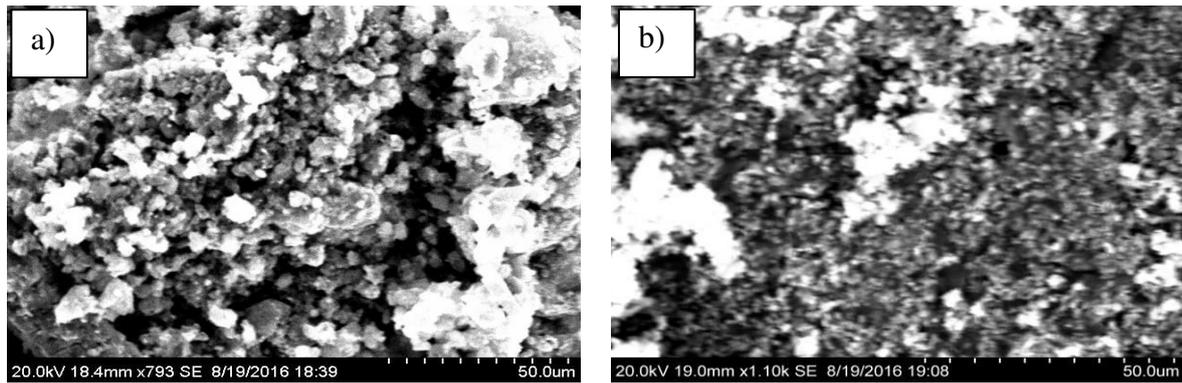


Figure IV. 26. Micrographies MEB des composites Polyaniline/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> synthétisés en présence NSA de a) 20VNSA et b) 70VNSA

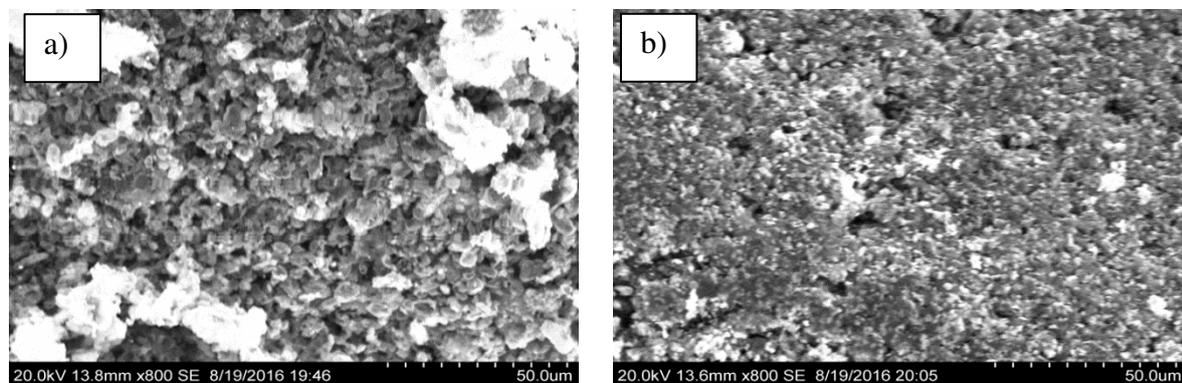
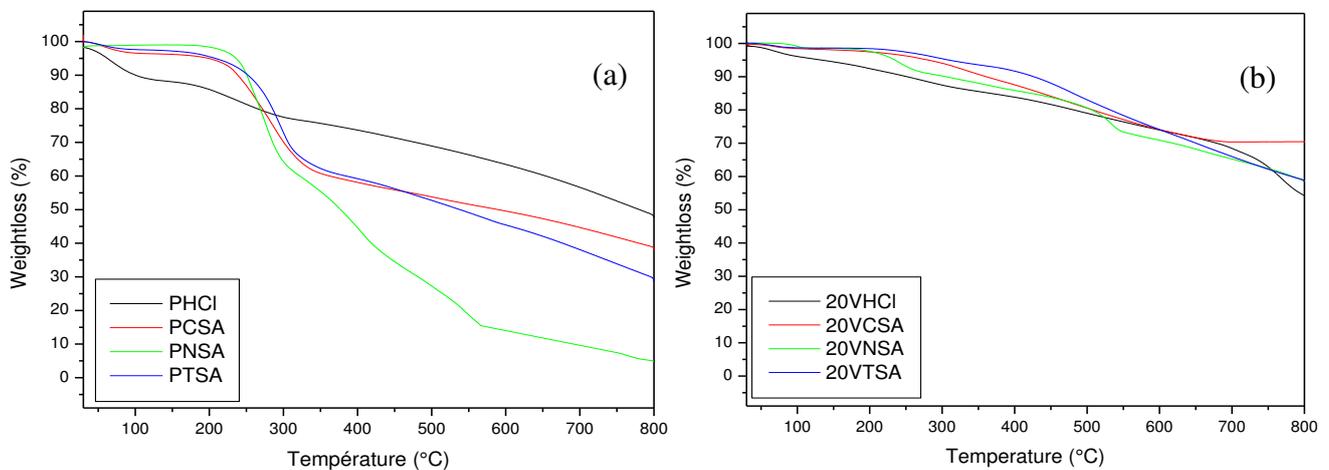


Figure IV. 27. Micrographies MEB des composites Polyaniline/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> synthétisés en présence TSA de a) 20VTSA et b) 70VTSA

### III. 2. 4. Propriétés thermiques

Les thermogrammes des échantillons synthétisés en présence des acides HCl, CSA, NSA et TSA sont représentés dans la figure IV. 27. Les différents stades de perte de poids observés sont regroupés dans le tableau IV. 13.



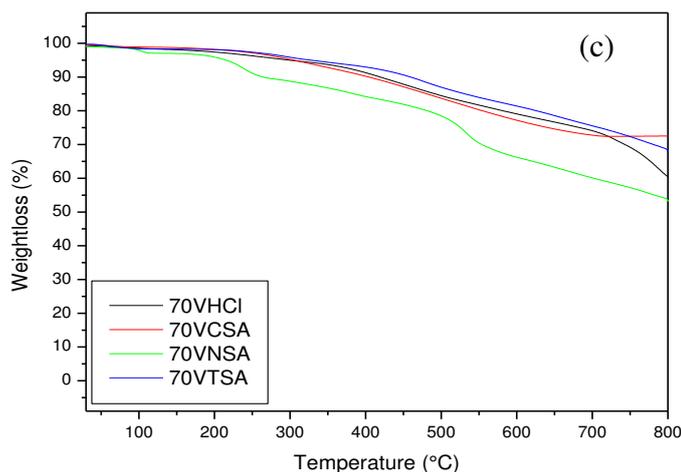


Figure IV. 28. Courbes TG des échantillons synthétisés en présence des différents acides  
 a) Polyaniline ; Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> avec b) 20 % et c) 70 % en ferrite

Tableau IV. 13. Données relatives aux stades de pertes de poids observés sur les thermogrammes des Pani et des composites Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> dopés

Échantillon	1 <sup>ère</sup> perte		2 <sup>ème</sup> perte		3 <sup>ème</sup> perte		
	Température (°C)	Maximum (°C)	Température (°C)	Maximum (°C)	Température (°C)	Maximum (°C)	
<b>Pani</b>	HCl	35-125	90	147-312	165	356-654	298
	CSA	51-168	117	166-383	217	358-717	381
	NSA	57-165	108	188-322	195	342-660	318
	TSA	59-162	103	183-376	193	361-682	321
<b>20</b>	HCl	41-135	94	154-311	157	362-664	302
	CSA	54-173	119	184-382	198	360-686	326
	NSA	51-148	97	177-344	167	363-674	311
	TSA	50-145	95	176-338	162	364-677	313
<b>70</b>	HCl	51-135	84	156-296	140	359-660	301
	CSA	44-140	96	187-344	157	366-683	317
	NSA	58-148	90	179-332	153	367-645	285
	TSA	43-128	85	178-336	158	372-657	285

L'analyse des thermogrammes souligne le caractère spécifique de chaque décomposition de la polyaniline. Un classement comparatif de la thermostabilité des polyanilines en fonction de la température à partir de laquelle le stade majeur de perte de masse est considéré :

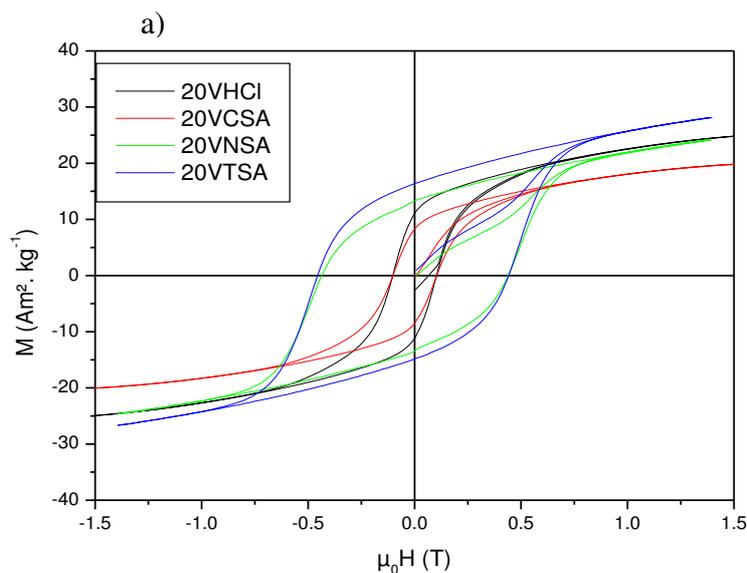
$$\text{Pani-CSA} > \text{Pani-TSA} > \text{Pani-NSA} > \text{Pani-HCl}$$

Considérant la stabilité thermique extrinsèque et intrinsèque de la Pani dopée, nous constatons que la Polyaniline protonée par le CSA présente le meilleur choix. La différence de classement observée confirme que la thermostabilité des polymères protonés est influencée par la nature du dopant [47,48].

Nous avons étudié la thermostabilité des composites avec les différentes fractions volumiques dans les figures IV. 27 c et b et nous pouvons remarquer que ces composites sont stabilisés thermiquement par la présence des particules d'hexaferrite dans la matrice. Par ailleurs, la décomposition de ces composites commence à des températures supérieures à celle du polymère vierge et leurs stabilité thermique sont liées au type d'intercalation du dopant dans la matrice polymérique. Cette tendance est bien observée pour les composites élaborés en présence de l'acide camphre sulfonique qui est dû une conséquence du changement d'oxydation de la Pani avec un taux de protonation plus important.

### III. 2. 5. Propriétés magnétiques

Les mesures magnétiques des composites dopés par les différents acides sont regroupés dans la figure IV. 28.



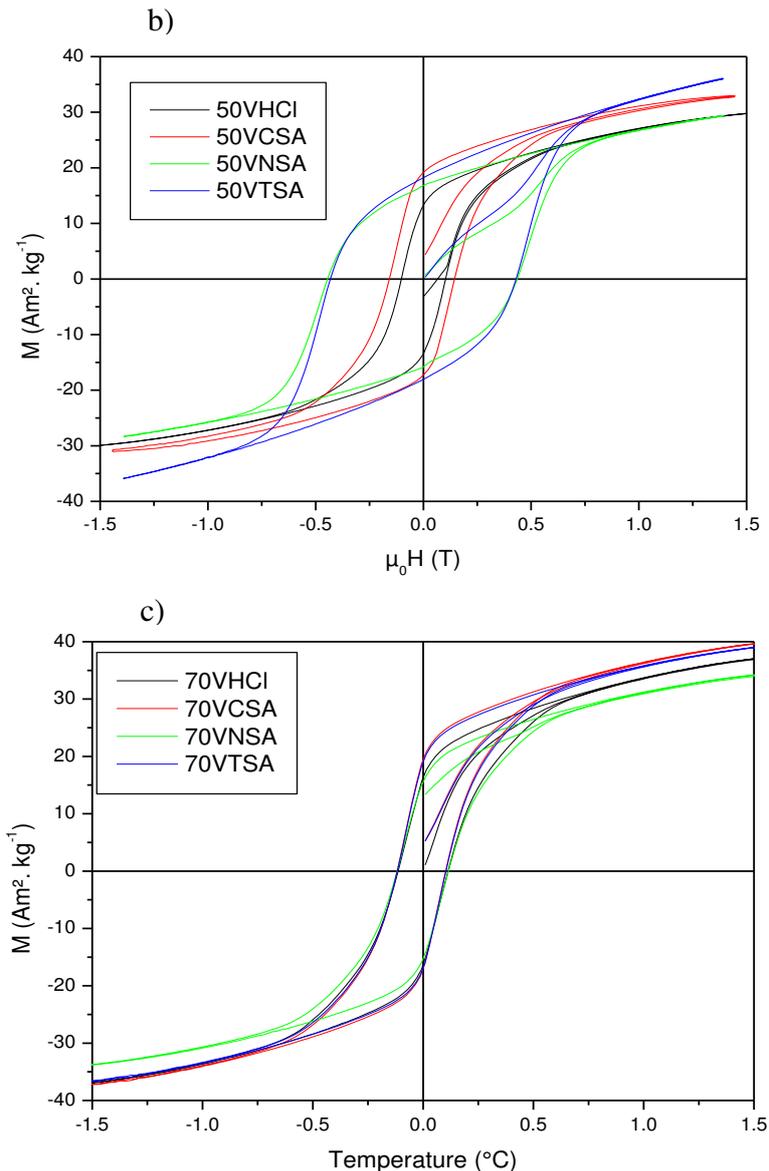


Figure IV. 29. Cycles d'hystérésis des composites Polyaniline/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> synthétisés en présence des différents acides pour les fractions volumiques a) 20 %, b) 50 % et c) 70 %

Pour toutes les structures hybrides étudiées, nous percevons une augmentation de l'aimantation à saturation en fonction de la fraction volumique en ferrite. Parallèlement, la valeur de H<sub>c</sub> des différents composites varient par rapport à l'hexaferrite pur, en particulier la valeur de la coercivité des composites 20VNSA, 50VNSA, 20VTSA et 50VTSA (une augmentation de 50 %). Ceci est principalement associé à une augmentation de la taille des grains de l'hexaferrite dans l'échantillon, comme cela a été démontré par DRX.

La fraction massique réelle  $w_{\text{HF}}$ , la fraction volumique  $\phi_{\text{HF}}$  et le taux de charges en ferrite, sont ensuite calculés à l'aide des équations (IV. 8), (IV. 18) et (IV. 19). Les valeurs trouvées sont présentées dans le tableau IV. 14.

Tableau IV. 14. Propriétés magnétiques des Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>10</sub> dopés avec les différents acides

Échantillon	$\mu_0 H_c$ (T)	$M_r$ (Am <sup>2</sup> .kg <sup>-1</sup> )	$M_s$ at 1,4 T (Am <sup>2</sup> .kg <sup>-1</sup> )	$w_{tHF}$	$w_{rHF}$	Taux de charges (%)
20VHCl	0,109	16,86	25,38	0,32	0,33	100
20VCSA	0,110	14,75	20,17	0,32	0,30	92
20VNSA	0,420	19,39	26,02	0,32	0,35	100
20VTSA	0,431	22,33	27,90	0,32	0,32	98
50VHCl	0,130	18,18	28,36	0,82	0,40	50
50VCSA	0,138	25,09	32,56	0,82	0,48	60
50VNSA	0,420	23,05	29,32	0,82	0,43	53
50VTSA	0,431	28,83	35,78	0,82	0,53	65
70VHCl	0,130	21,69	32,04	1,14	0,49	43
70VCSA	0,122	29,96	39,46	1,14	0,59	51
70VNSA	0,146	27,11	33,77	1,14	0,50	44
70V TSA	0,123	32,53	38,31	1,14	0,57	50

Notons que les valeurs de la fraction massique réelles sont proches de celles théoriques pour tous les échantillons (Tableau IV. 14). La valeur du taux de charges déterminée est de 100 % pour la fraction volumique de 20 % en ferrite, alors qu'elle est entre 50 et 60 % pour les deux autres taux. Ces résultats sont expliqués par une répartition inégale des particules de BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> dans l'échantillon lors de la mesure des propriétés magnétiques.

### III. 2. 6. Conductivité électrique $\sigma_{dc}$

La figure IV. 29 représente l'évolution de la conductivité électrique  $\sigma_{dc}$  des échantillons dopés par HCl, CSA, NSA et TSA à différents taux.

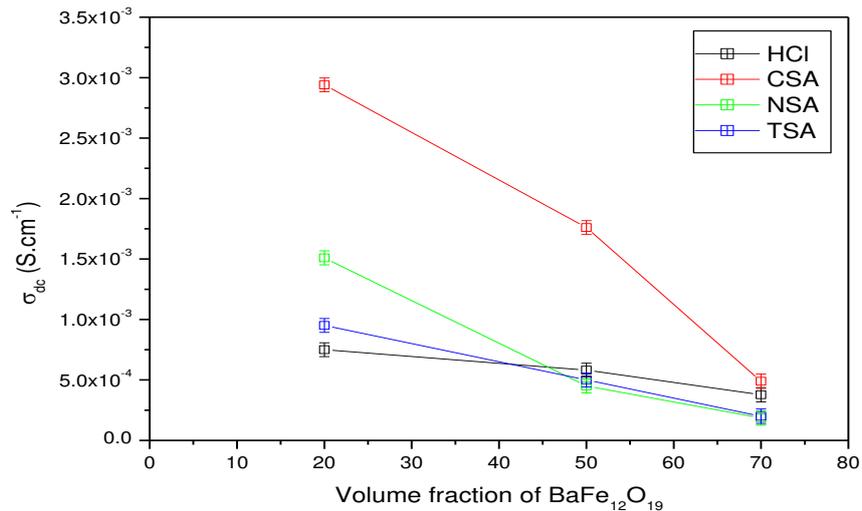


Figure IV. 30. Conductivité  $\sigma_{dc}$  des composites Polyaniline/ $BaFe_{12}O_{19}$  synthétisés en présence de HCl, CSA, NSA et TSA

Nous pouvons noter que les composites synthétisés en présence des différents acides sont considérablement conducteurs et que les valeurs de  $\sigma_{dc}$  varient avec le taux de ferrite et avec la nature de l'acide dopant de la matrice polymérique.

La Polyaniline préparée en présence des acides organiques (CSA, NSA et TSA) présente la conductivité la plus élevée, en particulier la PCSA. En effet, cette dernière présente un degré d'oxydation et un taux de dopage supérieurs conduisant à la formation d'un sel d'émeraaldine (polysemiradical cation) améliorant ainsi la conductivité du composite, mentionné déjà dans les résultats des DRX ; IRTF et ATG.

Comme discuté précédemment, la conductivité est directement liée au degré de dopage, à l'état d'oxydation, à la cristallinité, aux interactions intra-chaîne et inter-chaîne de la phase polymérique. Ainsi, la conductivité du composite Pani/ $BaFe_{12}O_{19}$  est proportionnelle au pourcentage de la matrice conductrice ajoutée.

#### IV. Étude de la substitution de $Fe^{3+}$ dans le $BaFe_{12}O_{19}$ par $Al^{3+}$ , $Bi^{3+}$ , $Cr^{3+}$ et $Mn^{3+}$

La substitution du  $Fe^{3+}$  dans le  $BaFe_{12}O_{19}$  par  $Al^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  et  $Mn^{3+}$  dans le chapitre précédant a montré une forte dépendance des propriétés structurales et magnétiques avec la distribution de ces ions dans la maille cristalline hexagonale. Ces particules sont dispersés dans la matrice polymérique afin d'évaluer leurs influence sur le comportement physico-chimique du composite Pani/hexaferrite.

## IV. 1. Élaboration des composites Polyaniline/hexaferrites de baryum substitués

Les composites Pani/BaMeFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub> avec Me = Al, Bi, Cr et Mn sont synthétisés par polymérisation oxydative par voie solide (Figure IV. 11) [76]. Cette étude sera réalisée sur les composites à fraction volumique en ferrite égale à 10 % compte tenu du fait que l'effet du taux de charges a déjà été discuté. Les échantillons élaborés sont nommés comme suit pour les différentes substitutions du fer dans l'hexaferrite de baryum : Pani, Pani/BaAlFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, Pani/BaBiFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, Pani/BaCrFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub> et Pani/BaMnFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>.

## IV. 2. Propriétés structurales

### IV. 2. 1. Diffraction des rayons X

L'examen des diffractogrammes des RX des composites Pani/BaMeFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub> (Figure IV. 30) montre la présence des pics caractéristiques de la Pani à  $2\theta = 23,7^\circ$  et  $29,4^\circ$  qui sont attribuées à la périodicité des chaînes du polymère [77], ainsi que ceux associés à l'hexaferrite de baryum (Figure IV. 30 b - f), indépendamment de la nature de l'ion de substitution. La cristallinité des particules magnétiques semble être bien maintenue après la synthèse des composites, en se basant sur le fait qu'il n'y a pas de changement dans la position des pics entre BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> et les composites. Par ailleurs, l'intensité des pics de diffraction caractéristiques du polymère est plus faible par rapport à la Polyaniline vierge. Ceci peut être attribué aux interactions entre le ferrite et la Pani [78].

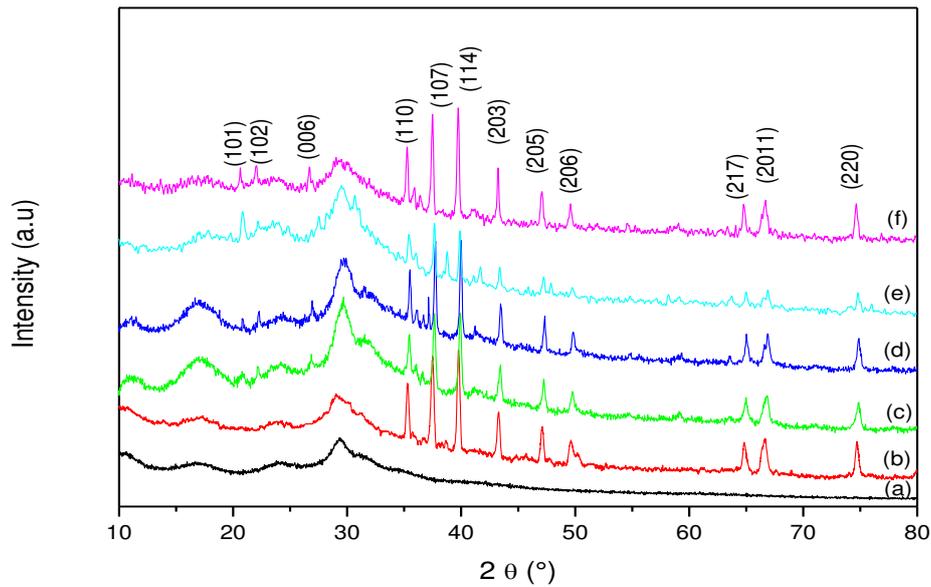


Figure IV. 31. Diffractogrammes des rayons X de (a) Pani, (b) Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, (c) Pani/BaAlFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, (d) Pani/BaBiFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, (e) Pani/BaCrFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub> et (f) Pani/BaMnFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>

Les valeurs des paramètres de maille ( $a$  et  $c$ ) et la taille des cristallites ( $D$ ) des hexaferrites substitués dans les composites sont regroupées dans le tableau IV. 15. Nous constatons que les valeurs de ces paramètres sont les mêmes que celles des ferrites purs. Ces résultats montrent que les ions Al<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> et Mn<sup>3+</sup> sont ordonnés à l'intérieur de la structure magnétoplombite du ferrite maintenant ainsi la formation d'une seule phase hexagonale. Ceci indique que la polymérisation par voie solide préserve les caractéristiques cristallines des particules magnétiques [79].

Tableau IV. 15. Paramètres de maille et taille des cristallites des hexaferrites substitués déminés dans les composites en utilisant la méthode de Rietveld

Échantillon	$a$ (nm)	$c$ (nm)	$D$ (nm)
Pani/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	0,58944	2,3231	294
Pani/BaAlFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	0,58917	2,3181	183
Pani/BaBiFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	0,58929	2,3185	229
Pani/BaCrFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	0,58824	2,3212	252
Pani/BaMnFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	0,58924	2,3193	215

## IV. 2. 2. Spectroscopie Infrarouge

Les spectres IRTF de la Polyaniline pure et des composites Pani/hexaferrites substitués sont représentés sur la figure IV. 31.

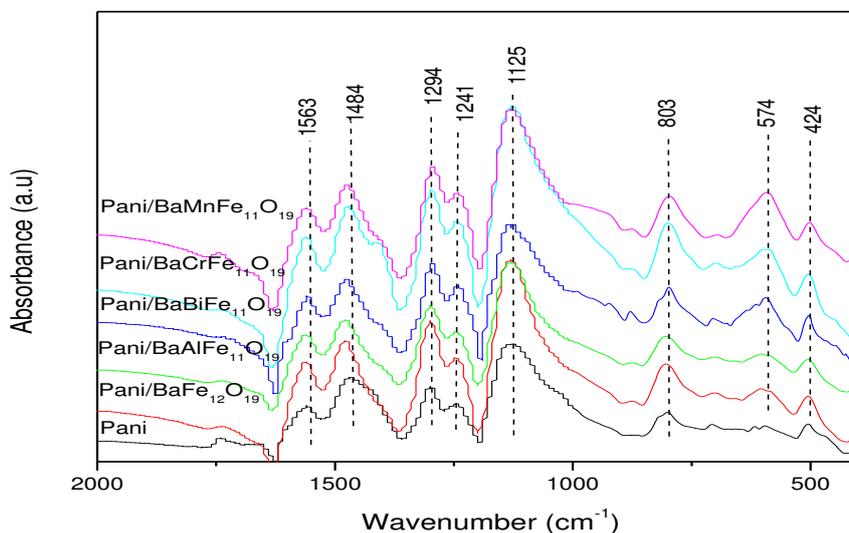


Figure IV. 32. Spectres d'absorption FTIR de la Pani et des composites Pani/ BaMeFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>

Nous remarquons que les pics caractéristiques de la Polyaniline sont bien présents indiquant la formation du sel d'éméraldine [80]. Les principaux pics d'absorption observés pour les composites sont décalés vers un nombre d'onde plus élevé par rapport à ceux de la Pani (Figure IV. 31) [81]. Les bandes d'absorption détectées et leurs attributions sont données dans le tableau IV. 16.

Tableau IV. 16. Attribution des bandes d'absorption en IR des composites Pani/BaMeFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>

Vibrational assignments	Pani	Pani/ BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	Pani/ BaAlFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	Pani/ BaBiFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	Pani/ BaCrFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	Pani/ BaMnFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub>
$\nu$ C=C (cm <sup>-1</sup> ) (quinoid rings)	1563	1567	1564	1562	1563	1565
$\nu$ C=C (cm <sup>-1</sup> ) (benzenoid rings)	1484	1488	1487	1485	1484	1485
$\nu$ C-N (cm <sup>-1</sup> )	1294	1297	1295	1296	1295	1297
$\nu$ N-H (cm <sup>-1</sup> )	1241	1243	1244	1241	1244	1247
$\nu$ N=Q=N mode (cm <sup>-1</sup> )	1125	1127	1129	1133	1132	1128
$\nu$ C-H out of plane (cm <sup>-1</sup> )	803	810	806	807	808	810
$\nu_2$ (cm <sup>-1</sup> )	—	594	597	593	596	593
$\nu_1$ (cm <sup>-1</sup> )	—	503	504	504	505	501

Les degrés d'oxydation (Q/B), calculés à partir du tableau [82], sont de 0,86 ; 0,78 ; 0,84 ; 0,83 ; 0,84 et 0,82 pour la Pani, Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, Pani/BaAlFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, Pani/BaBiFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, Pani/BaCrFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub> et Pani/BaMnFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub> respectivement. Nous remarquons que la Polyaniline vierge présente le taux d'oxydation le plus élevé. Ce dernier diminue légèrement avec l'addition du ferrite. Cette diminution peut être due à la liaison hydrogène entre les groupes amine dans la Pani et l'atome d'oxygène du métal-oxyde dans le ferrite [83,84].

Les spectres des composites indiquent aussi la présence des bandes caractéristiques des hexaferrites (Figure IV. 32 et Tableau IV. 16) [85]. Ces pics d'absorption se décalent vers le bleu par rapport aux hexaferrites substitués purs. Ce décalage est expliqué par le fait que l'aniline réagit l'APS à la surface des particules d'hexaferrite pour former les composites durant la réaction de polymérisation.

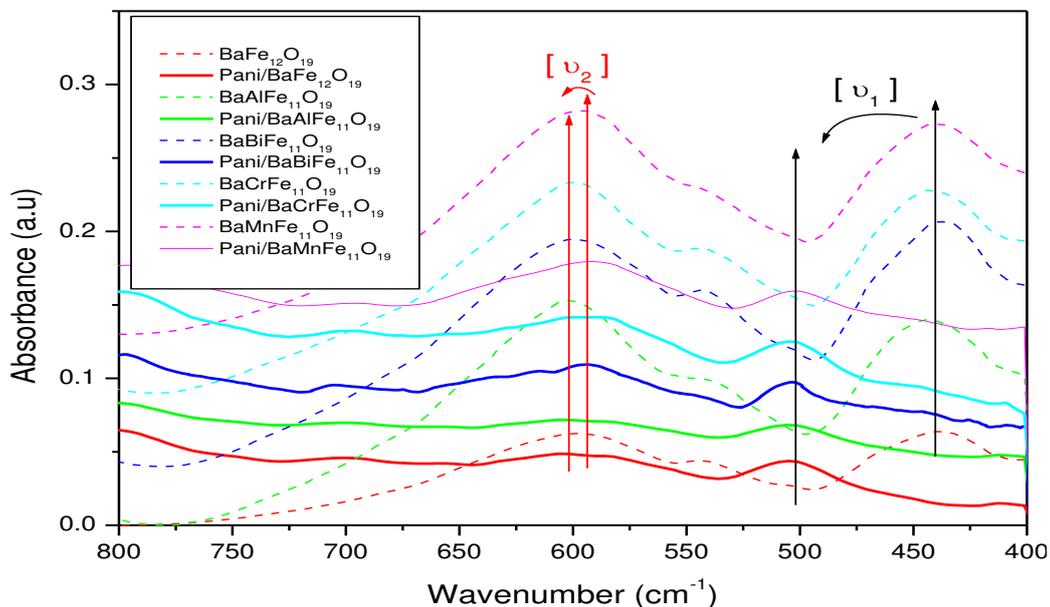


Figure IV. 33. Zoom dans les spectres FTIR de la région de vibration de la liaison Fe-O

### IV. 2. 3. Microscopie électronique à balayage

Les micrographies MEB de la Pani et des composites Pani/BaMeFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub> (Me = Al, Bi, Cr et Mn) sont présentées sur la figure IV. 33. La Polyaniline révèle la présence de particules en forme de tige ayant une taille moyenne de  $1 \pm 0,1 \mu\text{m}$  (Figure IV. 33 a). Ces particules ont tendance à former un réseau connecté qui favorise le transport des électrons [86]. Les différents clichés MEB des composites Pani/hexaferrites substitués montrent une structure chou-fleur, où les particules de ferrite sont encapsulées dans la matrice polymérique [87].

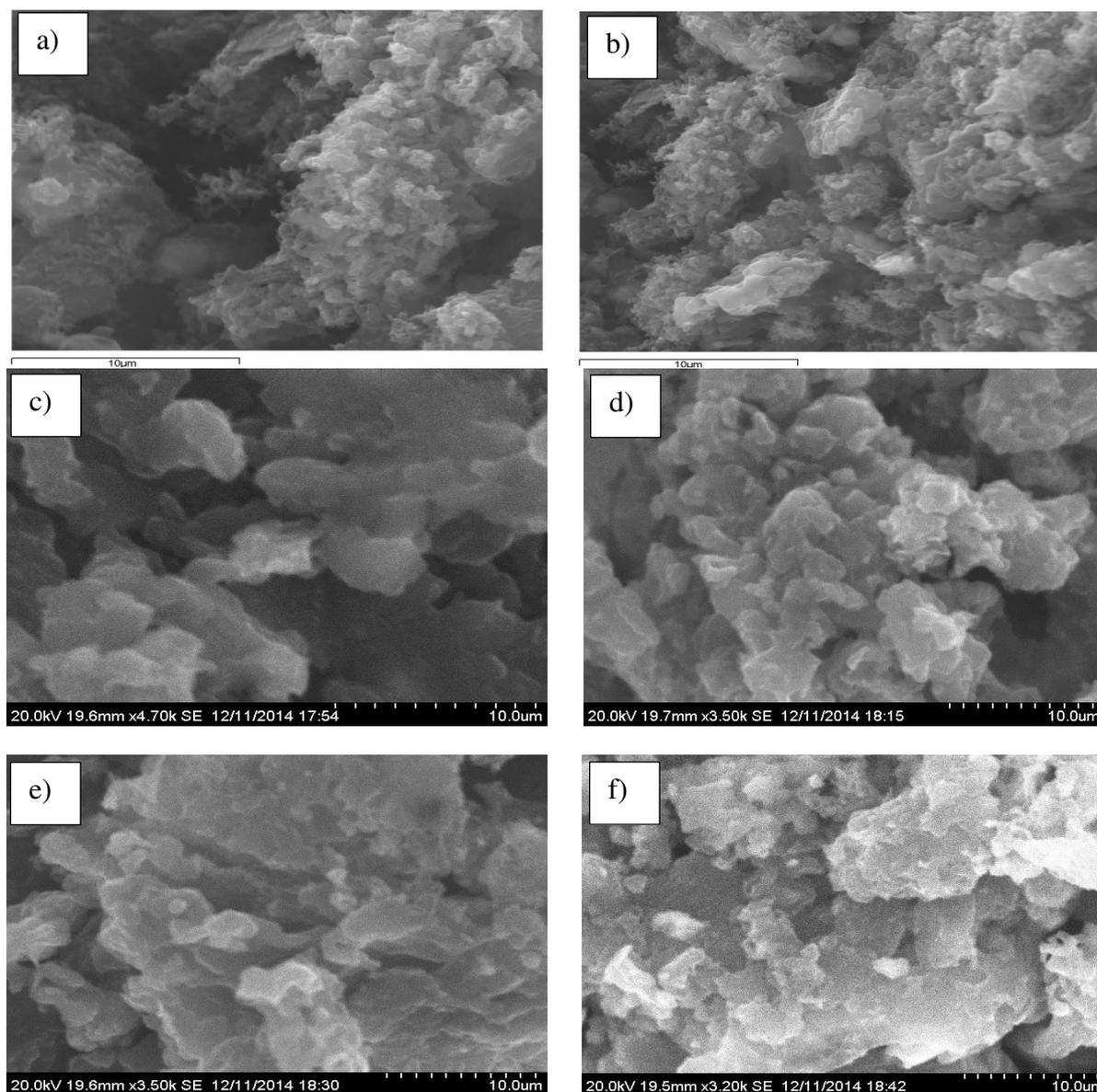


Figure IV. 34. Images MEB de (a) Pani, (b) Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, (c) Pani/BaAlFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, (d) Pani/BaBiFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, (e) Pani/BaCrFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub> et (f) Pani/BaMnFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>

### IV. 3. Propriétés thermiques

Tous les échantillons révèlent trois grandes pertes de masse en fonction de la température telle que reporté dans la figure IV. 34. Les pourcentages de pertes de masse pour chaque composé sont regroupés dans le tableau IV. 17.

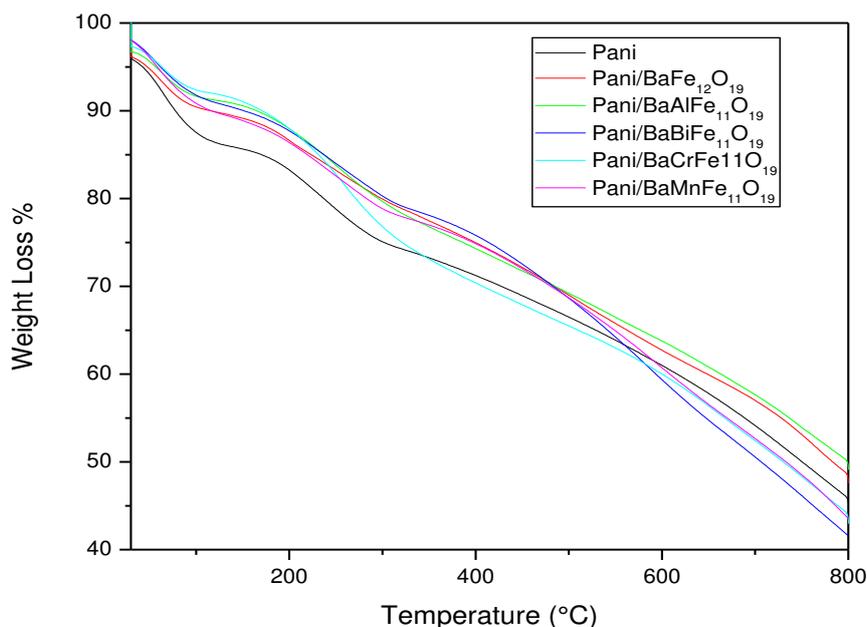


Figure IV. 35. Courbes TG de la Pani et des composites Pani/BaMeFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>

Nous remarquons que les composites Pani/BaMeFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub> présentent une amélioration du comportement thermique par rapport à celui de la Pani vierge. Cette amélioration est due à la présence des interactions ioniques de BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> avec le groupe amine de l'aniline qui limitent la liberté des chaînes du polymère en améliorant la dégradation thermique de celui-ci [88,89]. D'ailleurs, les composites formés en présence des hexaferrites substitués par des petits cations: Al<sup>3+</sup> (rayon ionique = 57 pm) et Cr<sup>3+</sup> (rayon ionique = 64 pm) ont une thermostabilité plus élevée par rapport au Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> où Fe<sup>3+</sup> ayant un rayon de 67 pm (Tableau IV. 18).

Tableau IV. 17. Rayons ioniques et masse molaire de différents cations utilisés pour substituer le fer dans l'hexaferrite de baryum

Ion	Rayon ionique (pm)	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )
Fe <sup>3+</sup>	67	55,8
Al <sup>3+</sup>	57	27,3
Bi <sup>3+</sup>	96	209,0
Cr <sup>3+</sup>	64	52,0
Mn <sup>3+</sup>	70	54,9

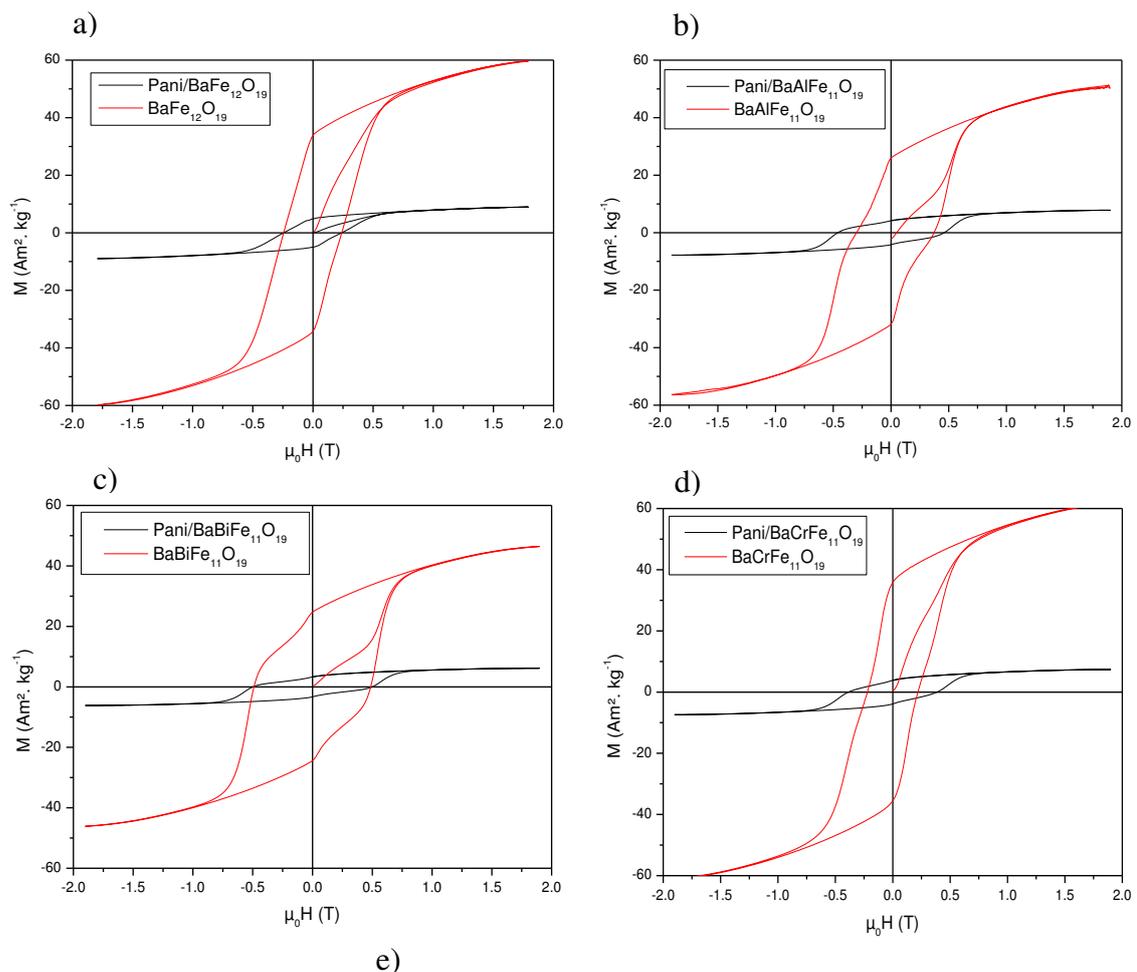
Dans le cas où le fer est substitué avec des cations dont le rayon ionique est plus grand : Mn<sup>3+</sup> et Bi<sup>3+</sup>, une diminution progressive de la thermostabilité est observée par rapport à ceux de BaAlFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub> et BaCrFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub> (Tableau IV. 18). Ceci peut être associé aux interactions entre les particules de ferrite et la matrice polymérique, qui sont fortement influencées par les paramètres de maille du ferrite [76].

Tableau IV. 18. Pourcentage de perte de masse des composites Pani/BaMeFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub> préparés

Échantillon	1 <sup>ère</sup> perte de masse	2 <sup>ème</sup> perte de masse	3 <sup>ème</sup> perte de masse
	(%)	(%)	(%)
Pani	9,2	11	31
Pani/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	5,5	10	37
Pani/BaAlFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	5,3	13	40
Pani/BaBiFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	6,2	11	38
Pani/BaCrFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	5,2	15	35
Pani/BaMnFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	7,1	12	36

#### IV. 4. Propriétés magnétiques statiques

Les cycles d'hystérésis des composites Pani/BaMeFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub> (Me = Al, Bi, Cr et Mn) sont représentés sur la figure IV. 35.



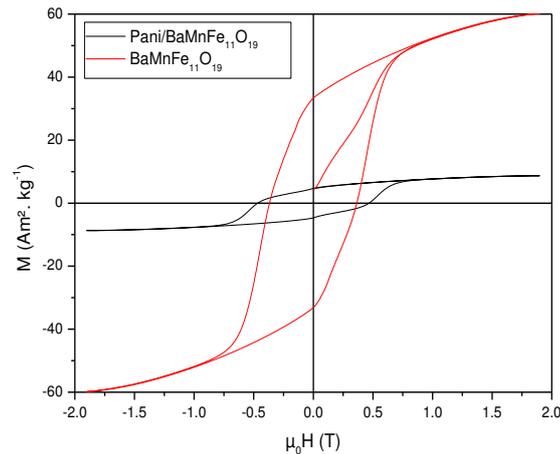


Figure IV. 36. Cycles d'hystérésis des composites Pani/BaMeFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>

Un comportement ferrimagnétique est observé pour les composites Pani/Ba<sub>Me</sub>Fe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>. Le tableau IV. 19 résume les valeurs de  $M_s$ ,  $M_r$  et  $H_c$ . Ces valeurs ont été utilisées pour calculer la fraction massique réelle  $w_{rHF}$ , la fraction volumique  $\phi_{HF}$  et le taux de charges en ferrite dans les composites à l'aide des équations (IV. 8), (IV. 18) et (IV. 19). Ainsi, la fraction massique réelle de l'hexaferrite dans les composites est d'environ  $14 \pm 1 \%$  proche de celle théorique (16,4 %) avec taux de charges entre 80 et 90 %. Ces résultats sont expliqués par une faible perte des particules de ferrite lors de la formation des composites dans un milieu sans solvant [90].

Nous observons aussi une légère augmentation des valeurs de  $H_c$  par rapport aux hexaferrites substitués. Cette augmentation est due à la présence de la Polyaniline qui empêche le déplacement des parois de domaines. En fait, un effet d'interface entre les particules de ferrite et la surface de la Pani peut exercer une résistance à l'alignement des moments magnétiques sous le champ magnétique extérieur appliqué [91].

Tableau IV. 19. Pourcentage de perte de masse des composites Pani/BaMeFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub> préparés

Échantillon	$\mu_0 H_c$ (T)	$M_r$ (Am <sup>2</sup> .kg <sup>-1</sup> )	$M_s$ at 1,8T (Am <sup>2</sup> .kg <sup>-1</sup> )	Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	$w_{tHF}$	$w_{rHF}$	Taux de charges (%)
BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	0,241	33,95	61,84	5,286	----	----	----
Pani/BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	0,243	6,25	8,76	----	0,164	0,146	86
BaAlFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	0,329	30,05	52,86	5,150	----	----	----
Pani/BaAlFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	0,420	4,17	7,82	----	0,164	0,147	90
BaBiFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	0,481	25,43	47,72	6,063	----	----	----
Pani/BaBiFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	0,488	3,31	6,46	----	0,164	0,136	83
BaCrFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	0,345	29,22	55,61	5,278	----	----	----
Pani/BaCrFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	0,365	3,87	7,39	----	0,164	0,138	81
BaMnFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	0,431	28,45	51,68	5,295	----	----	----
Pani/BaMnFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	0,456	4,67	8,32	----	0,164	0,157	98

#### IV. 5. Conductivité électrique

Les valeurs de la conductivité  $\sigma_{dc}$  du Pani, Pani/BaAlFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, Pani/BaBiFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, Pani/BaCrFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, Pani/BaMnFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, sont regroupées dans le tableau IV. 20.

Tableau IV. 20. Conductivité électrique  $\sigma_{dc}$  des composites Pani/BaMeFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub> mesurée à la température ambiante

Échantillon	$\sigma_{dc}$ (S. cm <sup>-1</sup> )
Pani	1,9 10 <sup>-3</sup>
Pani/BaAlFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	8,1 10 <sup>-4</sup>
Pani/BaBiFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	6,210 <sup>-4</sup>
Pani/BaCrFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	7,510 <sup>-4</sup>
Pani/BaMnFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	6,510 <sup>-4</sup>

Nous observons une diminution la conductivité de la polyaniline en présence des différents hexaferrites substitués. En effet, ces derniers bloquent le déplacement des charges le long de la chaîne polymérique. Nous constatons aussi que les composites formés en présence des hexaferrites substitués par des petits cations: Al<sup>3+</sup> (rayon ionique = 57 pm) et Cr<sup>3+</sup> (rayon ionique = 64 pm) ont une conductivité plus élevée par rapport à ceux substitués avec des cations ayant un rayon ionique est plus grand: Mn<sup>3+</sup> (rayon ionique = 70 pm) et Bi<sup>3+</sup> (rayon ionique = 96 pm). Ceci est associé aux interactions entre les particules de ferrite et la matrice polymérique, qui sont fortement influencées par les paramètres de maille du ferrite [76].

### V. Conclusion

L'étude des paramètres influençant la mise en œuvre des poudres des composites Polyaniline/hexaferrite de baryum a montré que :

- les composites obtenus par voie solide (SBP) présentent de meilleures propriétés structurales, physiques et magnétiques par rapport à la polymérisation oxydative en solution aqueuse (ABP). Les analyses par DRX, FTIR et MEB montrent une plus forte interaction entre hexaferrite et Pani pour ces échantillons avec une stabilité thermique améliorée. Par ailleurs, la polymérisation par voie solide présente les meilleures valeurs de la fraction volumique et du taux de charge. En fait, pour la polymérisation en solution, les particules de ferrite sont dissoutes par attaque acide. Donc, la voie solide se trouve être la plus économique facile, respectueuse de l'environnement et elle est adaptées à la production de masse des composites Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>.
- le dopage de la Polyaniline par différents acides : acide chlorhydrique (HCl), l'acide camphre sulfonique (CSA), l'acide naphthalène sulfonique (NSA) et l'acide paratoluène sulfonique (TSA) induit un changement structural (cristallinité) et morphologique, accompagné d'une modification de la conductivité. Les composites dopés par l'acide camphre sulfonique présentent une plus grande cristallinité ainsi qu'une conductivité plus élevée que celles des composites obtenus en présence des autres acides. La variation des propriétés physico-chimiques de ces poudres dépend de la nature du dopant en particulier la masse molaire des contre ions dopants. Lors de l'insertion de ces anions entre les chaînes polymériques, les plus lourds augmentent la rigidité de la chaîne polymérique, favorisant ainsi la cristallinité du polymère. D'un autre côté, les propriétés magnétiques se trouvent dépendantes de la fraction volumique en ferrite quelle que soit la nature de dopant.
- Les propriétés physico-chimiques des composites Pani/hexaferrite sont fortement influencées par la nature de l'ion de substitution du fer dans l'hexaferrite de baryum. En effet, les analyses par DRX et IRFT confirment que les ions Al<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> et Mn<sup>3+</sup> sont ordonnées à l'intérieur de la structure cristalline en gardant la phase hexagonale du ferrite dans le composite, révélant ainsi l'existence d'interactions entre la matrice polymérique et les particules magnétiques. La stabilité thermique des composites Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> est améliorée lorsque Fe<sup>3+</sup> est substitué par des ions ayant des petits rayons ioniques (Al<sup>3+</sup> et Cr<sup>3+</sup>) par rapport à ceux ayant des grands rayons

(Bi<sup>3+</sup> et Mn<sup>3+</sup>). Les propriétés magnétiques résultantes dépendent de la distribution de l'ion de substitution dans les sites tétraédriques ou octaédriques dans la maille cristalline et des interactions avec la Polyaniline.

### Références Bibliographiques

- [1] T. Ben Ghzaïel, W. Dhaoui, A. Pasko, F. Mazaleyrat, *Mater. Chem. Phys.* 179 (2016) p 42
- [2] J. Stejskal et R. G. Gilbert, *Pure Appl. Chem.* 74 (2002) p 857
- [3] F. Cataldo, P. Maltese, *Polym Adv Technol* 12 (2001) p 293
- [4] M. Alkan , G. Tekin, H. Namli, *Microporous. Mesoporous. Mater.* 84 (2005) p 75
- [5] J. Pouget, M. Jozefowicz, A. Epstein, X. Tang et A. MacDiarmid, *Macromolecules* 24 (1991) p 779
- [6] G. Qiu, Q. Wang, M. Nie, *J. Appl. Polym. Sci.* 102 (2006) p 2107
- [7] H. Yan, N. Tohima, *Synth. Met.* 69 (1995) p 151
- [8] E.T.Kang, K.G.Neoh, T.C.Tan, S.H.Khor, *Macromolecules* 23 (1990) p 18
- [9] M. Trchova, J. Stejskal, J. Prokes, *Synt. Met.* 101 (1990) p 840
- [10] E.T. Kang, K.G. Neoh, T. C. Tan, S. H. Khor, *Macromolecules* 23 (1990) p 2918
- [11] J. Stejskal , I.Sapurima , J.Prokes , J.Zemek , *Synth. Met.* 105 (1999) p 195
- [12] M.I. Boyer, S. Quillard, E. Rebourt, G. Louarn, J.P. Buisson, Monkman, S. Lefrant, J. *Phys. Chem. B* 102 (1998) p 7382
- [13] T. Tzu-Hao, W. Kuo-Hui, *J. Magn. Magn. Mater.* 322 (2010) p 2160
- [14] H.F. Yu, H.Y. Lin, *J. Magn. Magn. Mater.* 283 (2004) p 190
- [15] D. Mishraa, S. Ananda, R.K. Pandab, R.P. Dasa, *Mater. Chem. Phys.* 86 (2004) p 132
- [16] L. Li, H. Liu, Y. Wang, J. Jiang, F. Xu, *J. Colloid. Interface. Scien.* 321 (2008) p 265
- [17] H. S. O. Chan, L. M. Gan. T. S. A. Hor, S. H. Seow, L. H. Zang, *Thermochim. Acta* 225 (1993) p 75
- [18] M.K. Traore, W. T. K. Stevenson, B. J. McCormick, R. C. Dorey, S. Wen, D. Meyers, *Synth. Met.* 40 (1991) p 137
- [19] B. Shirk, W. Buessem, *J. Appl. Phys.* 40 (1969) p 1294
- [20] X. Liu, J. Wang, L.M. Gan, S.C. Ng, *J. Magn. Magn. Mater.* 195 (1999) p 452
- [21] J. Jiang, L.C. Li, F. Xu, *Mater. Sci. Eng. A* 456 (2007) p 300
- [22] Z. Guo, K. Shin, A.B. Karki, P. Young, R.B. Kaner, H.T. Hahn, *J. Nanopart. Res.* 11 (2009) p 1441
- [23] A. Eftekhari, *Nanostructured conductive polymers*, first ed., Wiley, (2010)
- [24] J. Smit, H. P.J. Wijn, *Ferrites: physical properties of ferromagnetic oxides in relation to their technical applications*, first ed., Philips Technical Library, the Netherlands (1959)

- [25] J. De Silvestro, W. Scheifele, *J. Mater. Chem.* 3 (1993) p 263
- [26] H. Wang, R. Wang, L. Wang, X. Tian, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 384 (2011) p 624
- [27] X.S. Du, C.F. Zjou, Y.W. Mai, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) p 19836
- [28] X. Obradors, A. Collomb, M. Pernet, D. Samaras, J.C. Joubert, *J. Solid. State Chem.* 56 (1985) p 171
- [29] F. Sauzedde, A. Elaïssari, C. Pichot, *Colloid Polym. Sci.* 277 (1999) p 846
- [30] J. Smit, H.P.J. Wijn, *Ferrites: Physical Properties of Ferromagnetic Oxides in Relation to Their Technical Applications*, first ed., Philips Technical Library, The Netherlands, (1959)
- [31] A. Wolter, P. Rannou, J.P. Travers, *Phys. Rev. B* 58 (1998) p 7637
- [32] K. Singha, A. Ohlana, R.K. Kotnala, A.K. Bakhshi, S.K. Dhawana, *Mater. Chem. Phys.* 112 (2008) p 651
- [33] J. Stejskal, I. Sapurima, J. Prokes, J. Zemek, *Synth. Met.* 105 (1999) p 195
- [34] E.N. Konyushenko, J. Stejskal, I. Sedenkova, I. Sapurina, M. Cieslar, J. Prokes, *Polym. Int.* 55 (2006) p 31
- [35] U.S. Sajeev, C.J. Mathai, S. Saravanan, R.R. Ashokan, S. Venkatachalam, M.R. Anantharaman, *Bull. Mater. Sci.* 29 (2006) p 159
- [36] V.M. Mzenda, S.A. Goodman, F.D. Auret, L.C. Prinsloo, *Synth. Met.* 127 (2002) p 279
- [37] N. Gospodinova, L. Trlemezyan, *Prog. Polym. Sci.* 23 (1998) p 1443
- [38] W. Shao, R. Jamal, F. Xu, A. Ubul, T. Abdiryim, *Materials* 5 (2012) p 1811
- [39] J. Huang, J.A. Moore, J.H. Acquaye, R.B. Kaner, *Macromolecules* 38 (2005) p 317
- [40] M. Angelopoulou, G.E. Asturias, S.P. Ermer, A. Ray, E.M. Scherr, A. G. Macdiarmid, M. Akhtar, Z. Kiss, A. J. Epstein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. nonlinear opt.* 160 (1988) p 151
- [41] A. Garcia-Cerda, S.M. Montemayor, *J. Magn. Mater.* 294 (2005) p 43
- [42] Y. Ahn, E.J. Choi, E.H. Kim, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 5 (2003) p 477
- [43] I. Sapurina, A. Riede, J. Stejskal, *Synth. Met.* 123 (2001) p 503
- [44] W. Wang, S.P. Gumfekar, Q. Jiao, B. Zhao, *J. Mater. Chem. C* 1 (2013) p 2851
- [45] S. Bhadra, N.H. Kim, K.Y. Rhee, J.H. Lee, *Polym. Int.* 58 (2009) p 1173
- [46] Y. Arai, *Chemistry of Powder Production*, first ed., Springer, Netherlands, (1996)
- [47] E.N. Konyushenko, J. Stejskal, M. Trchova, J. Hradil, J. Kovarova, J. Prokes, M. Cieslar, J.Y. Hwang, K.H. Chen, I. Sapurina, *Polymer* 47 (2006) p 5715

- [48] W. Dhaoui, S. Hbaieb, H. Zarrouk, A.B. Mohamed, *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 11 (2006) p 239
- [49] X. Li, W. Chen, C. Bain, J. He, N. Xu, G. Xue, *Appl. Surf. Sci.* 217 (2003) p 16
- [50] W. Wang, S.P. Gumfekar, Q. Jiao, B. Zhao, *J. Mater. Chem. C* 1 (2013) p 2851
- [51] S. Bhadra, D. Khastgir, *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) p 1094
- [52] B. D. Cullity, C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, second ed., Wiley-IEEE Press, (2008)
- [53] P. Chitra, A. Muthusamy, R. Jayaprakash, E.R. Kumar, *J. Magn. Magn. Mater.* 366 (2014) p 55
- [54] V. Babayan, N.E. Kazantseva, I. Sapurina, R. Moucka, J. Vilcakova, J. Stejskal, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) p 7707
- [55] Z. Guo, K. Shin, A.B. Karki, D.P. Young, R.B. Kaner, H.T. Hahn, *J. Nanopart. Res.* 11 (2009) p 1441
- [56] A. Eftekhari, *Nanostructured Conductive Polymers*, first ed., Wiley, (2010)
- [57] F. Sauzedde, A. Elaïssari, C. Pichot, *Colloid Polym. Sci.* 277 (1999) p 846
- [58] J. Smit, H.P.J. Wijn, *Ferrites: Physical Properties of Ferromagnetic Oxides in Relation to Their Technical Applications*, first ed., Philips Technical Library, The Netherlands, (1959)
- [59] S.E. Jacobo, C. Domingo-Pascual, R. Rodriguez-Clemente, M.A. Blesa, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) p 1025
- [60] V. Babayan, N.E. Kazantseva, I. Sapurina, R. Moucka, J. Vilcakova, J. Stejskal, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) p 7707
- [61] A.J. Epstein, J.M. Ginder, F. Zuo, R.W. Bigelow, H.S. Woo, D.B. Tanner, A.F. Richter, W.S. Huang, A.G. Macdiarmid, *Synth. Met.* 18 (1987) p 303
- [62] N. Munshi, T.K. De, A. Maitra, *J. Colloid. Interface. Sci.* 190 (1997) p 387
- [63] V.N. Prigodin, A.J. Epstein, *Quantum hopping in metallic polymers*, *Physica B* 38 (2003) p 310
- [64] Y. M. Huang, F.F. Zhou, Z. She, C. Pan, *Key. Eng. Mater.* 428 (2010) p 497
- [65] J.P. Pouget, M.E. Jozefwicz, A.J. Epstein, X. Tang, A.G. MacDiarmid, *Macromolecules* 24 (1991) p 779
- [66] W. Luzny, M. Hasik, *Sol. Stat. Commun.* 99 (1996) p 685
- [67] R. S. Biscaro, M. C. Rezende and R. Faez, *Polym. Adv. Technol.* 20 (2009) p 28

- [68] Y. Oh Min, A. G. MacDiarmid, J. Tsukamoto, T. Ishiguro, A.J. Epstein, *Synth Met* 65 (1994) p 131
- [69] Y. B. Moon, Y. Cao, P. Smith, A. Heeger, *J. Polym. Commun.* 30 (1989) p 196
- [70] J.P. Pouget, C.H. Hsu, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Synth. Met.* 69 (1995) p 119
- [71] R. Murugesan, E. Subramanian, *Mater Chem Phys* 85 (2004) p 184
- [72] R.A. Vera, B.H. Romero, Y.E. Ahumada, *J. Chil. Chem. Soc.*, 48 (2003) p 1
- [73] M. Nagaraja, J. Pattar, N. Shashank, J. Manjanna, Y. Kamada, K. Rajanna, H.M. Mahesh, *Synth. Met.* 159 (2009) p 718
- [74] J.S. Wang, J.X. Wang, Z. Yang, Z. Wang, F.B. Zhang, S.C. Wang, *React. Funct. Polym.* 68 (2008) p 1435
- [75] N.A. Spaldin, *Magnetic Materials Fundamentals and Applications*, 2nd ed., University Press, Cambridge, (2010)
- [76] T. Ben Ghzaïel, W. Dhaoui, F. Schoenstein, P. Talbot, F. Mazaleyrat, *J. Alloy. Comppd.* (2016)
- [77] M.E. Jozefowicz, R. Laversanne, H.S. Javadi, A.J. Epstein, J. P. Pouget, X. Tang, A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev B* 39 (1989) p 12958
- [78] M. Rosler, P. Girmert, E. Sinn, *Z. Phys. D Atom. Mol. CL* 19 (1991) p 279
- [79] J. Stejskal, I. Sapurima, J. Prokes, J. Zemek, *Synth. Met.* 105 (1999) p 195
- [80] N. Gospodinova, L. Trlemezyan, *Prog. Polym. Sci.* 23 (1998) p 1443
- [81] W. Shao, R. Jamal, F. Xu, A. Ubul, T. Abdiryim, *Materials* 5 (2012) p 1811
- [82] W. Wang, S.P. Gumfekar, Q. Jiao, B. Zhao, *J. Mater. Chem. C* 1 (2013) p 2851
- [83] F.M.M. Pereira, C.A.R Junior, M.R.P. Santos, R.S.T.M. Sohn, F.N.A. Freire, J.M. Sasaki, J.A.C. De Paiva, A.S.B. Sombra, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 19 (2008) p 627
- [84] Z. Mosleh, P. Kamelin, M. Ranjbar, H. Salamati, *Ceram. Int.* 40 (2014) p 7279
- [85] A. Wolter, P. Rannou, J.P. Travers, *Phys. Rev. B* 58 (1998) p 7637
- [86] J. Stejskal, I. Sapurima, J. Prokes, J. Zemek, *Synth. Met.* 105 (1999) p 195
- [87] W. Dhaoui, S. Hbaïeb, H. Zarrouk, A.B. Mohamed, *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 11 (2006) p 239
- [88] S. Bhadra, D. Khastgir, *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) p 1094
- [89] B. D. Cullity, C. D. Graham, *Introduction to magnetic materials*, second ed., Wiley-IEEE Press, (2008)
- [90] M. Asghari, A. Ghasemi, E. Paimozd, A. Morisako, *Mater. Chem. Phys.* 143 (2013) p 161

## **Chapitre 5**

**Évaluation des performances d'absorption des ondes électromagnétiques en hyperfréquences (1 GHz – 18 GHz) des composites Pani/hexaferrites de baryum**

Dans ce chapitre, nous allons aborder l'étude de l'évaluation des performances d'absorption des ondes électromagnétiques des composites Polyaniline/hexaferrites de baryum.

En premier lieu, nous allons exposer les approches théoriques qui seront appliquées pour calculer la permittivité électrique et la perméabilité magnétique suite aux essais réalisés par les mesures en réflexion/transmission en ligne coaxiale dans une large gamme de fréquences (1 GHz - 18 GHz). Les échantillons qui ont servi à cette campagne d'essai ont été usinés sous forme de tores adaptés à la cellule de mesure. En second lieu, le coefficient de réflexion RL est déterminé grâce à un programme de calcul que nous avons développé à partir des coefficients de transmission  $S_{21}$  et de réflexion  $S_{11}$  mesurés.

Suite à ces résultats, nous allons discuter comme dans le chapitre 4 les effets du taux de charges, du procédé de synthèse, de la nature de l'acide dopant de la Polyaniline et de la substitution de fer ( $Fe^{3+}$ ) dans  $BaFe_{12}O_{19}$  par des ions trivalents ( $Al^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  et  $Mn^{3+}$ ) sur le coefficient de perte par réflexion RL, ce qui permet d'évaluer les performances électromagnétiques de ces composites.

## I. Approche théorique

Nous présentons ici la méthode de mesure en réflexion/transmission proposée par Weir [1], Nicolson et Ross [2] et Baker-Jarvis et al. [3] pour calculer la permittivité complexe  $\epsilon^* = \epsilon' - j \epsilon''$  et la perméabilité complexe  $\mu^* = \mu' - j \mu''$  d'échantillons de matériaux composites insérés dans une ligne coaxiale à partir de la mesure du paramètre de transmission  $S_{21}$  et du paramètre de réflexion  $S_{11}$  dans la ligne coaxiale (Figure V. 1).

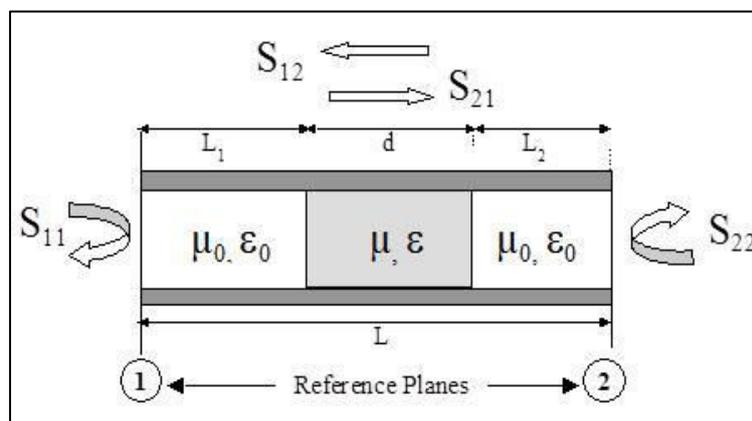


Figure V. 1. Schéma de principe de la mesure des paramètres S en ligne coaxiale

## Chapitre 5 : Évaluation des performances d'absorption des ondes électromagnétiques en hyperfréquences (1 GHz – 18 GHz) des composites Pani/hexaferrites de baryum

L'analyse électromagnétique de la propagation de l'onde dans la ligne, nous permet d'exprimer les paramètres  $S_{21}$  et  $S_{11}$  par les relations (V. 1) et (V. 2).

$$S_{21}(\omega) = \frac{(1 - \Gamma^2) T^2}{1 - \Gamma^2 T^2} \quad (\text{V. 1})$$

$$S_{11}(\omega) = \frac{(1 - T^2) \Gamma^2}{1 - \Gamma^2 T^2} \quad (\text{V. 2})$$

où  $\Gamma$  est le coefficient de réflexion à l'interface entre l'air et le matériau dans la ligne de transmission lorsque la longueur du matériau est infini, et  $T$  désigne le coefficient de transmission dans le matériau de longueur finie.

Les valeurs de  $\Gamma$  et  $T$  sont alors obtenues en dérivant les équations (V. 1) et (V. 2).

Ces valeurs sont utilisées pour calculer  $\mu^*$  et  $\varepsilon^*$  selon les expressions (V. 3) et (V. 4).

$$\mu^* = \mu' - j\mu'' = \frac{(1 + \Gamma) j \ln(T) c}{(1 - \Gamma) 2 \pi d f} \quad (\text{V. 3})$$

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \frac{\left(\frac{j \ln(T) c}{2 \pi d f}\right)}{\mu^*} \quad (\text{V. 4})$$

où  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide,  $d$  est l'épaisseur de l'échantillon et  $f$  est la fréquence de l'onde ( $f = \omega/2\pi$ ).

Par ailleurs, nous avons déterminé le coefficient de réflexion ou « Reflexion Loss » RL en fonction des impédances caractéristiques du milieu à tester suivant l'expression (V.5) [1].

$$RL (dB) = 20 \log \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad (\text{V. 5})$$

où  $Z_{in}$  est l'impédance d'entrée au niveau de l'interface des matériaux et de l'espace libre, exprimée par (V. 6).

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu^*}{\varepsilon^*}} \tanh \left[ j \frac{2 \pi f d}{c} \sqrt{\mu^* \varepsilon^*} \right] \quad (\text{V. 6})$$

et  $Z_0$  est l'impédance caractéristique de l'espace libre, exprimée par (V. 7).

$$Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} \quad (\text{V. 7})$$

Ces équations établies par Weir ne s'appliquent directement que dans le cas où les plans de références sont en contact direct avec l'échantillon (Figure V. 1).

Dans notre cas les plans de références ne coïncident pas avec les faces de l'échantillon car la cellule de mesure possède une longueur supérieure à celle de l'échantillon. Il faut donc tenir compte de  $Z_{in}$ .

## **II. Mesure en ligne coaxiale**

La ligne coaxiale est aujourd'hui l'un des dispositifs de mesure le plus utilisé pour la caractérisation électromagnétique large bande des matériaux solides isotropes.

La cellule de mesure est en cuivre doré dont les dimensions géométriques sont calculées pour avoir une impédance caractéristique  $Z_c$  de 50 Ohm. Les transitions sont assurées par des connecteurs du type standard APC7 mm. L'échantillon à caractériser est usiné sous forme de tore (ou sous forme rectangulaire pour des mesures en guides d'onde rectangulaires) afin que les dimensions géométriques correspondent bien à celles de la ligne coaxiale (ou du guide d'onde) utilisée pour éviter la présence de lames d'air entre l'échantillon et les parois de la ligne.

La géométrie de la cellule coaxiale, contenant l'échantillon à tester, est illustrée sur la figure V. 2.

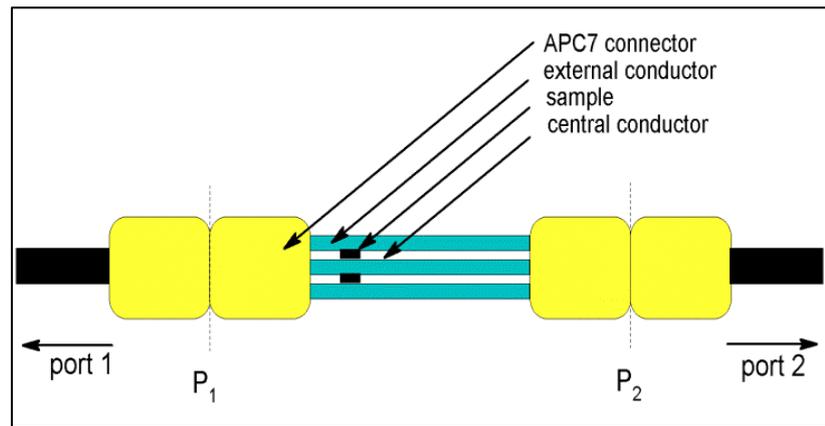


Figure V. 2. Schéma de la ligne coaxiale montrant ces différents éléments.

La mesure en ligne coaxiale utilise le mode de propagation fondamental TEM dont la fréquence de coupure  $F_c$  dépend des dimensions géométriques ( $a$  et  $b$ ) de la cellule et du milieu traversé ( $\epsilon$  et  $\mu$ ). Cette fréquence est exprimée par la relation (V. 8).

$$F_c = \frac{c}{\sqrt{\epsilon \mu}} \frac{1}{\pi (a + b)} \quad (\text{V. 8})$$

La fréquence de coupure est égale à 19,1 GHz pour la cellule APC 7mm à vide.

Cette fréquence est diminuée par l'insertion du matériau à caractériser. D'ailleurs, les composites que nous étudions, ont des perméabilités et des permittivités relativement faibles ce qui permet une caractérisation dans un domaine de fréquences ne dépassant pas 18 GHz.

Avant de procéder aux mesures, un étalonnage est effectué selon la méthode Short-Open-Load and Thru (SOLT) pour corriger les erreurs de mesures dans la bande de fréquences de travail.

Une automatisation du banc de mesures associant l'analyseur de réseau vectoriel Agilent et la ligne coaxiale utilisée permet l'acquisition des mesures des paramètres S. Un programme de dépouillement assurant le traitement des données permet de déterminer les valeurs de permittivité et de perméabilité complexes des échantillons de matériaux à étudier. Des mesures effectuées sur des matériaux de référence avec des propriétés électromagnétiques connues tels que le PTFE ou le Polyéthylène montre que l'erreur de mesure est inférieure à 5%.

### **III. Résultats et discussions**

#### **III. 1. Fabrication des tores**

Les mesures électromagnétiques ont été réalisées sur des tores fabriqués à partir des poudres des composites Pani/hexaferrite de baryum. Pour cela, nous avons défini la géométrie de ces tores en fonction de la géométrie de la cellule de mesure. Nous avons ensuite usiné à l'atelier mécanique du SATIE un moule cylindrique en acier creux pour la préparation de ces tores (Figure V. 3).



Figure V. 3. Moule utilisé pour la réalisation des tores

Le tore fabriqué ressemble à un anneau assez épais caractérisé par un diamètre intérieur  $d$  : 3,04 mm, un diamètre extérieur  $D$  : 7 mm et une hauteur  $h$ . Sa section est un rectangle aux angles arrondis (Figure V. 4). L'échantillon est moulé sous pression (750 Kg) à partir de poudre de composite (Figure V. 5).

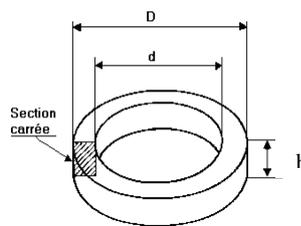


Figure V. 4. Représentation schématique d'un tore avec une section carrée



Figure V. 5. Le tore obtenu après sa fabrication

## Chapitre 5 : Évaluation des performances d'absorption des ondes électromagnétiques en hyperfréquences (1 GHz – 18 GHz) des composites Pani/hexaferrites de baryum

Généralement, les tores sont fragiles. Si une pression non homogène est appliquée pendant un certain temps, ils peuvent se briser. Pour vérifier l'absence de fissures ou de fentes d'air, des observations sous microscope optique à fort grossissement sont très souvent réalisées (Figure V. 6)

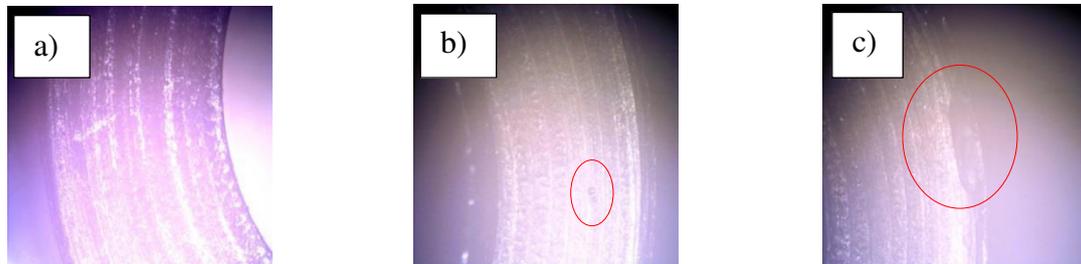
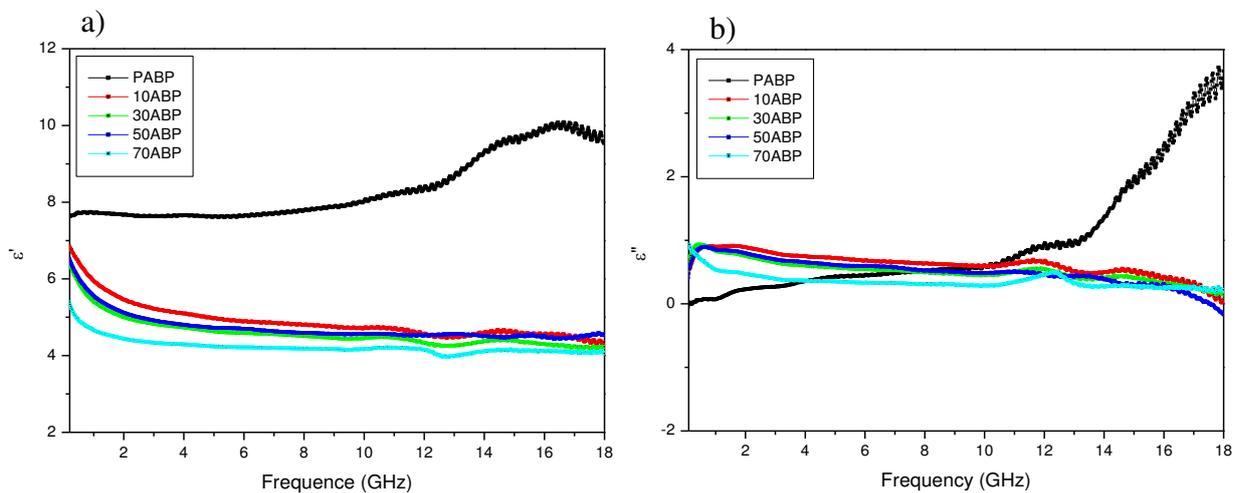


Figure V. 6. Photos par microscopie d'un tore de composite Polyaniline/hexaferrite :  
a) tore intact, b) présence de fentes d'air et c) présence de fissures

### III. 2. Effet de la méthode de synthèse

#### III. 2. 1. Mesure de la permittivité complexe

La figure V. 7 montre l'évolution de la partie réelle  $\epsilon'$  et de la partie imaginaire  $\epsilon''$  de la permittivité complexe des composites Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> élaborés par les différents procédés de synthèse, déjà discutés dans le chapitre 4, en fonction de la fréquence.



## Chapitre 5 : Évaluation des performances d'absorption des ondes électromagnétiques en hyperfréquences (1 GHz – 18 GHz) des composites Pani/hexaferrites de baryum

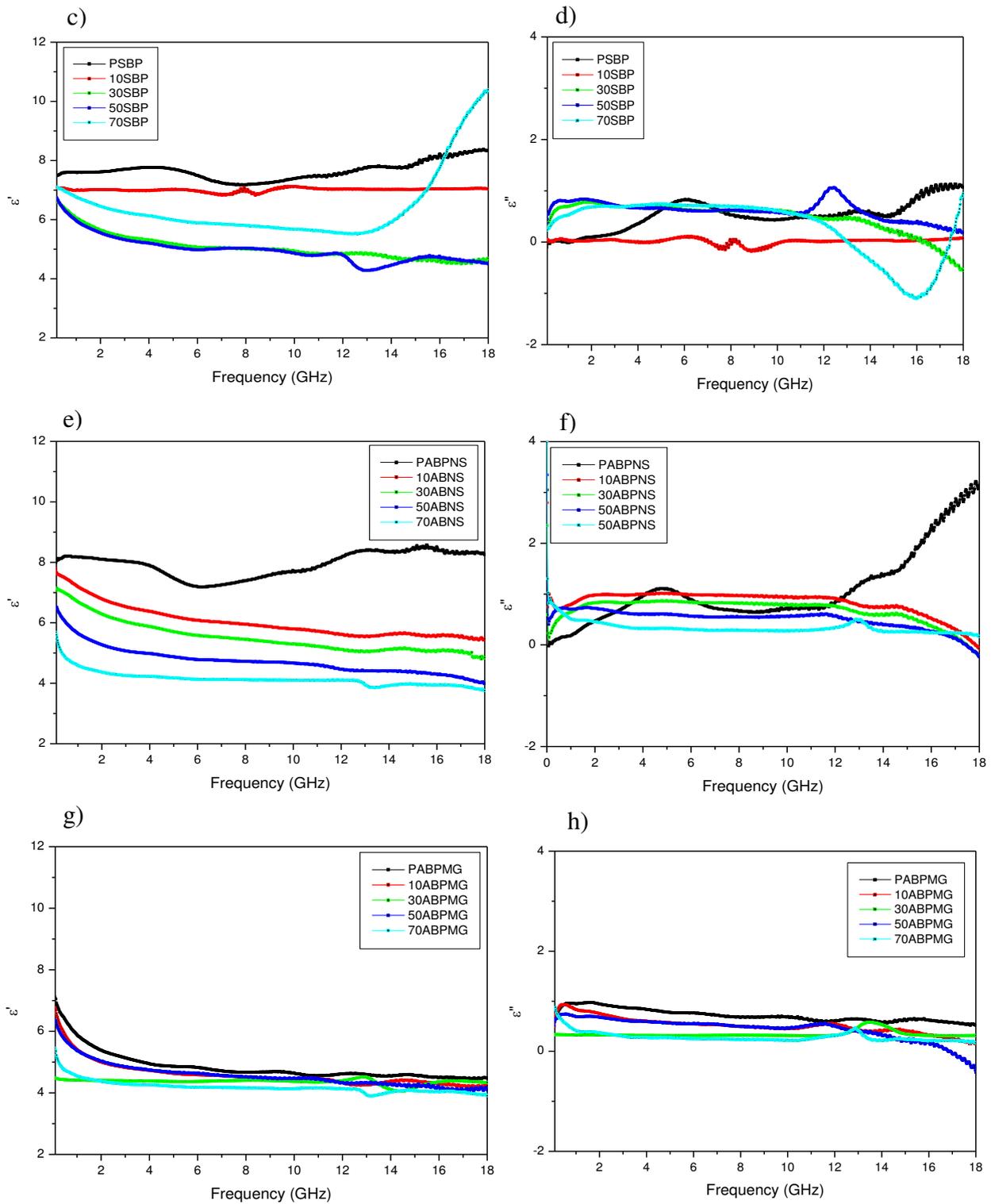


Figure V. 7. Évolution des spectres de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  des composites Pani/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  préparés par différentes méthodes de synthèse : ABP (a et b) ; SBP (c et d); ABPNS (e et f) et ABPMG (g et h)

## Chapitre 5 : Évaluation des performances d'absorption des ondes électromagnétiques en hyperfréquences (1 GHz – 18 GHz) des composites Pani/hexaferrites de baryum

Nous remarquons l'existence d'un même comportement diélectrique pour les composites Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> quelque soit la technique d'élaboration. Une diminution des valeurs de  $\epsilon'$  est observée aux basses fréquences (< 800 MHz) suivie d'une évolution constante jusqu'aux hautes fréquences. Notons que pour tout l'intervalle de fréquences utilisées pour effectuer les mesures, les valeurs de la permittivité réelle  $\epsilon'$  de la Polyaniline pure demeurent supérieures à celles des composites et ce quelque soit le taux de charges en ferrite. Ceci est attribué aux interactions entre les particules de BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> et les chaînes macromoléculaires de la Polyaniline, comme cela a été démontré par le shift observé dans les bandes d'absorption en IRFT des composites Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>.

En fait, dans ces composites les interactions à la surface des particules de ferrite avec les chaînes de Pani empêchent la mobilité des dipôles contribuant ainsi à la diminution de la polarisation totale du matériau menant à la réduction de  $\epsilon'$ . Par ailleurs, la diminution des valeurs de la permittivité réelle est présente pour tous les échantillons en augmentant la fréquence du champ appliqué. Ceci peut s'expliquer par la difficulté des dipôles à s'orienter assez rapidement et à suivre la fréquence du champ électrique appliqué [5]. Nous remarquons aussi une diminution de la constante diélectrique quand la fraction volumique des ferrites augmente. En effet,  $\epsilon'$  mesurée à 0,2 MHz diminue de 8 à 6 en variant la quantité d'hexaferrite de 10 à 70 % quel que soit la méthode de synthèse adoptée (Tableau V. 1). Les valeurs de  $\epsilon'$  (à basses fréquences) des composites obtenus par voie aqueuse sont plus élevées par rapport aux autres voies. Un comportement similaire a été obtenu par Liu et al [6] qui est dû aux degrés de dopage et d'oxydation plus élevés.

Tableau V. 1. Tableau comparatif reprenant les permittivités réelles et imaginaires ainsi que la fréquence de résonance des échantillons Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>

Technique de synthèse	Échantillon	$\phi_{HF}$	$\epsilon'_{(200MHz)}$	$\epsilon''_{max}$	$f_{max}$ (GHz)
ABP	10	0,014	1,16	0,07	11,87
	30	0,038	1,15	0,06	11,79
	50	0,06	1,17	0,09	11,72
	70	0,10	1,2	0,12	12,52
SBP	10	0,026	1,04	0,12	10,82
	30	0,06	1,18	0,11	12,66
	50	0,07	1,24	0,15	13,73
	70	0,14	1,32	0,13	12,35

## Chapitre 5 : Évaluation des performances d'absorption des ondes électromagnétiques en hyperfréquences (1 GHz – 18 GHz) des composites Pani/hexaferrites de baryum

ABPMG	10	0,02	1,14	0,65	12,11
	30	0,04	1,16	0,08	12,15
	50	0,07	1,13	0,09	12,20
	70	0,09	1,23	0,12	13,08
ABPNS	10	0,005	0,90	0,17	11,73
	30	0,01	1,10	0,07	12,21
	50	0,02	1,13	0,06	13,58
	70	0,02	1,20	0,08	14,92

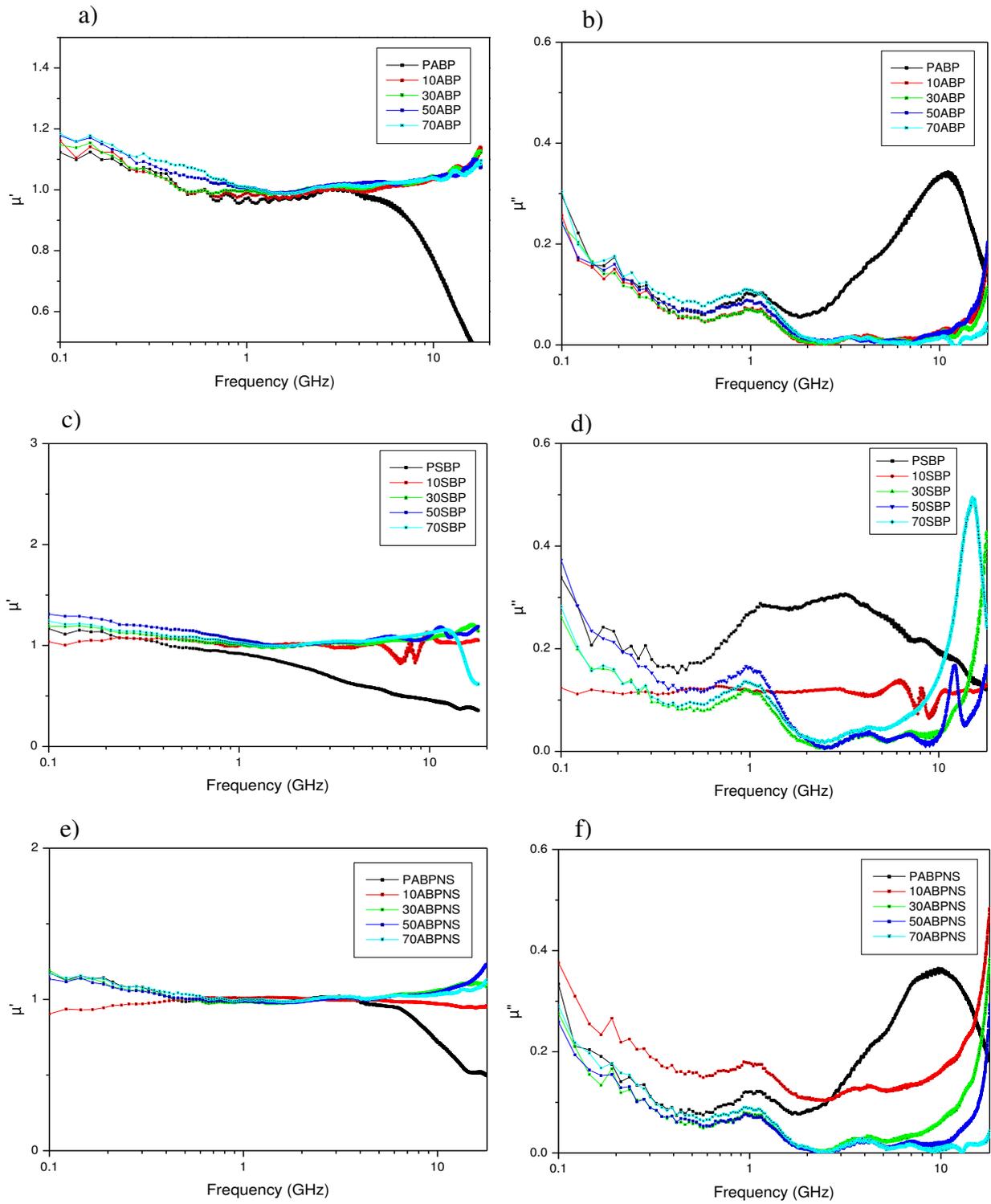
Pour tous les composites Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, les phénomènes de relaxation observés sur toute la gamme de fréquences étudiées sont étroitement liées aux mouvements des différents types de charges mises en jeu dans le matériau et donc de la variation de la polarisation totale en fonction de la fréquence. En effet, aux basses fréquences la polarisation suit le champ électrique alternatif appliqué et sa contribution à la constante diélectrique est importante, les pertes sont faibles. À haute fréquence le champ alterne rapidement, les dipôles ne suivent plus l'inversion du champ et la polarisation d'orientation est nulle ce qui induit une diminution des propriétés diélectriques. D'ailleurs, pour les hautes fréquences, un processus de résonance de  $\epsilon''$  est bien observé grâce à la présence des pics de relaxation dont l'intensité diminue en ajoutant les particules magnétiques, en particules pour les composites obtenus en solution. Les valeurs de la permittivité imaginaire et des fréquences de résonances sont regroupé dans le tableau V. 1.

En comparant à la courbe de variation  $\epsilon''$  de la Polyaniline vierge et celles des composites, nous pouvons remarquer que les pics de relaxations sont dus à la présence de la matrice polymérique dans le composite. Ces pics centrés à une fréquence caractéristique  $f_{\max}$ , diminue d'intensité et se décale vers les hautes fréquences pour des taux croissants en ferrite (Tableau V. 1). En effet, dans les polymères conducteurs et leurs composites, les processus de relaxation sont assignés aux sauts et/ou oscillations de charges autour des centres d'épinglage de la chaîne polymérique (Pinning center) [7,8].

### III. 2. 2. Mesure de la perméabilité complexe

L'évolution de la partie réelle  $\mu'$  et de la partie imaginaire  $\mu''$  de la perméabilité complexe des différents échantillons en fonction de la fréquence, est représentée sur la figure V. 8.

## Chapitre 5 : Évaluation des performances d'absorption des ondes électromagnétiques en hyperfréquences (1 GHz – 18 GHz) des composites Pani/hexaferriques de baryum



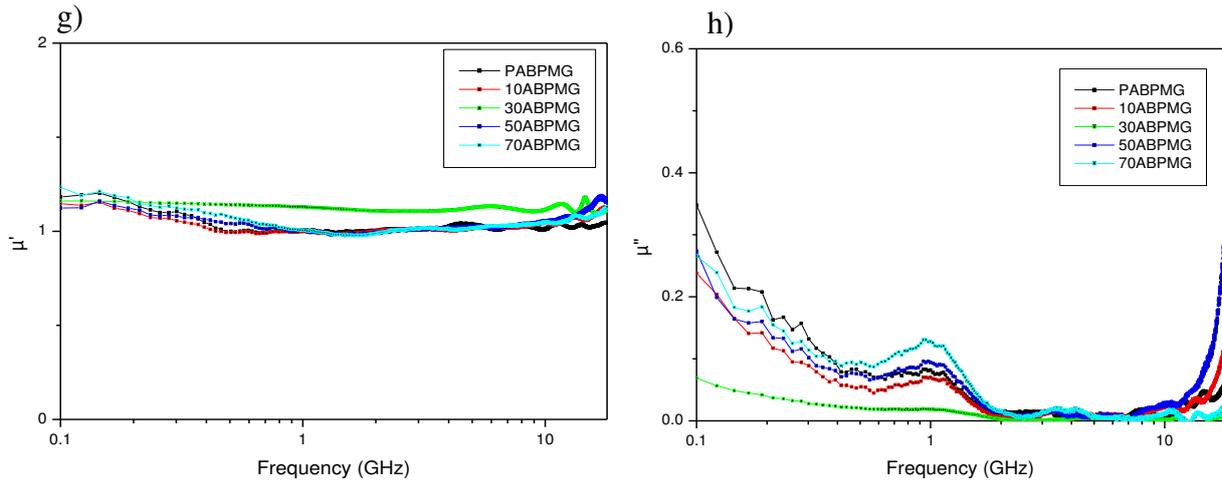


Figure V. 8. Évolution des spectres des perméabilités réelle et imaginaire des composites Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> élaborés par : ABP (a et b) ; SBP (c et d) ; ABPNS (e et f) et ABPMG (g et h)

Nous remarquons que les valeurs de perméabilité sont assez faibles pour les différents composites. En effet, la valeur de  $\mu'_{(100 \text{ MHz})}$  est comprise entre 1 et 1,2 et la valeur de  $\mu''_{\text{max}}$  est comprise entre 0,1 et 0,2 (Tableau V. 2). Ce comportement est interprété par le modèle de Maxwell-Garnett [9] appliqué à des faibles fractions volumiques suivant la relation (V. 9).

$$\mu_e = \emptyset_{\text{HF}} \mu_{\text{HF}} + (1 - \emptyset_{\text{HF}})\mu_{\text{P}} \quad (\text{V. 9})$$

Nous avons alors tracé les courbes d'évolution des perméabilités  $\mu'_{(100 \text{ MHz})}$  et  $\mu''_{\text{max}}$  en fonction de la fraction volumique  $\emptyset_{\text{HF}}$  (Figure V. 9). Ainsi, par extrapolation, nous remontons à partir de la valeur de la perméabilité effective  $\mu_e$  mesurée, à la perméabilité des particules magnétiques  $\mu_{\text{HF}}$ . Les valeurs de  $\mu'_{(100 \text{ MHz})}$  et  $\mu''_{\text{max}}$  trouvée sont donc égales à 113 et 4 respectivement.

Notons que les valeurs des perméabilités mesurées pour les composites sont très proches des valeurs calculées par l'application du modèle de Maxwell-Garnett sur les mesures issues de l'évolution du taux de charges ( $0,9 < \mu'_{100 \text{ MHz}} < 1,13$  et  $0,05 < \mu''_{\text{max}} < 0,18$ ).

La courbe de la perméabilité imaginaire pour les composites élaborés par voie solide révèle la présence de deux maxima. Le premier maximum en basse fréquence (autour de 0,8 GHz) correspond à une relaxation de parois, et le second en haute fréquence (autour de 10 GHz) correspond à la résonance de spin. Le spectre des échantillons élaborés en solution ne présente qu'un seul maximum voisin de 1 GHz, un épaulement autour de 3 GHz présume la présence d'une relaxation de spin. Nous pouvons donc déduire que le milieu de synthèse lors de l'élaboration des composites affecte la contribution des parois et des spins des particules

## Chapitre 5 : Évaluation des performances d'absorption des ondes électromagnétiques en hyperfréquences (1 GHz – 18 GHz) des composites Pani/hexaferrites de baryum

magnétiques. En effet, la diminution des parois est identifiable à la taille des particules magnétiques [9]. D'ailleurs, les particules de ferrite dans les composites élaborés par voie solide ont gardé la même taille que celle de l'hexaferrite pur alors qu'elle a diminuée pour ceux obtenus en solution, en particulier pour les composites élaborés par polymérisation sans agitation (réduction de la taille initiale de 30 %). Ceci est dû au phénomène de dissolution des particules magnétiques en milieu acide, qui est moins considérable dans le cas de la polymérisation en solution avec agitation mécanique, observation qui a été démontrée dans le paragraphe II du chapitre précédent.

Tableau V. 2. Tableau comparatif reprenant les perméabilités réelles et imaginaires ainsi que la fréquence de résonance des échantillons Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>

Technique de synthèse	Échantillon	$\varnothing_{HF}$	$\mu'_{(100MHz)}$	$\mu''_{max}$	$f(\mu''_{max})$ (GHz)
ABP	10	0,014	1,16	0,07	0,90
	30	0,038	1,15	0,06	1,00
	50	0,06	1,17	0,09	1,05
	70	0,10	1,20	0,12	1,14
SBP	10	0,026	1,04	0,12	0,70
	30	0,06	1,18	0,11	0,95
	50	0,07	1,24	0,15	0,98
	70	0,14	1,32	0,13	1,02
ABPMG	10	0,02	1,14	0,65	0,88
	30	0,04	1,16	0,08	0,90
	50	0,07	1,13	0,09	1,06
	70	0,09	1,23	0,12	1,15
ABPNS	10	0,005	0,90	0,17	0,60
	30	0,01	1,10	0,07	0,64
	50	0,02	1,13	0,06	0,70
	70	0,02	1,20	0,08	0,81

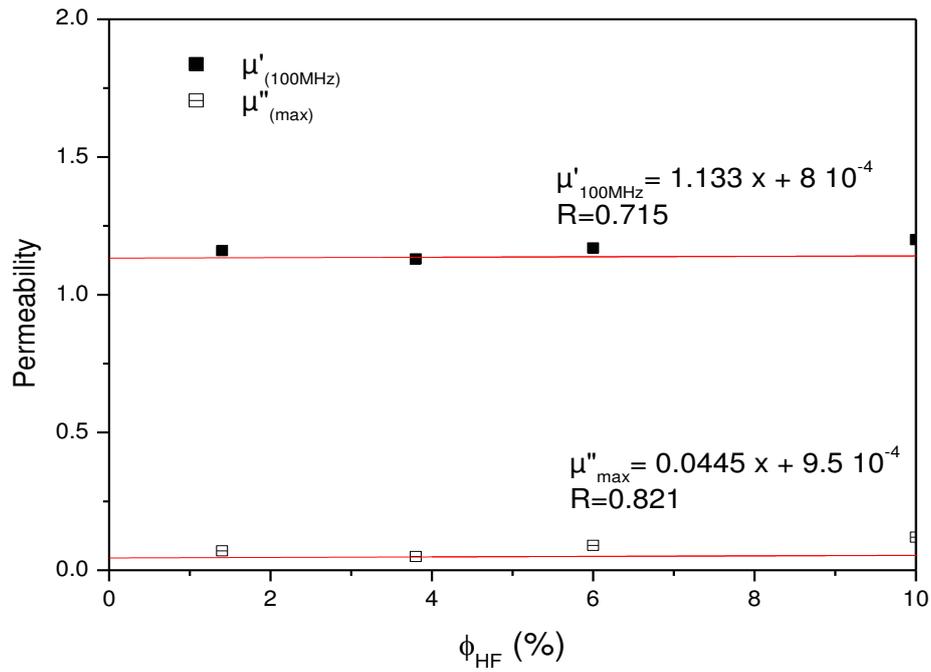


Figure V. 9. Évolution de la perméabilité réelle à 100 MHz et du maximum de perméabilité imaginaire avec la fraction volumique en ferrite dans le composite préparé en solution

### III. 2. 3. Détermination du coefficient de perte RL

L'évolution du coefficient RL des composites Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> élaborés par voie aqueuse et par voie solide en fonction de la fréquence, est donnée sur les figures V. 10 et V. 11.

## Chapitre 5 : Évaluation des performances d'absorption des ondes électromagnétiques en hyperfréquences (1 GHz – 18 GHz) des composites Pani/hexaferrites de baryum

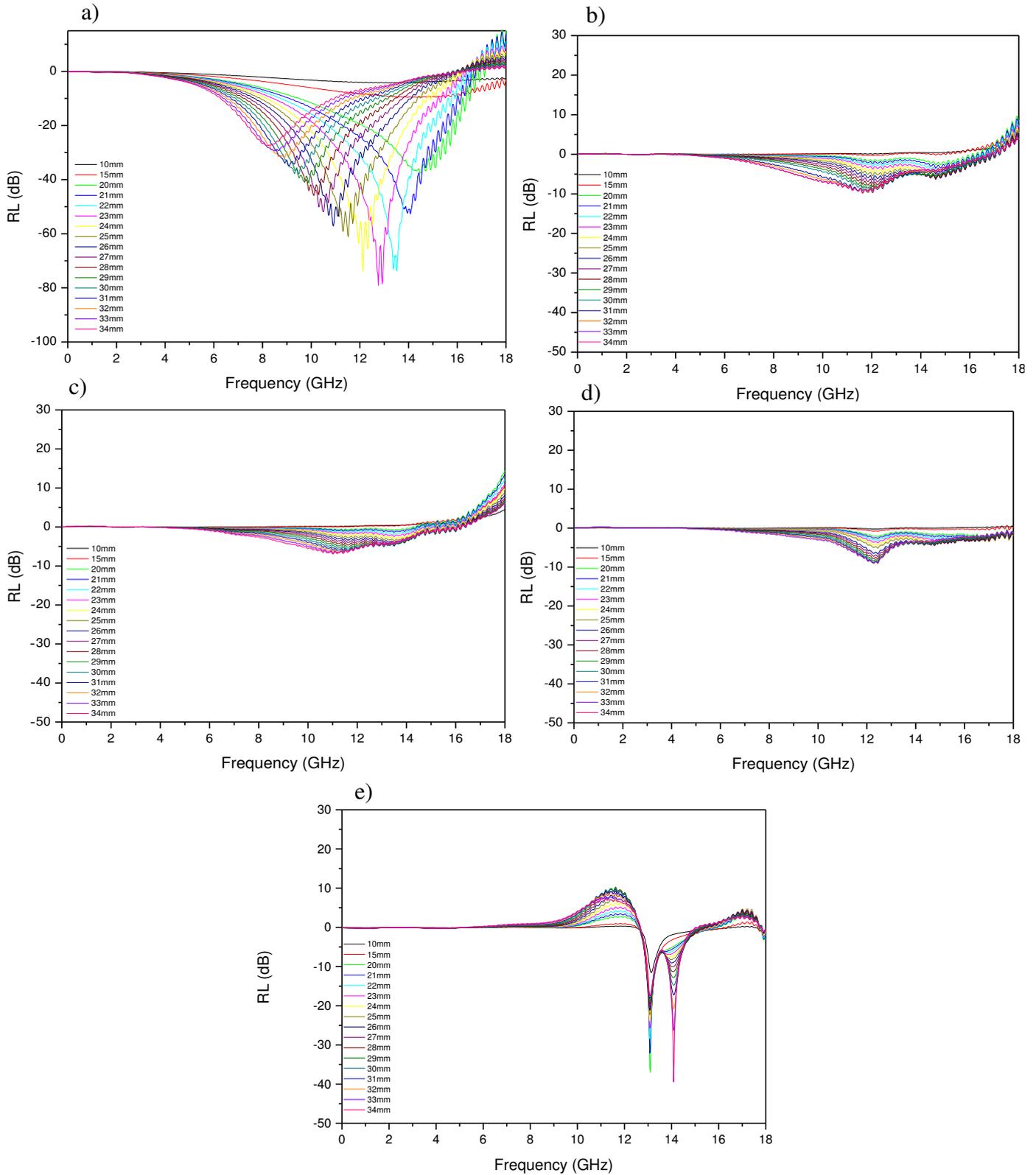


Figure V. 10. Évolution du coefficient de réflexion en fonction de la fréquence de (a) PABP, (b) 10ABP, (c) 30ABP, (d) 50ABP et (e) 70ABP

## Chapitre 5 : Évaluation des performances d'absorption des ondes électromagnétiques en hyperfréquences (1 GHz – 18 GHz) des composites Pani/hexaferrites de baryum

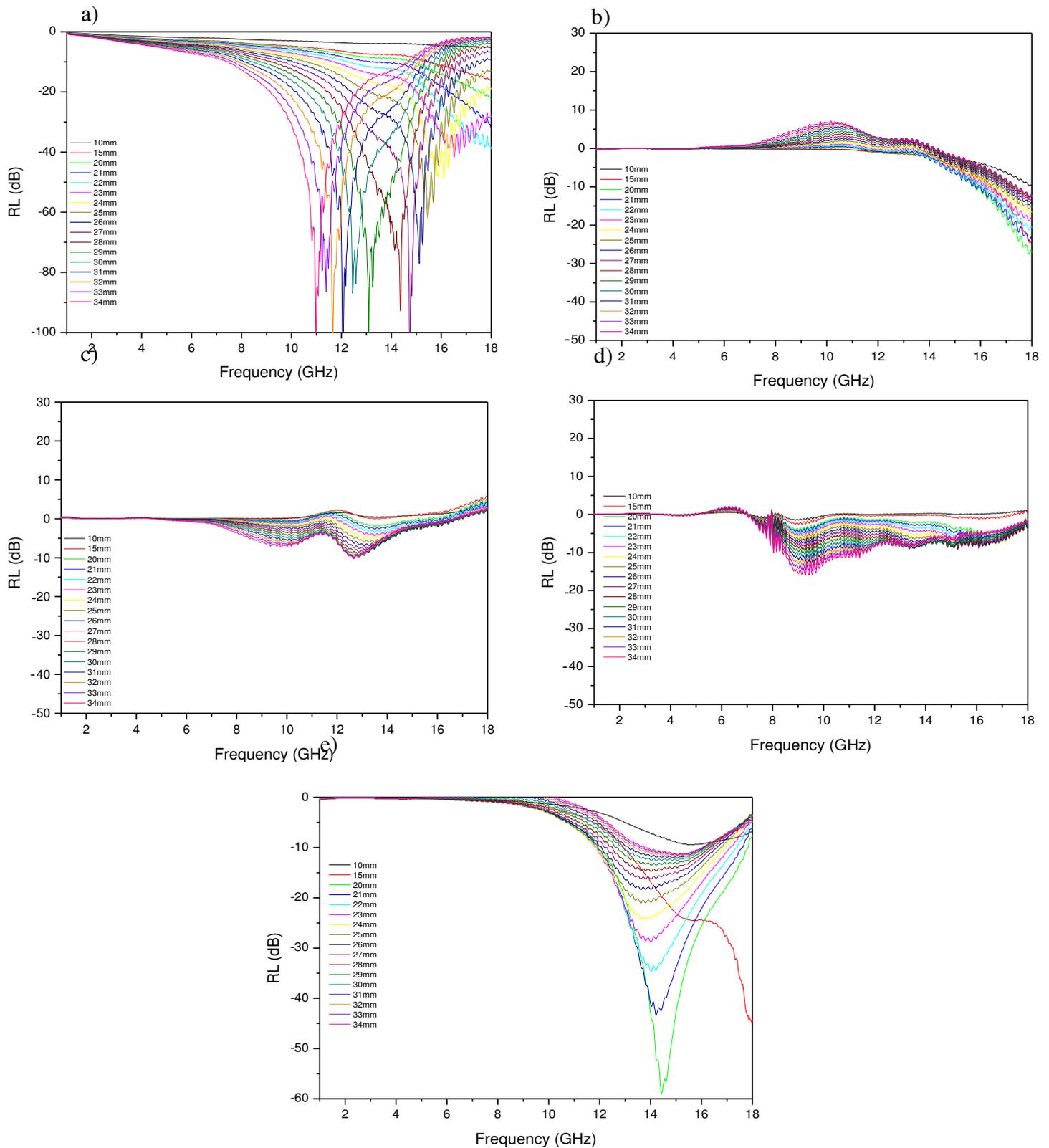


Figure V. 11. L'évolution du coefficient de réflexion en fonction de la fréquence de (a) PSBP, (b) 10SBP, (c) 30ABP, (d) 50SBP et (e) 70SBP

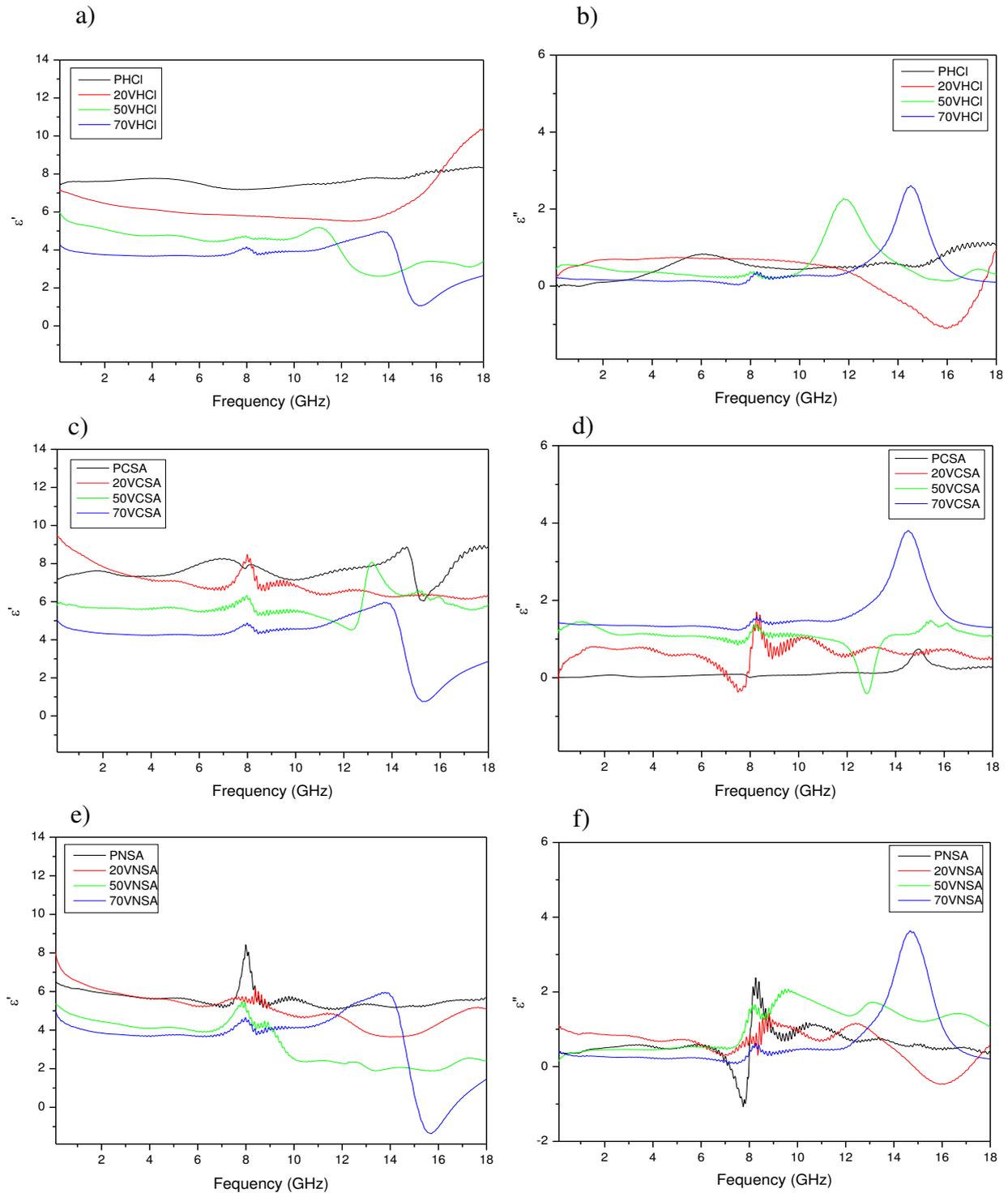
Nous remarquons que la valeur minimale du coefficient RL de la Polyaniline préparée en solution (PABP) est égale à - 78 dB, à 12,78 GHz pour une épaisseur de 23 mm et sur une largeur de bande de fréquence allant de 8,30 GHz à 14 GHz (Figure V. 10). Pour les composites obtenus en solution acide (ABP), les pertes de réflexions augmentent avec le taux de charges pour atteindre un coefficient RL minimum pour le composite 70ABP qui est égal à - 37 dB, à 14,2 GHz pour une épaisseur de 23 mm et une largeur de bande de fréquence 1,8 GHz. Par ailleurs, lorsque l'épaisseur étudiée du composite augmente de 22 à 34 mm, la gamme de fréquence d'absorption diminue vers la bande X pour couvrir toute la bande (8 à 12 GHz) ce qui est très intéressant pour les applications industrielles et militaire.

Nous observons sur la figure V. 11 que la Polyaniline préparée par voie solide (PSBP) montre huit pics de réflexion qui apparaissent dans la bande Ku et dans la bande X. Leur bande d'absorption augmente de 1,7 GHz à 2,5 GHz avec l'augmentation de l'épaisseur du matériau. Par ailleurs, les courbes du coefficient RL des composites préparés par voie solide révèlent la présence d'un coefficient RL minimum qui varie considérablement avec le taux de charges en ferrite. En effet, l'intensité de la bande augmente avec l'ajout du ferrite et avec l'épaisseur du composite. La valeur minimale du coefficient de réflexion de l'échantillon 70ABP est égale à - 58 dB, à une fréquence de 14,3 GHz, pour une épaisseur de 20 mm et une largeur de bande de fréquence de 3,2 GHz. Comme confirmé par Zhu et al [9], ces résultats sont associés à des polarisations électriques qui sont dues à une dispersion homogène des particules de ferrite dans la matrice polymérique élaborée par voie solide, témoigné par les analyses DRX, FTIR et MEB. Nous pouvons déduire que le taux de charges en ferrite magnétique par rapport à la Pani a une influence significative sur les absorptions du composite Polyaniline/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> en modifiant la fréquence, la largeur de la bande d'absorption et l'épaisseur de l'échantillon.

### III. 3. Effet de la nature de l'acide dopant

#### III. 3. 1. Mesure de la permittivité complexe

La figure V. 12 représente les permittivités  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  des composites Polyaniline/hexaferrite de baryum élaborés en présence des différents dopants : HCl, CSA, NSA et TSA.



## Chapitre 5 : Évaluation des performances d'absorption des ondes électromagnétiques en hyperfréquences (1 GHz – 18 GHz) des composites Pani/hexaferrites de baryum

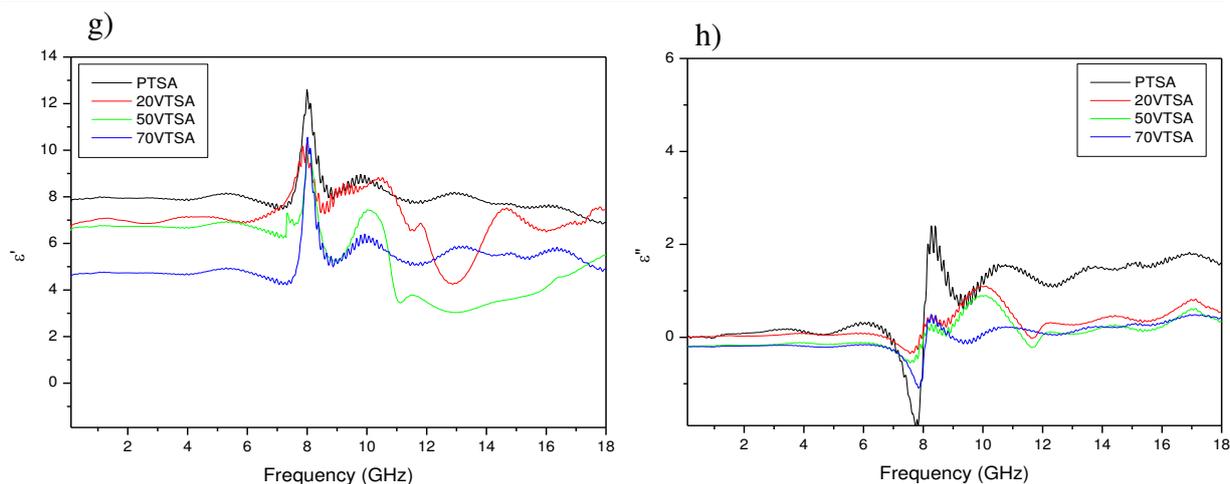


Figure V. 12. Évolution des spectres de permittivité réelle et imaginaire des composites Polyaniline/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  synthétisés en présence de HCl (a et b) ; CSA (c et d) ; NSA (e et f) et TSA (g et h)

Tableau V. 3. Tableau comparatif reprenant les permittivités réelles et imaginaires ainsi que la fréquence de résonance des échantillons Pani/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  pour les différents acides

Fraction volumique (%)	Acide	$\epsilon'$ (200MHz)	$\epsilon''_{\text{max}}$	$f_{\text{max}}$ (GHz)
HCl	HCl	7,12	0,47	11,40
	CSA	9,78	0,94	10,72
	NSA	8,40	1,18	12,48
	TSA	6,95	1,08	9,95
CSA	HCl	5,98	2,27	11,77
	CSA	5,94	1,86	13,81
	NSA	6,58	0,90	10,05
	TSA	5,33	1,69	13,17
NSA	HCl	4,31	2,61	14,50
	CSA	5,00	3,7	14,49
	NSA	4,63	0,21	10,61
	TSA	4,71	3,66	14,72

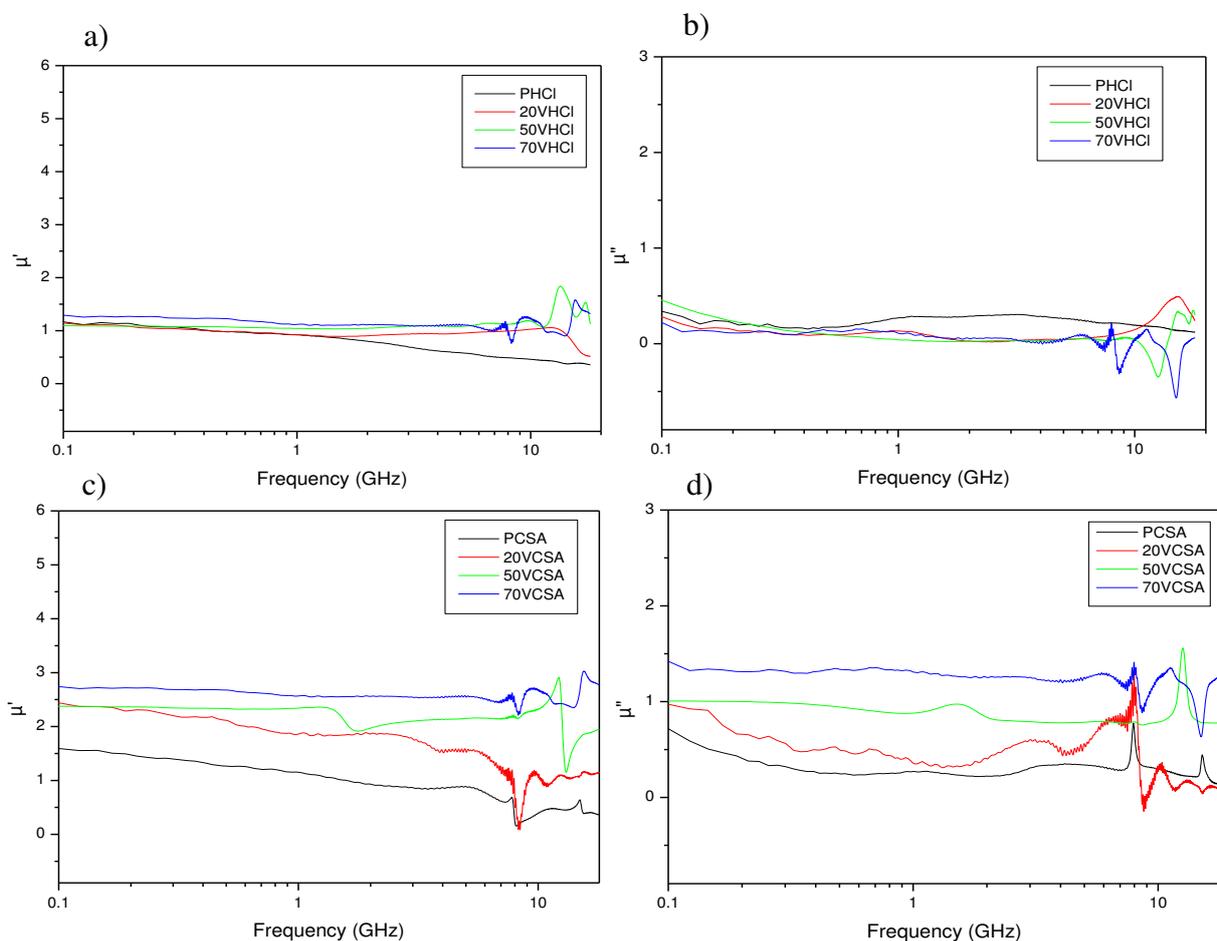
Nous remarquons que les valeurs de la permittivité réelle des composites diminuent à basse fréquence puis deviennent constante jusqu'à 4 GHz. Des bandes de relaxations sont aussi observées sur les courbes de  $\epsilon''$  au-delà des 4 GHz dont l'intensité diminue avec le taux de charges en particules magnétiques. Les composites préparés en présence de l'acide CSA révèlent des valeurs de permittivité qui sont relativement plus élevées que celles mesurées pour les composites obtenus en présence des les trois autres acides (Tableau V. 3). Cette différence s'explique par le fait que les échantillons obtenus en présence de l'acide camphre sulfoniques possèdent une matrice polymérique ayant une meilleure cristallinité et un degré de dopage plus élevé. Les composites élaborés en présence des acides NSA et TSA ne

## Chapitre 5 : Évaluation des performances d'absorption des ondes électromagnétiques en hyperfréquences (1 GHz – 18 GHz) des composites Pani/hexaferrites de baryum

présentent pas une grande différence dans leur comportement diélectrique. En effet, les matrices polymériques de ces échantillons possèdent une structure semi-cristalline similaire. Par ailleurs, les échantillons préparés en présence de HCl présente la plus faible permittivité du a la formation d'une matrice amorphe. Donc on peut dire que l'obtention une meilleur permittivité dépend du degrés de la cristallinité du polymère.

### III. 3. 2. Mesure de la perméabilité complexe

Les spectres de la partie réelle  $\mu'$  et la partie imaginaire  $\mu''$  de la perméabilité complexe des composites élaborés en présence des différents acides, en fonction de la fréquence, sont présentés sur la figure V. 13.



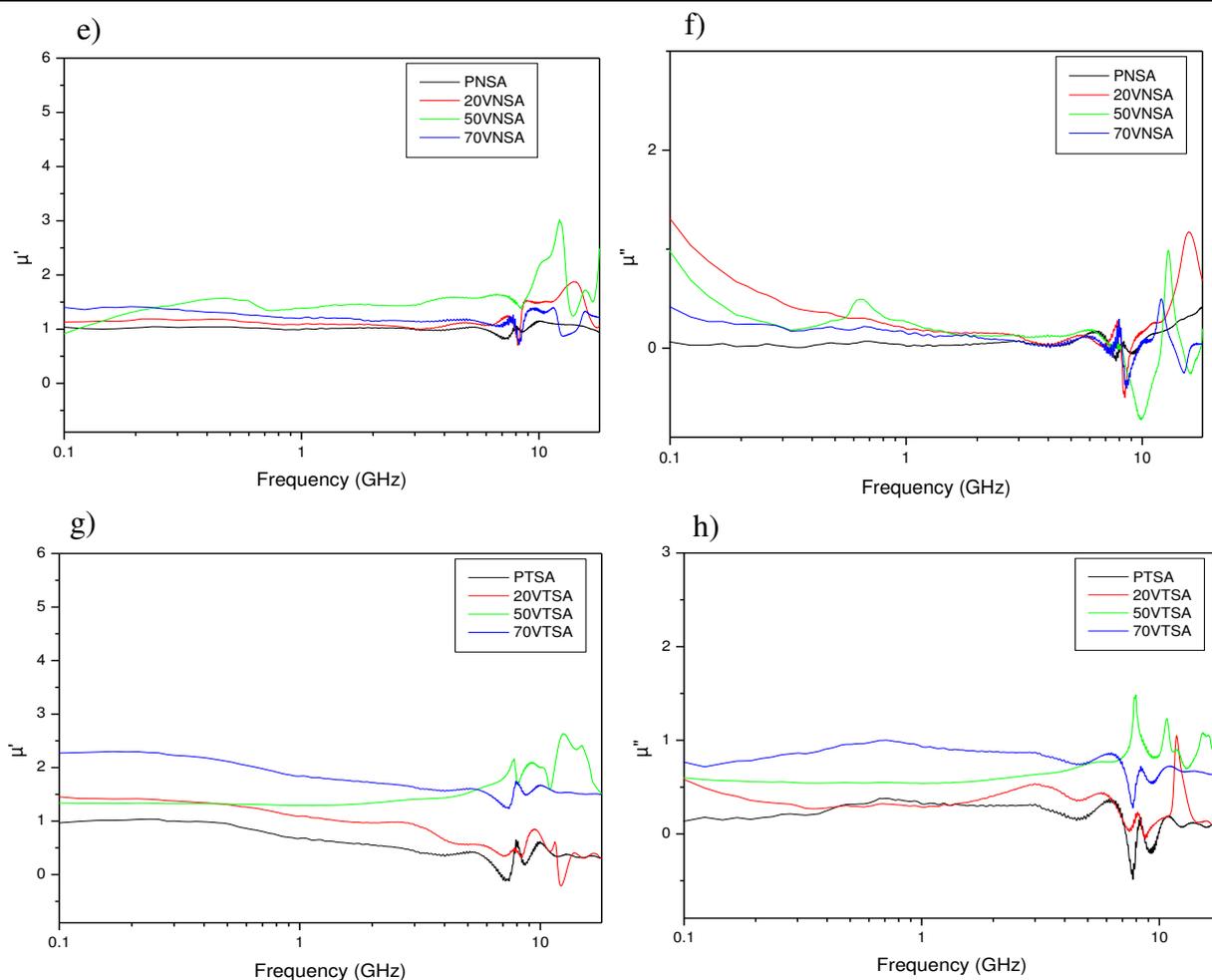


Figure V. 13. Évolution des spectres de perméabilité réelle et imaginaire des composites Poly(aniline)/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> synthétisés en présence de HCl (a et b) ; CSA (c et d) ; NSA (e et f) et TSA (g et h)

Nous observons que les courbes de la perméabilité réelle de tous les composites Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> présentent un plateau qui s'étale sur 100 MHz jusqu'à 6 GHz. Les valeurs des perméabilités varient avec le taux de ferrite et la nature du dopant.

Ces valeurs sont comprises entre  $1 < \mu'_{(100 \text{ MHz})} < 1,2$  ;  $1,6 < \mu'_{(100 \text{ MHz})} < 2,4$  ;  $1 < \mu'_{(100 \text{ MHz})} < 1,5$  et  $1 < \mu'_{(100 \text{ MHz})} < 2,3$  pour les composites élaborés en présence des acides HCl, CSA, NSA et TSA respectivement. La fréquence de résonance (correspondant au maximum de  $\mu''$ ) est décalée vers les hautes fréquences lorsque la fraction volumique en hexaferrite augmente pour tous les échantillons. Par ailleurs, nous constatons que les composites dopés avec les acides sulfoniques présentent les meilleures valeurs de perméabilité. Ceci peut être dû à la bonne cristallinité et la bonne dispersion des particules magnétiques dans le polymère.

### III. 3. 3. Détermination du coefficient de perte RL

Les figures V. 14, V. 15, V. 16 et V. 17 montrent l'évolution du coefficient de réflexion minimal  $RL_{\min}$  des composites préparés en présence de HCl, CSA, NSA et TSA.

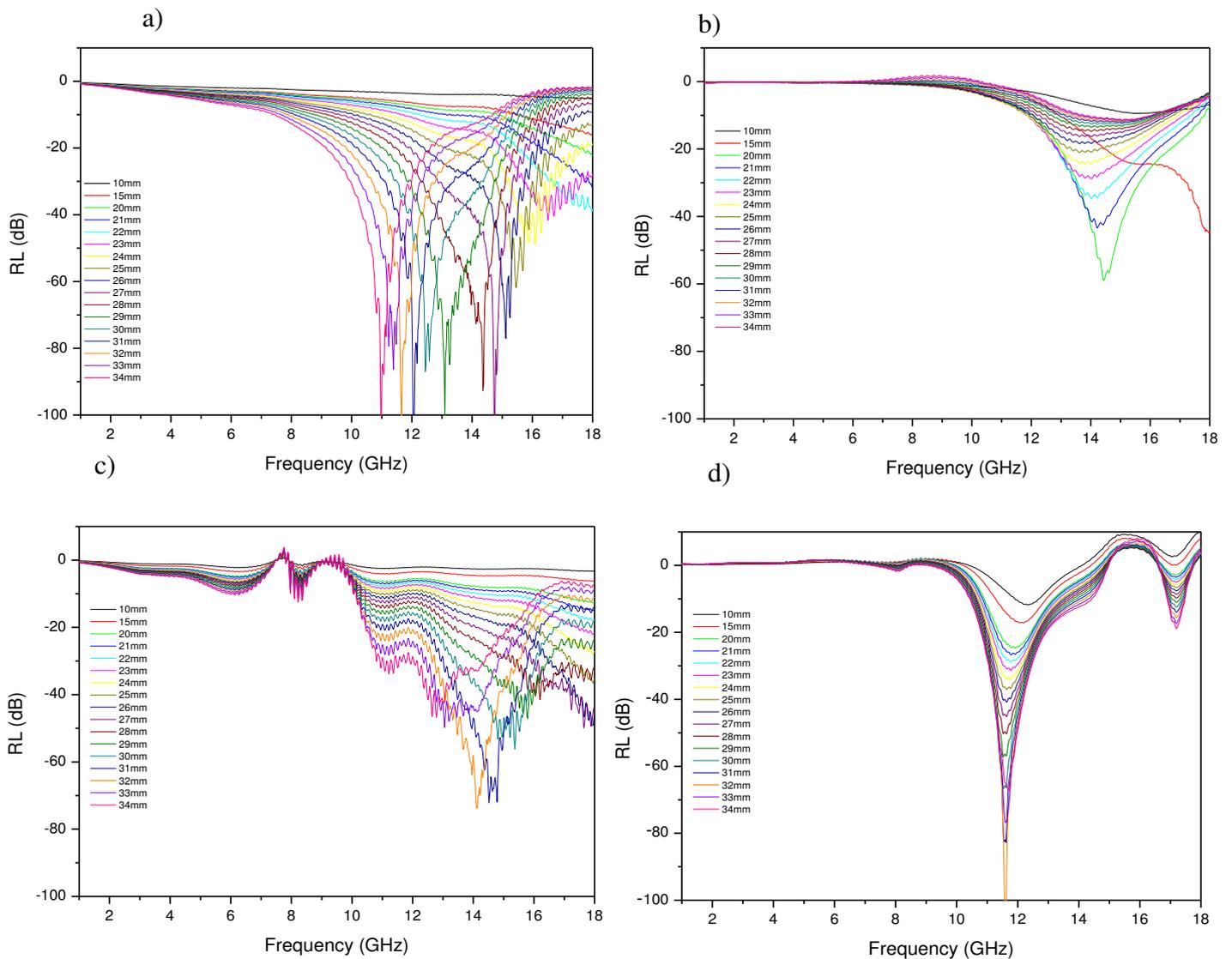


Figure V. 14. L'évolution du coefficient de réflexion en fonction de la fréquence de (a) PHCl, (b) 20VHCl, (c) 50VHCl et (d) 70VHCl

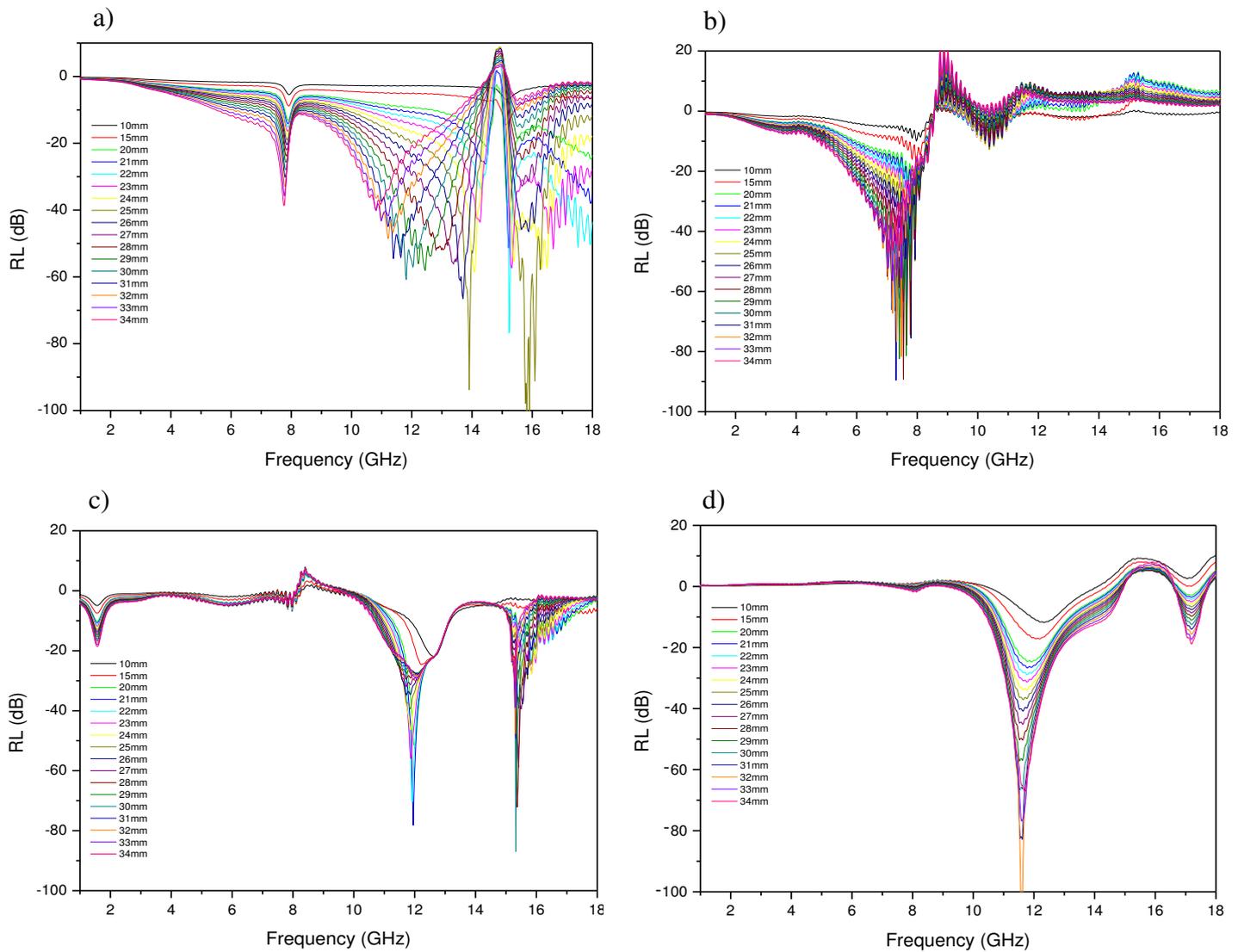


Figure V. 15. L'évolution du coefficient de réflexion en fonction de la fréquence de (a) PCSA, (b) 20VCSA, (c) 50VCSA et (d) 70VCSA

## Chapitre 5 : Évaluation des performances d'absorption des ondes électromagnétiques en hyperfréquences (1 GHz – 18 GHz) des composites Pani/hexaferrites de baryum

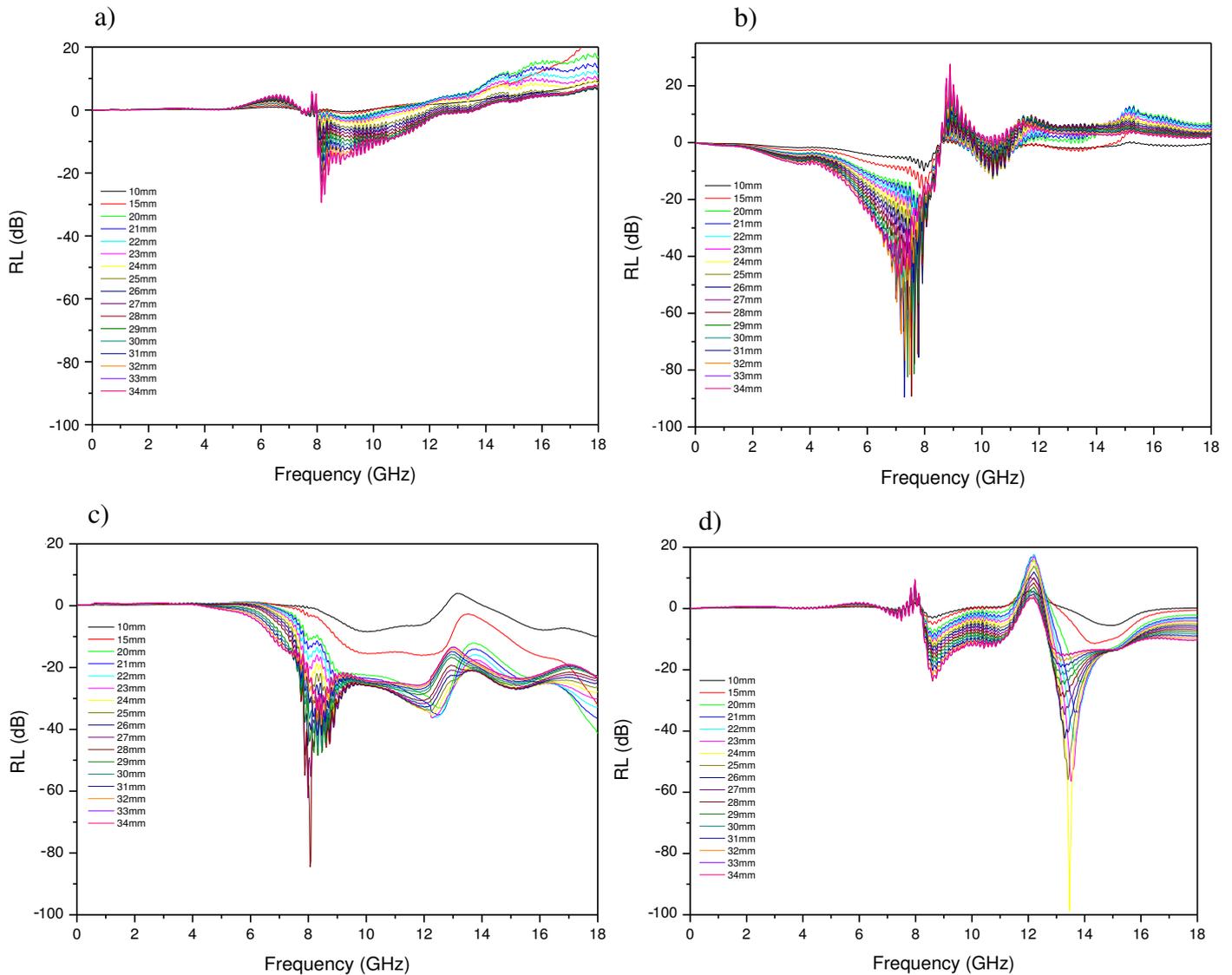


Figure V. 16. L'évolution du coefficient de réflexion en fonction de la fréquence de  
(a) PNSA, (b) 20VNSA, (c) 50VNSA et (d) 70VNSA

a)

b)

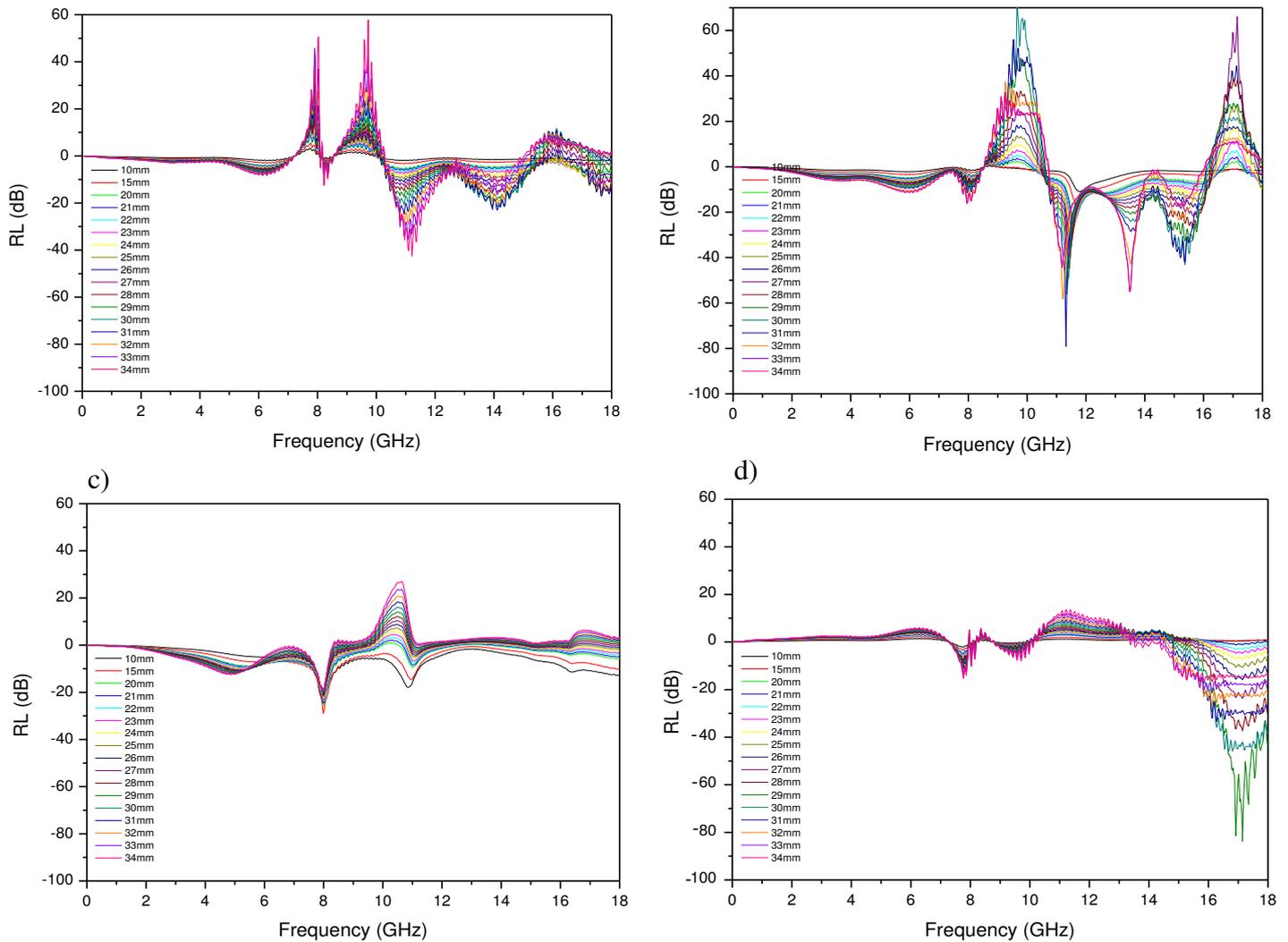


Figure V. 17. L'évolution du coefficient de réflexion en fonction de la fréquence de (a) PTSA, (b) 20VTSA, (c) 50VTSA et (d) 70VTSA

Notons que les valeurs minimales de RL des composites 20VHCl, 50VHCl et 70VHCl sont égales à - 58,9 ; - 76 ; et -100 dB à 14,3 ; 14 ; 11,8 GHz respectivement. La Polyaniline dopée par le CSA révèle la présence de trois valeurs de RL minimales égales à - 38 ; - 95 et - 105 dB à des fréquences de 7,9 ; 14,2 et 16 GHz. L'ajout de l'hexaferrite décale ces pics vers les hautes fréquences.

L'échantillon PNSA indique clairement la présence d'un coefficient RL minimal de - 30 dB vers 8 GHz. Ce coefficient de réflexion augmente pour les composites avec l'ajout de ferrite pour atteindre - 86 dB et -92 dB de 20 % et 50 % en hexaferrite respectivement. Par la suite,

## Chapitre 5 : Évaluation des performances d'absorption des ondes électromagnétiques en hyperfréquences (1 GHz – 18 GHz) des composites Pani/hexaferrites de baryum

pour un taux de ferrite plus élevé (70 %), RL diminue en intensité pour atteindre une valeur de - 15 dB et se décale vers une fréquence de 8,6 GHz.

Par ailleurs, les échantillons élaborés en présence de l'acide paratoluène sulfonique présentent un comportement particulier. Les résultats obtenus pour la Pani TSA montrent des valeurs de RL maximales positives en dessous de 10 GHz et des valeurs négatives au-delà de cette fréquence (Figure V. 17 a). Ce comportement s'atténue en présence du ferrite. Cette atténuation est observée par la diminution des bandes d'absorption pour présenter une seule fréquence de résonance vers 17 GHz (RL = - 84 dB) dans le composite 70VTSA.

Ces résultats nous permettent de déduire que les variations des valeurs de RL sont attribuées aux effets de la nature et du volume du contre ion. Ce comportement est dû à l'existence d'une polarisation interfaciale dans les composite. En effet, l'hexaferrite joue le rôle de joints des grains ayant une résistivité importante en présence de la Polyaniline comme proposé par les travaux de Koops et al. [10].

### III. 4. Effet de la substitution dans l'hexaferrite de baryum

#### III. 4. 1. Mesure de la permittivité complexe

L'évolution de la partie réelle  $\epsilon'$  et imaginaire  $\epsilon''$  de la permittivité complexe des composites Pani/hexaferrite substitués est représenté sur la figure V. 18.

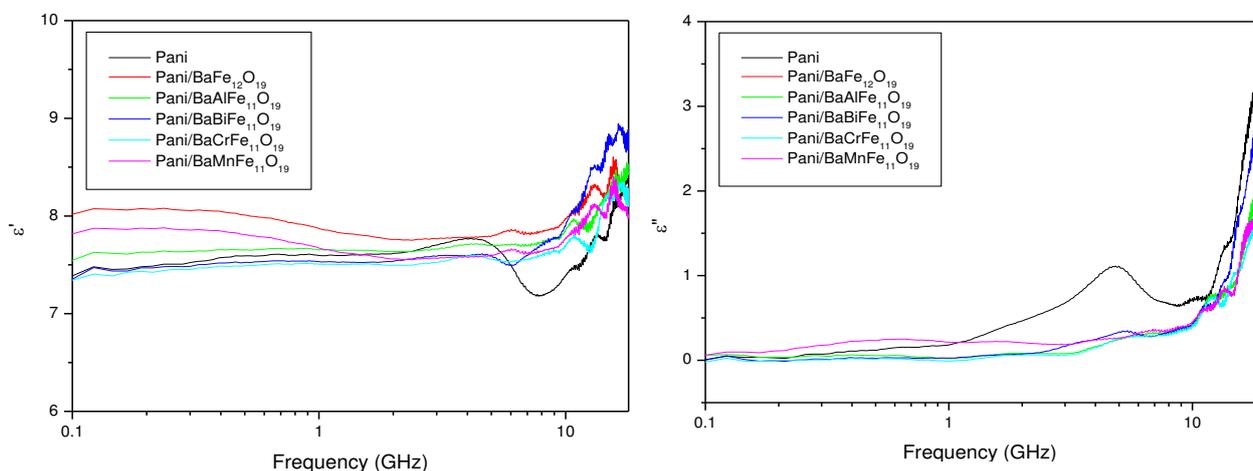


Figure V. 18. Permittivité complexe des composites Pani/BaMeFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>

Tous les échantillons affichent des valeurs de  $\epsilon'$  constantes sur toute la plage de fréquence allant de 100 MHz à 4 GHz puis elles augmentent rapidement avec l'augmentation de la fréquence jusqu'à 18 GHz. Les valeurs de  $\epsilon'$  de la Pani varient de 7,4 à 7,6 entre les fréquences de 100 MHz à 3 GHz, avec un comportement presque constant suivis d'un pic de

## **Chapitre 5 : Évaluation des performances d'absorption des ondes électromagnétiques en hyperfréquences (1 GHz – 18 GHz) des composites Pani/hexaferrites de baryum**

résonance à 3 GHz. Le comportement de résonance observé précédemment pour la Pani se décale pour les composites vers une fréquence de 6 GHz plus élevée. Ce changement est dû à l'hétérogénéité du matériau comme les particules magnétiques sont imbibées dans la matrice Polyaniline. Ceci est associé au mécanisme d'orientation de polarisation confirmé par la présence d'un comportement de relaxation dans la courbe de  $\epsilon''$  qui est associée à la présence de la matrice polymérique [11].

D'un autre côté, la perte diélectrique  $\epsilon''$  présente une tendance croissante à hautes fréquences. Le spectre de la Polyaniline montre un pic de résonance à 4,5 GHz de valeur maximale 1,2 qui diminue pour les composites à 0,4 à 5,6 GHz. En effet, la Polyaniline conductrice sous sa forme émeraude sel possède des dipôles électriques permanents. Par conséquent, la polarisation d'orientation est la polarisation dominante et le comportement de relaxation résultant constitue le mécanisme de perte [12]. En outre, les phénomènes de polarisation dans le composite Pani/hexaferrite de baryum peuvent être attribués à la présence des cations  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  dans leur position respective dans la maille cristalline du  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

Ces cations forment un dipôle électrique avec les ions  $\text{O}^{2-}$  voisins contribuant à l'évolution de la partie réelle grâce à la polarisation dipolaire et à la variation de la partie imaginaire  $\epsilon''$  par relaxation dipolaire [13]. Dans le cas des hexaferrites substitués, la substitution des ions  $\text{Fe}^{3+}$  par différents ions trivalents  $\text{Me}^{3+}$  avec différentes valences conduit à une variation des interactions avec les ions  $\text{O}^{2-}$  modifiant ainsi le comportement des dipôles.

### **III. 4. 2. Mesure de la perméabilité complexe**

Les spectres de la partie réelle  $\mu'$  et la partie imaginaire  $\mu''$  de la perméabilité complexe pour les composites Polyaniline/ $\text{BaMeFe}_{11}\text{O}_{19}$  sont reportés sur la figure V. 19. Il est intéressant de noter que les courbes de  $\mu'$  présentent une diminution progressive avec l'augmentation de la fréquence pour tous les composites, alors que celles de  $\mu''$  montrent un pic de résonance à haute fréquence. Les valeurs de la permittivité réelle diminuent de 1 à 0 dans toute la gamme de fréquence pour les différents échantillons et les valeurs de la partie imaginaire sont autour de 0,4 et 0.

## Chapitre 5 : Évaluation des performances d'absorption des ondes électromagnétiques en hyperfréquences (1 GHz – 18 GHz) des composites Pani/hexaferrites de baryum

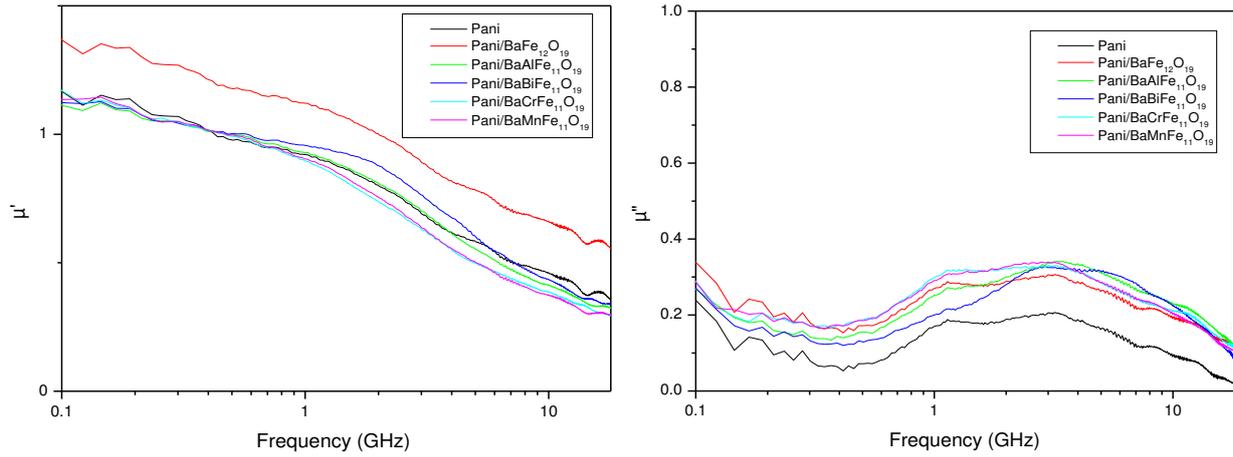


Figure V. 19. Perméabilité complexe des composites Pani/BaMeFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>

Comme on s'y attendait, la perméabilité des composites est supérieure à celle de la Polyaniline vierge et les fréquences de résonance sont déplacées vers des fréquences plus élevées. En effet, la Pani présente une résonance de paroi faible en raison de ses propriétés paramagnétiques, l'addition de ferrite ferromagnétique a contribué à la variation de la perméabilité dans les composites. D'autre part, ce comportement est dû à un transfert de charges entre la surface du ferrite et le polymère [14]. Par ailleurs, on sait que la fréquence de résonance dépend essentiellement des champs de démagnétisant microscopiques dans le composite, qui sont associés aux modifications des interactions dipolaires et aux arrangements des charges ferromagnétiques [15]. Dans nos matériaux composites, la fréquence de résonance  $f_r$  peut être donnée par les relations de Snoeck (V.8) et (V.9) [16].

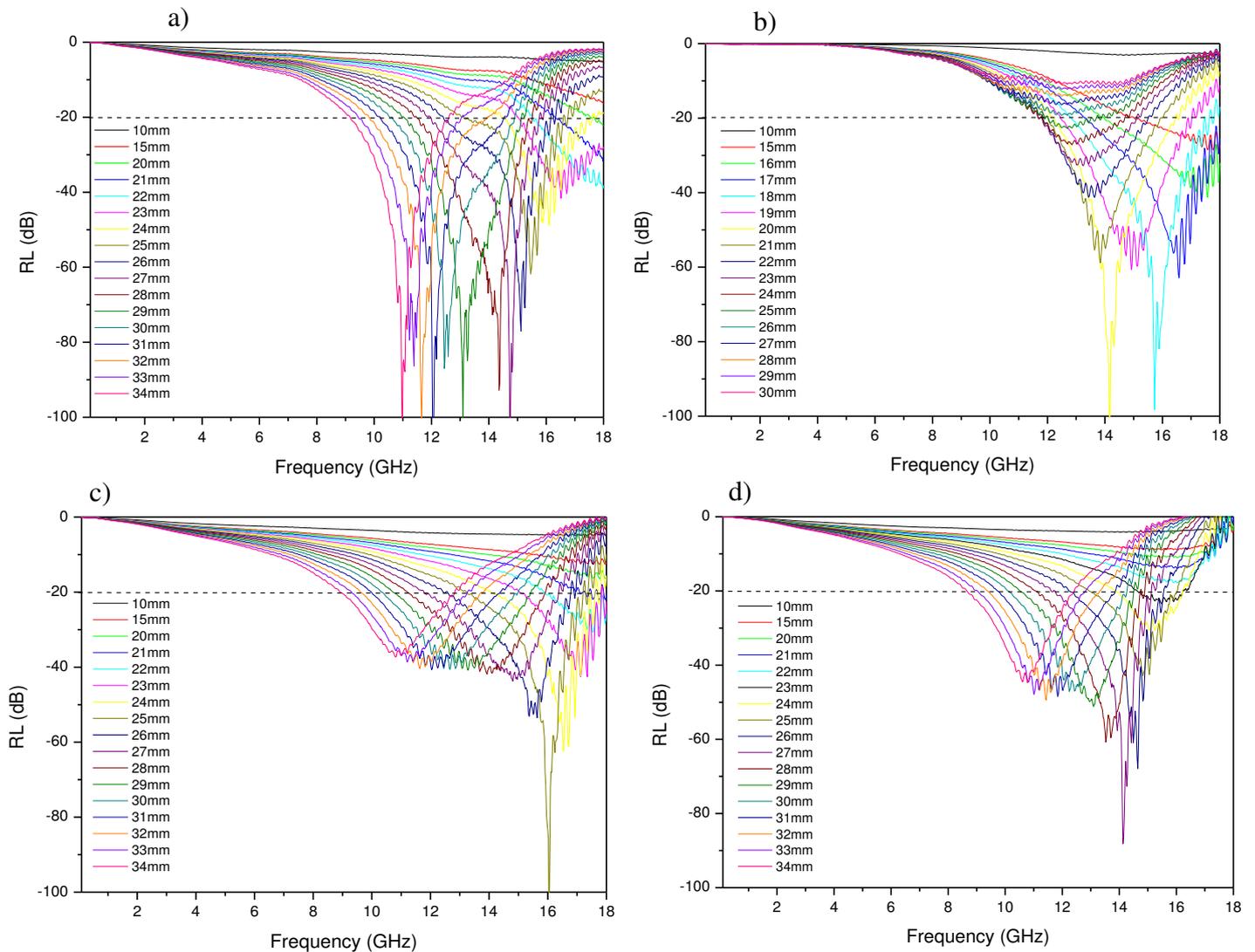
$$f_r = \left( \frac{\gamma}{2\pi} \right) (H_a + H_d) \quad (\text{V. 8})$$

$$H_a = \left( \frac{2}{3} \frac{2 K_1}{\mu_0 M_s} \right) \quad (\text{V. 9})$$

avec  $\gamma$  le rapport gyromagnétique,  $H_a$  l'anisotropie du champ magnétique et  $H_d$  le champ démagnétisant. Cette dernière variable est fortement affectée par le désordre structural dans le ferrite, résultant à la fois de la structure cristallographique et géométrique. Généralement, BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> avec son large anisotropie présente un pic de résonance ferromagnétique à 47,6 GHz [17]. Ce pic de résonance peut être décalé vers d'autres fréquences dû à la substitution du Fe<sup>3+</sup> et à la contribution de la Pani [18].

### III. 4. 3. Détermination du coefficient de perte RL

Les courbes de l'évolution du coefficient de réflexion (RL, dB) pour la Pani et les composites Pani/BaMeFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub> en fonction (1 à 18 GHz) sont présentées dans la figure V. 20.



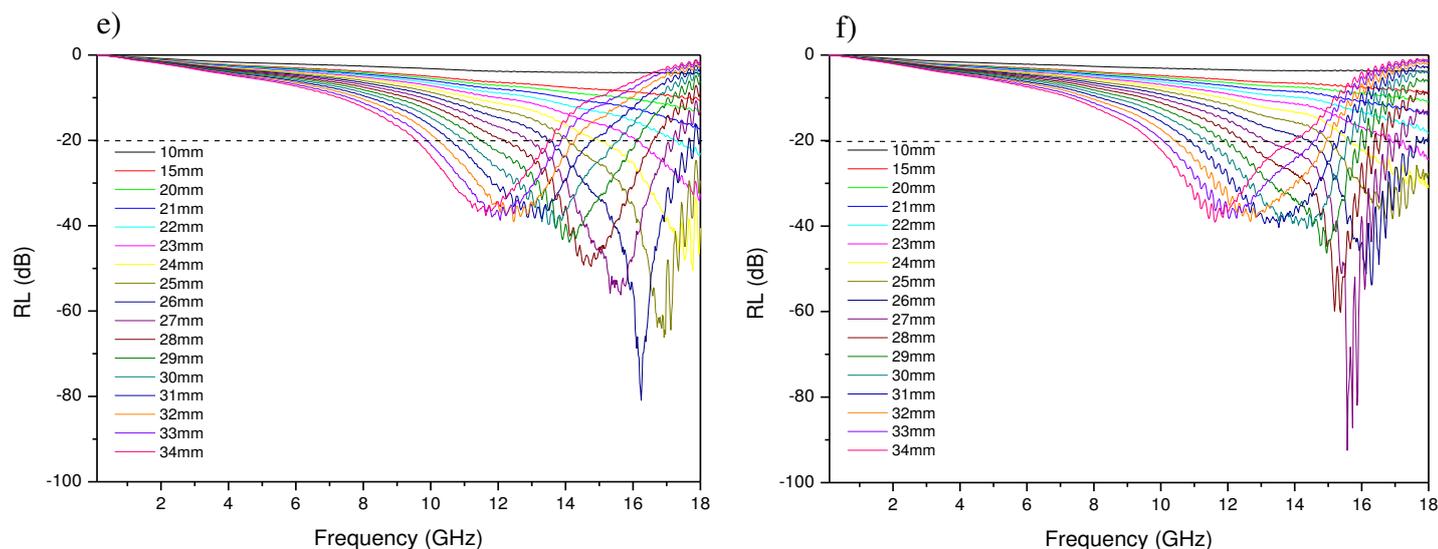


Figure V. 20. Les courbes de perte de réflexion de (a) Pani, (b) Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, (c) Pani/BaAlFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, (d) Pani/BaBiFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, (e) Pani/BaCrFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub> et (f) Pani/BaMnFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>

Nous observons pour le composite Pani /BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, deux pics d'absorption à 14,14 GHz et 16,25 GHz avec des coefficients de réflexion minimales de - 101,46 dB et - 93,94 dB, respectivement. Ce comportement peut être attribué à la résonance de paroi de domaine et la résonance ferromagnétique dans l'hexaferrite [19]. Les composites Pani/hexaferrite substitués présentent un seul pic de réflexion RL minimal avec une valeur de égale à -101,12, -88,31, -80,58 et -91,81 dB pour les échantillons Pani/BaAlFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, Pani/BaBiFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, Pani/BaCrFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub> et Pani/BaMnFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub> respectivement. Les fréquences de résonance ( $f_r$ ) correspondantes à ces pics sont situées à 16,05; 14,14; 16,23; 15,70 GHz, associées à des épaisseurs calculées de 20; 25; 27; 31 et 29 mm, respectivement. En effet, ces importantes perte de réflexion sont dues à la substitution du Fe<sup>3+</sup> dans l'hexaferrite de baryum avec les ions trivalent ayant un moment magnétique inférieur modifiant ainsi l'anisotropie magnétocristalline du matériau le long de l'axe c [20]. Comme conséquence, la constante d'anisotropie diminue et la fréquence du pic de réflexion est située à la bande Ku [21]. L'évolution de la bande d'absorption (perte par réflexion > - 21 dB) des composites Polyaniline est présentée dans la figure V. 20.

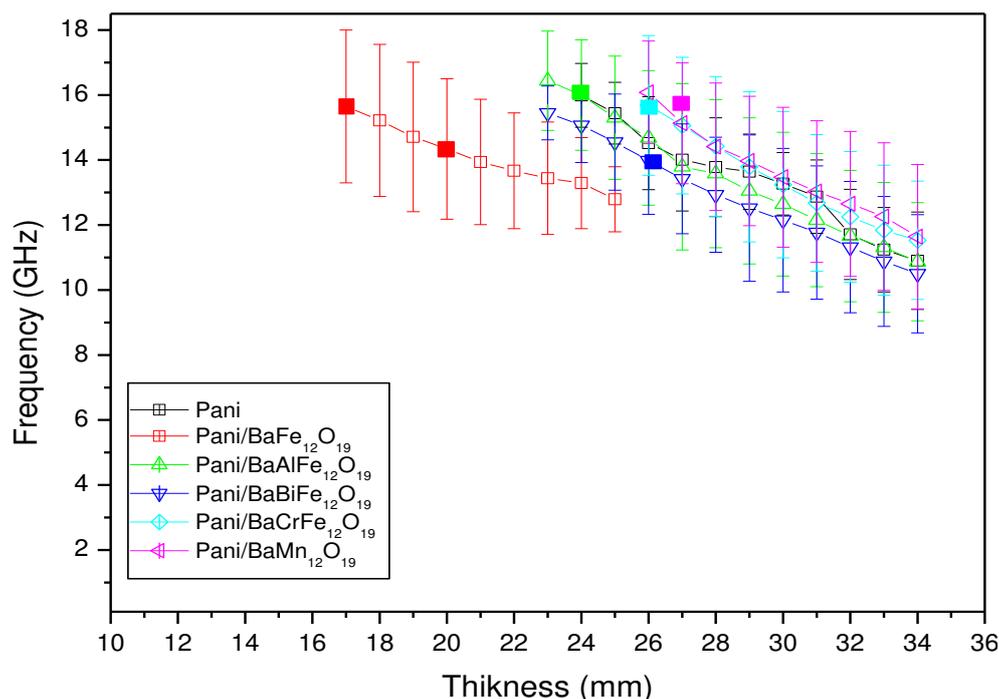


Figure V. 21. Évolution de la bande passante de différents matériaux composites en fonction de l'épaisseur

Nous observons que les valeurs du coefficient de réflexion pour tous les échantillons sont inférieures à - 40 dB. Ces résultats peuvent être associés à des propriétés de blindage prometteuses. En effet, la variation des propriétés d'absorption des microondes après la substitution du  $Fe^{3+}$  peut être attribuée aux changements suivants : la distribution, le moment magnétique, l'échange des ions et l'anisotropie magnétocristalline après que l'ion trivalent entre dans la maille de hexaferrite de baryum. En fait, les propriétés du  $BaFe_{12}O_{19}$  proviennent des interactions d'échange entre les ions d'oxygène et les ions métalliques occupant des positions particulières dans sa structure cristalline hexagonale [22].

#### IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons développé un programme de simulation numérique pour calculer le coefficient de perte par réflexion RL en fonction de la fréquence, de l'épaisseur, de la permittivité et de la perméabilité.

Les calculs ont montré que la Polyaniline obtenue par polymérisation en milieu acide HCl présente un coefficient de perte RL minimale de - 78 dB à 12,72 GHz pour une épaisseur de 23 mm et une largeur de bande de fréquence allant de 8,30 GHz à 14,59 GHz. La Polyaniline

## **Chapitre 5 : Évaluation des performances d'absorption des ondes électromagnétiques en hyperfréquences (1 GHz – 18 GHz) des composites Pani/hexaferrites de baryum**

synthétisée par voie solide montre huit pics de réflexion qui apparaissent dans la bande Ku et dans la bande X. Son coefficient de perte minimale est de -107,27 dB à 14,75 GHz pour une épaisseur de 27 mm et une largeur de bande égale à 5,8 GHz. Ce qui met en évidence l'effet du mode de polymérisation sur les propriétés d'absorption des ondes électromagnétiques.

Ces résultats ont montré que les performances des composites Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> obtenus par polymérisation par voie aqueuse restent faibles par rapport à ceux préparé par voie solide.

Nous avons ensuite étudiés l'effet du dopant acide sur la Polyaniline dans les composites par voie solide. Les résultats obtenus attestent que l'évolution du coefficient de réflexion est attribuée à la nature et au volume du contre ion. En effet, ces variations sont attribuées à la présence d'une polarisation interfaciale associée à la conductivité du composite qui dépend de l'acide dopant.

Enfin, l'étude de l'effet de la substitution du fer dans le ferrite sur les performances d'absorption des composites a révélé que le coefficient de réflexion RL des structures hybrides Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> se déplace de la bande X vers la bande Ku avec la substitution.

Ces variations sont associées à la formation de dipôles entre les ions de substitution du fer et des ions O<sup>2-</sup> dans le ferrite qui sont responsables de la résonance ferromagnétique, de l'anisotropie magnéto-cristalline et des interactions avec le polymère.

**Références Bibliographiques**

- [1] W.B. Weir, Proc. IEEE Trans. Instrum. Meas. 62 (1974) p 33
- [2] A.M. Nicolson, G.F. Ross, IEEE Trans. Instrum. Meas. 19 (1970) p 377, A.M. Nicolson, IEEE Trans. Instrum. Meas. 17 (1968) p 395
- [3] J. Baker-Jarvis, M.D. Janezic, J.H. Jr. Grosvenor, R.G. Geyer, Transmission/Reflection and short-circuit line method for measuring permittivity and permeability, Nat. Inst. Stand Tech. Tech. Note 1355-R, (1993)
- [4] Y. Naito, K. Suetake, IEEE Trans. Microwave Theory Tech. 19 (1971) p 65
- [5] D.D.L Chung, Composite Materials Science and Applications, Springer (India) Private Limited, in: B. Derby (Ed.), New Delhi, India (2002) p 73
- [6] U. Liu, J. Zhang, Y. Li, M. Zhang, Mater. Chem. Phys. 163 (2015) p 470
- [7] N.J. Pinto, G.P Sinha, F.M. Aliev, Synth. Met. 94 (1998) p 199
- [8] B.K.P. Scaife, Principles of Dielectrics, Clarendon Press, Oxford (1989)
- [9] J.C. Maxwell-Garnett, Colours in metals glasses in metallic films, Transactions of the Royal Society London , vol. CCIII (1904)
- [10] H.L. Zhu, Y.J. Bai, R. Liu, N. Lun, Y.X. Qi, F.D. Han, J.Q. Bi, J. Mater. Chem. 21 (2011) p 13581
- [11] C.G. Koops, Phys. Rev. 83 (1951) p 121
- [12] J.L. Snoek, Physica 14 (1948) p 207
- [13] B. Zhang, Y. Du, P. Zhang, H. Zhao, L. Kang, J. Appl. Polym. Sci. 130 (2013) p 1909
- [14] P. Xu, X. Han, J. Jiang, X. Wang, X. Li, A. Wen, J. Phys. Chem. C 111 (2007) p 12603
- [15] M. Fahlman, S. Jasty, A.J. Epstein, Synth. Met. 85 (1997) p 1323
- [16] A. Chevalier, M. Le Floch, Appl. Phys. 90 (2001) p 3462
- [17] J.L. Snoek, Physica 14 (1948) p 207
- [18] B. Zhang, Y. Du, P. Zhang, H. Zhao, L. Kang, X. Han, P. Xu, J. Appl. Polym. Sci. 130 (2013) p 1909
- [19] P. Xu, X. Han, J. Jiang, X. Wang, X. Li, A. Wen, J. Phys. Chem. C 111 (2007) p 12603
- [20] A. Ghasemi, X. Liu, A. Morisako, S.E. Shirsath, IEEE Trans. Magn. 49 (2013) p 4218
- [21] A. Ghasemi, S. E. Shirsath, X. Liu and A. Morisako, J. Appl. Phys. 111 (2012) p 07B543
- [22] Z. De-Xu, L. Qiao-Ling, Y. Yun, Z. Cun-ru, Synth. Met. 160 (2010) p 866
- [23] J. Liu, J. Zhang, Y. Li, M. Zhang, Mater. Chem. Phys. 163 (2015) p 470

# **|| Conclusion Générale et Perspectives**

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont pour but d'évaluer les performances d'absorption des ondes électromagnétiques (E.M.) en hyperfréquences des composites Polyaniline/hexaferrite de baryum. Pour atteindre cet objectif et grâce aux connaissances théoriques acquises sur ce thème, nous avons effectué de nombreuses caractérisations structurales, physico-chimiques, magnétiques et électriques qui ont servi d'appui à l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus.

Les approches, tant expérimentales que théoriques, que nous avons traité dans cette étude, nous ont permis de développer le procédé d'élaboration des matériaux composites Polyaniline/hexaferrite de baryum adéquat afin de mesurer les coefficients de pertes par réflexion des ondes électromagnétiques (RL) dans le domaine des hyperfréquences (1GHz – 18GHz).

Pour commencer, la synthèse de l'hexaferrite de baryum a été réalisée par voie hydrothermale statique et dynamique. Une optimisation de la synthèse (le pH du milieu, la température et le temps de réaction) a été établie afin d'estimer les meilleures conditions d'obtention d'un hexaferrite pur, bien cristallisé et homogène. En effet, l'étude comparative des deux méthodes utilisées a permis de montrer que la voie hydrothermale dynamique permet d'obtenir un ferrite pur sans phases secondaires à une température de 220 °C pendant 8 heures pour un rapport  $[\text{OH}^-]/[\text{NO}_3^-]$  égal à 1:1.

Les analyses structurales et microstructurales par DRX, IRTF et MEB couplé à l'analyse élémentaire EDX confirment la formation de poudre de  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  pur, homogène, cristallisé dans la phase magnétoplombite hexagonale de type P63/mmc.

Les tailles moyennes des cristallites obtenues par DRX sont de l'ordre de 134 nm pour la méthode dynamique et 542 nm pour la méthode statique. Parallèlement avec l'étude structurale et morphologique, les propriétés magnétiques des hexaferrites calcinés à 700, 800, 900 et 1000 °C ont été mesurées par magnétométrie à échantillon vibrant (VSM). Ces mesures confirment le comportement ferromagnétique des échantillons après calcination. L'aimantation à saturation  $M_s$  et la coercivité  $H_c$  de  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  obtenues par voie hydrothermale dynamique, calciné à 1000 °C sont égales à 61,4  $\text{Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$  et 0,12 T respectivement contre des valeurs de  $M_s$  et  $H_c$  égales à 44,8  $\text{Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$  et 0,1 T pour la voie hydrothermale statique.

Tout en restant dans la synthèse des hexaferrites, la deuxième étape concerne la substitution du fer ( $\text{Fe}^{3+}$ ) dans  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  par des ions bivalents ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ ) et des ions trivalents ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$ ), toujours par voie hydrothermale dynamique, afin d'étudier l'effet de la distribution de ces ions dans la maille hexagonale sur le comportement magnétique et de choisir l'échantillon optimal qui sera utilisé par la suite pour l'élaboration du composite  $\text{Pani}/\text{BaM}_e\text{Fe}_{11}\text{O}_{19}$  pour l'étude des absorptions des ondes électromagnétiques en hyperfréquences.

Cette étude a montré que, dans le cas des ions bivalents, le défaut de charges créé induit l'apparition de phases secondaires (des oxydes) responsables de la modification des valeurs de  $M_s$  et  $H_c$  et donc du comportement ferromagnétique de l'échantillon. Tandis que dans le cas des ions trivalents, la situation est beaucoup plus apprêtée. En effet, nous avons classé les ions de substitution, selon leur moment magnétique ionique  $\mu_B$ , en ions non magnétiques :  $\text{Al}^{3+}$  ( $0 \mu_B$ ),  $\text{Bi}^{3+}$  ( $0 \mu_B$ ) et ions magnétiques :  $\text{Cr}^{3+}$  ( $3 \mu_B$ ) et  $\text{Mn}^{3+}$  ( $5 \mu_B$ ) pour étudier l'effet de la distribution de ces ions dans la maille cristalline et son impact sur le comportement magnétique des ferrites ainsi substitués.

L'étude magnétique a révélé que les paramètres magnétiques dépendent directement de la nature, de la concentration et de la distribution des ions de substitution sur les cinq sites cristallographiques du fer dans la maille de  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . En effet, les valeurs des paramètres magnétiques ( $M_s$ ,  $M_r$ ,  $H_c$  et  $(BH)_{\max}$ ) des hexaferrites diminuent lors de la substitution avec les ions trivalents non magnétiques ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ) et augmentent avec les ions magnétiques ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ) par considération à l'hexaferrite  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  pur. En fait, les ions  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  ont tendance à occuper les sites tétraédriques, alors que l'ion  $\text{Bi}^{3+}$  occupe les sites octaédriques. Pour ce qui est de l'ion manganèse, celui-ci remplace les ions  $\text{Fe}^{3+}$  dans les cinq sites, en conséquence, l'échantillon correspondant présente un changement au niveau des paramètres magnétiques : on observe les valeurs maximales de  $M_s$ ,  $M_r$ ,  $H_c$  et  $(BH)_{\max}$  ( $M_s = 61,10 \text{ Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $M_r = 33,16 \text{ Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $H_c = 0,430 \text{ T}$ ;  $(BH)_{\max} = 7,47 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ ). Cette investigation a montré que la substitution du fer dans l'hexaferrite de baryum peut modifier profondément les propriétés structurales, morphologiques et magnétiques du matériau.

La suite de ce travail a été consacrée à l'étude des composites Polyaniline/hexaferrite de baryum.

Dans une première partie, une analyse complète de l'effet du mode de préparation du composite Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, du taux de ferrite, de la nature de l'acide dopant de la matrice polymérique: la Polyaniline et de la substitution du fer dans l'hexaferrite de baryum a été réalisée.

Les composites Polyaniline/hexaferrite de baryum ont été élaborés par deux méthodes : la polymérisation chimique oxydative en milieu acide HCl avec ou sans agitation (Aqueous-Based Polymerization with or without stirring) et la polymérisation oxydative par voie solide (Solid-Based Polymerization). Les caractérisations structurales et morphologiques menées sur ces échantillons ont montré qu'il y a une forte interaction entre les particules magnétiques du ferrite et la Polyaniline dans les composites obtenus par la voie solide. Ces derniers présentent des particules moins agglomérées et révèlent une bonne stabilité thermique.

Les résultats expérimentaux de nos échantillons ont mis en évidence que la conductivité électrique  $\sigma_{dc}$  des composites élaborés par polymérisation en milieu acide HCl est supérieure à celle des échantillons obtenus par voie solide. Ce qui est conforme avec les résultats de la littérature, en effet, la polymérisation en milieu acide aqueux favorise la croissance des macromolécules des chaînes polymériques qui deviennent plus étendues facilitant ainsi le transport de charges et ce quelque soit le taux de ferrites incorporé.

Par contre, l'analyse de ces résultats a montré que les propriétés magnétiques sont fortement influencées par le mode d'incorporation de l'hexaferrite dans la matrice polymérique. En effet, les meilleures valeurs des paramètres magnétiques ( $M_s$ ,  $M_r$  et  $H_c$ ) ont été observées pour les composites élaborés par voie solide. Ceci s'explique par le fait qu'une fraction des particules magnétiques peut être altérée en milieu acide aqueux.

Ceci étant, pour le même mode d'incorporation de ferrite dans la matrice polymérique, les propriétés magnétiques sont étroitement liées au taux de charge de ferrite. Ce qui est bienséant vu que ces inclusions sont responsables du comportement ferromagnétique.

Après l'optimisation du processus de mise en œuvre, une investigation est établie pour étudier l'effet de la nature de l'acide dopant utilisé au cours de la polymérisation chimique oxydative de la Polyaniline.

Le dopage de la Polyaniline a été effectué par quatre acides différents: l'acide chlorhydrique HCl, l'acide 10-camphre sulfonique CSA, l'acide paratoluène sulfonique TSA et l'acide naphthalène sulfonique NSA. La polymérisation a été réalisée par voie solide en variant la fraction volumique du ferrite dans le composite (20, 50 et 70 %).

Les résultats expérimentaux ont montré qu'une meilleure conductivité  $\sigma_{dc}$ , une bonne cristallinité et une stabilité thermique améliorée ont été observées pour l'acide camphre sulfonique CSA. Signalons par ailleurs, que les valeurs des mesures magnétiques ( $M_s$ ,  $M_r$  et  $H_c$ ) de nos échantillons n'indiquent aucune dépendance avec la nature de l'acide dopant. Ces derniers ne dépendent que du taux de ferrites incorporés dans la matrice polymérique.

Dans une deuxième partie, nous avons effectué les caractérisations structurales, thermiques, électriques et magnétiques des composites élaborés avec les hexaferrites substitués (avec une fraction volumique en ferrite de 10 %).

L'analyse thermogravimétrique a signalé que la stabilité thermique des composites élaborés en effectuant différentes substitution du fer ( $Fe^{3+}$ ) dans l'hexaferrite de baryum par les ions  $Al^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  et  $Mn^{3+}$  est fortement influencée par la nature de l'ion de substitution. En effet, si nous considérons le rayon atomique des ions de substitution, nous pouvons les classer en ions "volumineux" dont le rayon ionique est supérieure à celui de  $Fe^{3+}$  (67 pm) tels que  $Bi^{3+}$  (96 pm),  $Mn^{3+}$  (70 pm) et en ions "peu volumineux" dont le rayon ionique est inférieur à celui de  $Fe^{3+}$  tels que  $Cr^{3+}$  (64 pm) et  $Al^{3+}$  (57 pm).

Cette analyse montre que la stabilité des composites est améliorée dans le cas de la substitution du ferrite avec des ions "peu volumineux".

Puisque les paramètres structuraux de la maille hexagonale sont fortement influencés par la nature de l'ion de substitution et de ce fait par son rayon ionique, l'interaction polymère-ferrite sera autant affectée.

## Conclusion Générale et Perspectives

---

Finalement, pour l'application de ces composites hybrides Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> et Pani/BaMeFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub> (avec  $Me = Al, Bi, Cr$  et  $Mn$ ) dans l'absorption des ondes électromagnétiques, des mesures de la permittivité diélectrique et de la perméabilité magnétique ont été déterminées dans la gamme de fréquence de 1 GHz à 18 GHz.

Par la suite, nous avons développé un programme de simulation numérique pour calculer le coefficient de perte par réflexion RL "Reflexion Loss" en fonction de la fréquence, de l'épaisseur, de la permittivité et de la perméabilité.

Les calculs ont montré que dans le cas de la Polyaniline pure obtenue par polymérisation en milieu acide le coefficient de perte minimale est de - 78 dB à 12,72 GHz pour une épaisseur de 23 mm et une largeur de bande de fréquence allant de 8,30 GHz à 14,59 GHz, alors que pour la Pani obtenue par voie solide le coefficient de perte minimale est de -107,27 dB à 14,75GHz pour une épaisseur de 27 mm et une largeur de bande égale à 5,8 GHz. Ce qui met en évidence l'effet du mode de polymérisation sur les propriétés d'absorption des ondes électromagnétiques.

Suite à l'intégration de l'hexaferrite de baryum dans la matrice polymérique par voie solide et pour un taux de charge de 70 %, le calcul a donné un coefficient de perte minimale de - 58 dB, à 14,3 GHz pour une épaisseur de 20 mm, avec une largeur de bande de 2,8 GHz.

La Polyaniline synthétisée par voie solide montre huit pics de réflexion qui apparaissent dans la bande Ku et en bande X. La largeur de ces bandes augmente de 1,7 GHz à 2,5 GHz avec l'augmentation de l'épaisseur du matériau. Ces résultats ont montré que les performances des composites Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> obtenus par polymérisation par voie aqueuse restent faibles par rapport à ceux préparé par voie solide.

Suite à ce bilan, nous avons étudiés l'effet du dopant acide sur la Polyaniline dans les composites par voie solide. Pour ce faire, le coefficient de perte RL des composites dopés par les acides HCl, CSA, NSA et TSA a été déterminé.

Les résultats obtenus attestent que l'évolution du coefficient de réflexion est attribuée à la nature et au volume du contre ion. En effet, ces variations sont allouées à la présence d'une polarisation interfaciale associée à conductivité du composite qui dépend de l'acide dopant.

En fait, les particules magnétiques sont enrobées par la couche conductrice du polymère qui introduit des interactions et des charges de polarisation sur la surface des particules. La présence de ces phénomènes reflète une réponse complexe aux ondes électromagnétiques.

Enfin, l'étude de l'effet de la substitution du fer dans le ferrite sur les performances d'absorption des composites a révélé que les structures hybrides Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> présentent des bandes d'absorption dans la bande X qui se déplacent vers la bande Ku avec la substitution. Ces variations sont associées à la formation de dipôles entre les ions de substitution du fer et des ions O<sup>2-</sup> dans le ferrite qui sont responsables de la résonance ferromagnétique, de l'anisotropie magnéto-cristalline et des interactions avec le polymère.

Les perspectives envisageables en prolongement direct de cette thèse concernent l'étude des propriétés magnétiques, diélectriques puis le calcul du coefficient de perte RL et l'efficacité de blindage SE sur des films composites pour des épaisseurs beaucoup plus faibles.

## **|| Annexes**

## Annexe A : Fiche ICDD du BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>

### Name and formula

Reference code: 01-074-1121  
Common name: Barium dodecairon(III) oxide  
ICSD name: Barium Iron Oxide  
Empirical formula: BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>  
Chemical formula: BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>

### Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal  
Space group: P63/mmc  
Space group number: 194  
  
a (Å): 5.8930  
b (Å): 5.8930  
c (Å): 23.1940  
Alpha (°): 90.0000  
Beta (°): 90.0000  
Gamma (°): 120.0000  
  
Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 5.29  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 697.56  
Z: 2.00  
  
RIR: 2.54

### Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic  
Corrosion  
ICSD Pattern  
Quality: Calculated (C)

### Comments

ICSD collection code: 026834

### References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)  
Structure: Townes, W.D., Fang, J.H., Perrotta, A.J., Z.  
*Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys.,  
Kristallchem.*, **125**, 11, (1967)

**Peak list**

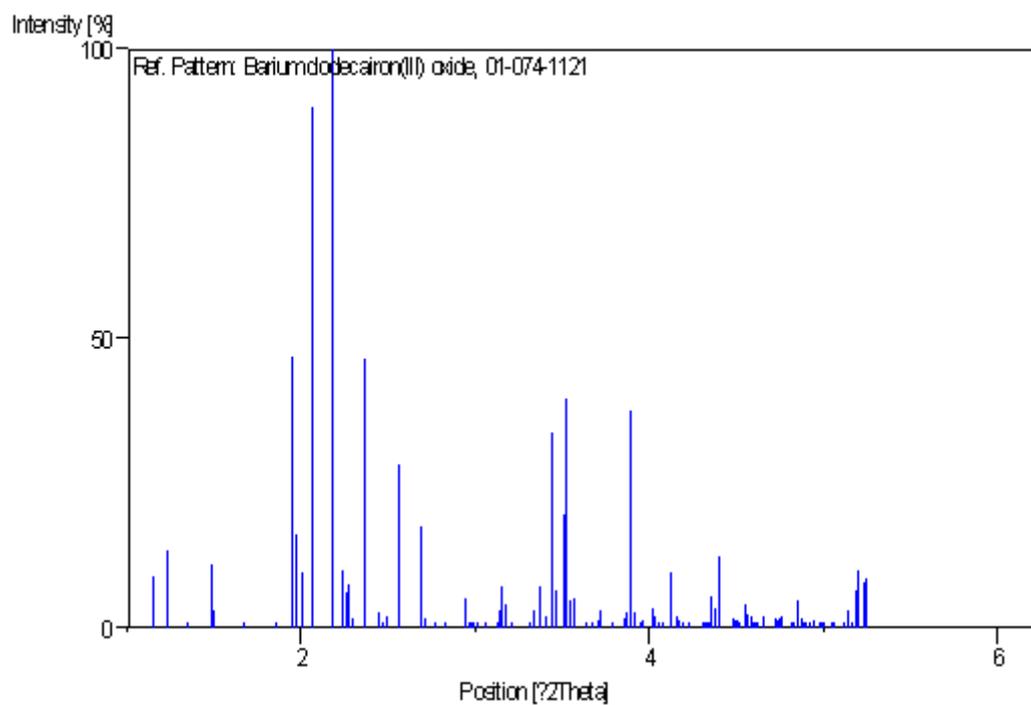
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	2	11.59700	0.494	1.1
2	0	0	4	5.79850	0.988	0.1
3	1	0	1	4.98426	1.150	8.8
4	1	0	2	4.67118	1.227	13.5
5	1	0	3	4.25921	1.345	0.1
6	0	0	6	3.86567	1.482	10.9
7	1	0	4	3.83099	1.496	3.2
8	1	0	5	3.43268	1.669	0.7
9	1	0	6	3.08147	1.859	1.0
10	1	1	0	2.94650	1.945	46.8
11	0	0	8	2.89925	1.976	16.1
12	1	1	2	2.85577	2.006	9.6
13	1	0	7	2.77908	2.062	90.1
14	1	1	4	2.62681	2.181	100.0
15	2	0	0	2.55174	2.246	9.8
16	2	0	1	2.53644	2.259	6.2
17	1	0	8	2.52087	2.273	7.4
18	2	0	2	2.49213	2.299	1.5
19	2	0	3	2.42317	2.365	46.4
20	1	1	6	2.34338	2.445	2.6
21	2	0	4	2.33559	2.453	1.7
22	0	0	10	2.31940	2.470	0.5
23	1	0	9	2.30045	2.491	2.1
24	2	0	5	2.23580	2.563	28.3
25	2	0	6	2.12961	2.691	17.7
26	1	0	10	2.11156	2.714	1.5
27	1	1	8	2.06658	2.773	0.9
28	2	0	7	2.02170	2.834	0.4
29	1	0	11	1.94877	2.940	5.1
30	0	0	12	1.93283	2.965	0.2
31	2	1	1	1.92230	2.981	1.1
32	2	0	8	1.91550	2.992	0.8
33	2	1	2	1.90280	3.011	0.6
34	2	1	3	1.87157	3.062	0.6
35	2	1	4	1.83032	3.131	0.9
36	1	1	10	1.82250	3.144	3.1
37	2	0	9	1.81326	3.160	7.1
38	1	0	12	1.80754	3.170	4.1
39	2	1	5	1.78109	3.217	0.5
40	2	1	6	1.72599	3.320	0.6
41	2	0	10	1.71634	3.339	2.9
42	3	0	0	1.70116	3.369	7.2
43	3	0	1	1.69661	3.378	3.9
44	1	0	13	1.68315	3.405	2.1
45	2	1	7	1.66703	3.438	33.7
46	3	0	3	1.66142	3.449	18.6
47	0	0	14	1.65671	3.459	6.6
48	3	0	4	1.63236	3.511	19.5
49	2	0	11	1.62543	3.526	39.7
50	1	1	12	1.61614	3.546	4.8
51	2	1	8	1.60597	3.568	5.1
52	1	0	14	1.57577	3.637	0.8
53	3	0	6	1.55706	3.680	0.5
54	2	1	9	1.54427	3.711	1.4
55	2	0	12	1.54074	3.719	3.1
56	3	0	7	1.51336	3.787	0.1

## Annexes

---

57	2	1	10	1.48308	3.864	1.5
58	1	0	15	1.47983	3.873	2.7
59	2	2	0	1.47325	3.890	37.7
60	2	0	13	1.46219	3.919	2.8
61	0	0	16	1.44963	3.953	0.6
62	1	1	14	1.44410	3.968	1.3
63	2	1	11	1.42323	4.027	3.4
64	3	0	9	1.41974	4.036	1.9
65	3	1	1	1.41282	4.056	0.6
66	3	1	2	1.40503	4.079	0.6
67	2	0	14	1.38954	4.124	9.6
68	2	2	6	1.37666	4.163	2.0
69	3	0	10	1.37175	4.178	1.3
70	2	1	12	1.36534	4.197	0.6
71	3	1	5	1.35383	4.233	0.2
72	3	1	6	1.32915	4.312	0.1
73	3	0	11	1.32399	4.329	0.1
74	2	0	15	1.32242	4.334	0.1
75	1	0	17	1.31807	4.348	0.5
76	2	2	8	1.31341	4.363	5.5
77	2	1	13	1.30978	4.376	3.3
78	3	1	7	1.30166	4.403	12.5
79	3	0	12	1.27700	4.488	1.6
80	4	0	1	1.27395	4.499	1.4
81	3	1	8	1.27196	4.506	1.3
82	4	0	2	1.26822	4.519	0.6
83	4	0	3	1.25885	4.553	4.1
84	2	1	14	1.25680	4.560	2.3
85	1	0	18	1.24935	4.587	2.1
86	4	0	4	1.24606	4.599	1.1
87	2	2	10	1.24359	4.609	0.2
88	3	1	9	1.24064	4.619	0.7
89	3	0	13	1.23019	4.659	2.1
90	4	0	6	1.21159	4.730	1.5
91	3	1	10	1.20823	4.743	1.2
92	2	1	15	1.20648	4.750	1.5
93	2	0	17	1.20317	4.763	2.1
94	4	0	7	1.19065	4.814	0.1
95	1	0	19	1.18688	4.829	0.6
96	1	1	18	1.18060	4.855	4.8
97	3	1	11	1.17521	4.877	1.7
98	2	2	12	1.17169	4.891	0.9
99	3	2	1	1.16933	4.901	0.4
100	3	2	2	1.16490	4.920	0.5
101	0	0	20	1.15970	4.942	1.3
102	3	2	3	1.15762	4.951	0.7
103	2	0	18	1.15022	4.983	0.1
104	3	2	4	1.14766	4.994	0.1
105	3	0	15	1.14342	5.013	1.0
106	3	2	5	1.13522	5.049	0.1
107	1	0	20	1.13087	5.068	0.2
108	4	0	10	1.11790	5.127	0.5
109	2	1	17	1.11367	5.147	2.9
110	3	1	13	1.10857	5.170	1.1
111	3	2	7	1.10393	5.192	6.5
112	2	0	19	1.10092	5.206	9.8
113	4	1	4	1.09368	5.241	7.8
114	4	0	11	1.09159	5.251	8.7

**Stick Pattern**



## Annexe B : Fiche ICDD du Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### Name and formula

Reference code: 01-086-0550  
Mineral name: Hematite, syn  
Common name: Diiron(III) oxide - alpha  
ICSD name: Iron Oxide  
Empirical formula: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Chemical formula: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### Crystallographic parameters

Crystal system: Rhombohedral  
Space group: R-3c  
Space group number: 167

a (Å): 5.0355  
b (Å): 5.0355  
c (Å): 13.7471  
Alpha (°): 90.0000  
Beta (°): 90.0000  
Gamma (°): 120.0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 5.27  
Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 5.26  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 301.87  
Z: 6.00

RIR: 3.27

### Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic  
Mineral  
Alloy, metal or intermetallic  
Corrosion  
Pharmaceutical  
ICSD Pattern  
Quality: Calculated (C)

### Comments

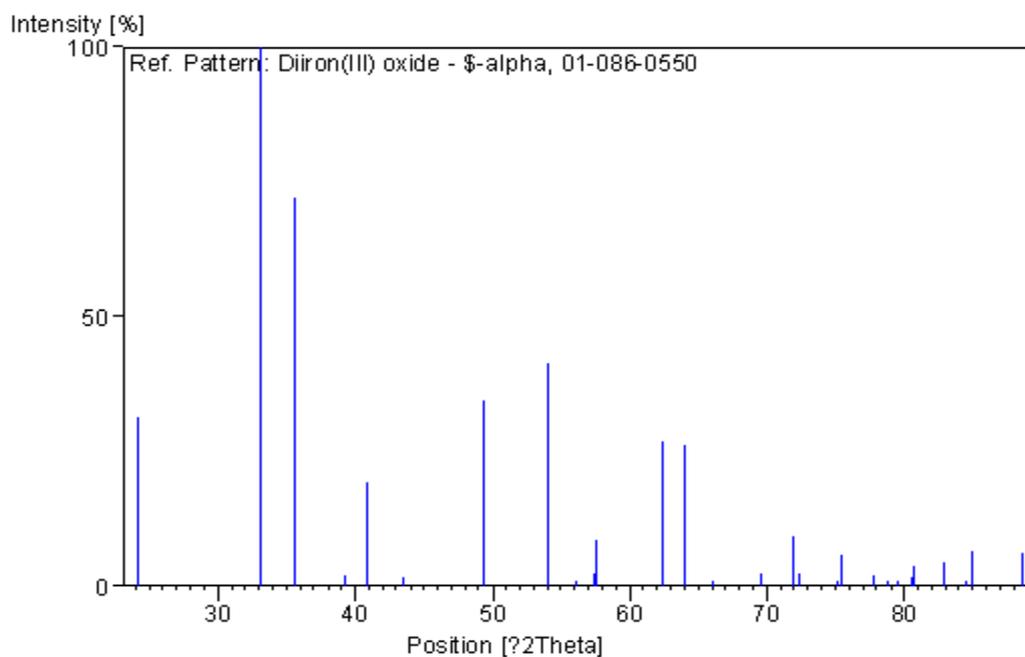
Additional pattern: See PDF 00-033-0664.  
ICSD collection code: 081248

### References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)  
Structure: Maslen, E.N., Streltsov, V.A., Streltsova, N.R.,  
Ishizawa, N., *Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science*, **50**, 435, (1994)

**Peak list**

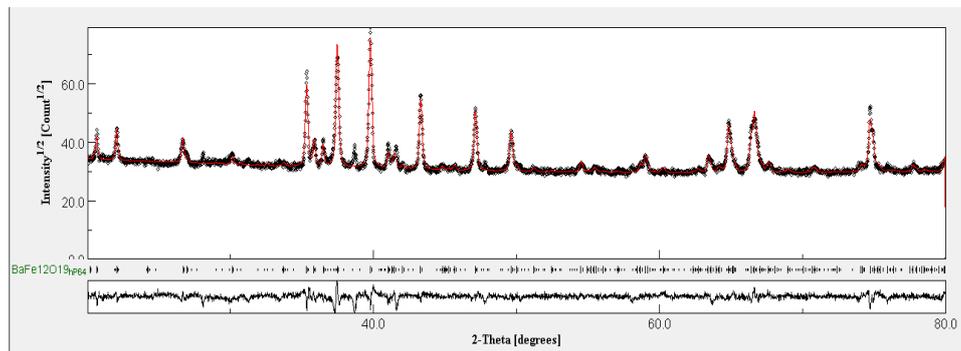
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	2	3.68230	24.150	31.5
2	1	0	4	2.69928	33.162	100.0
3	1	1	0	2.51775	35.630	72.3
4	0	0	6	2.29118	39.291	1.9
5	1	1	3	2.20661	40.863	19.3
6	2	0	2	2.07837	43.509	1.8
7	0	2	4	1.84115	49.465	34.6
8	1	1	6	1.69456	54.075	41.3
9	2	1	1	1.63653	56.158	0.5
10	1	2	2	1.60282	57.448	2.5
11	0	1	8	1.59874	57.608	8.7
12	2	1	4	1.48618	62.438	26.9
13	3	0	0	1.45362	64.000	26.3
14	1	2	5	1.41368	66.034	0.2
15	2	0	8	1.34964	69.604	2.5
16	1	0	10	1.31111	71.962	9.1
17	1	1	9	1.30592	72.293	2.2
18	2	1	7	1.26252	75.198	0.3
19	2	2	0	1.25888	75.453	5.7
20	0	3	6	1.22743	77.742	2.0
21	2	2	3	1.21390	78.776	0.9
22	1	3	1	1.20483	79.486	0.1
23	3	1	2	1.19119	80.581	1.6
24	1	2	8	1.18951	80.718	3.6
25	0	2	10	1.16288	82.967	4.4
26	0	0	12	1.14559	84.506	0.2
27	1	3	4	1.14090	84.935	6.6
28	2	2	6	1.10331	88.561	6.1

**Stick Pattern**

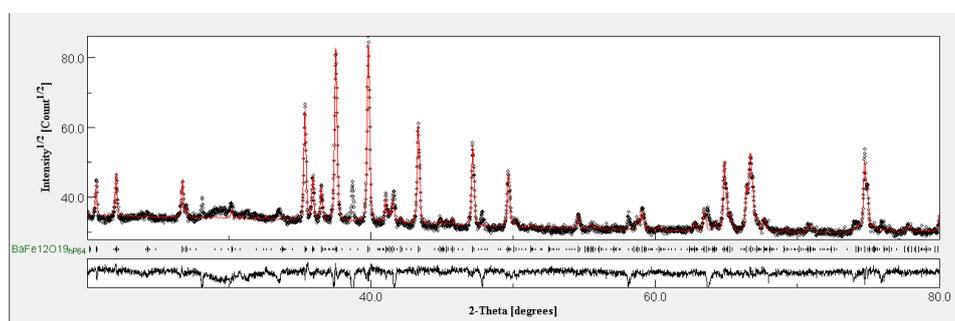
## Annexe C : Caractéristiques physicochimiques des acides organiques

Nom de l'acide	Formule chimique	Caractéristiques physicochimiques
Acide Camphre Sulfonique (CSA)	$C_{10}H_{16}O_4S$	Masse molaire : 232,26 g.mol <sup>-1</sup> Solubilité dans l'eau : très soluble Point de fusion : 195 – 200 °C pka = 1,2 dans l'eau
Acide Naphtalène-2-Sulfonique (NSA)	$C_{10}H_8O_3S$	Masse molaire : 208,23 g.mol <sup>-1</sup> Solubilité dans l'eau : très soluble Point de fusion : 124 °C pka = 0,17
Acide paraToluène Sulfonique (p-TSA)	$C_7H_8O_3S$	Masse molaire : 172,20 g.mol <sup>-1</sup> Solubilité dans l'eau : 750 g.L <sup>-1</sup> Point de fusion : 106 °C pka = -6,5

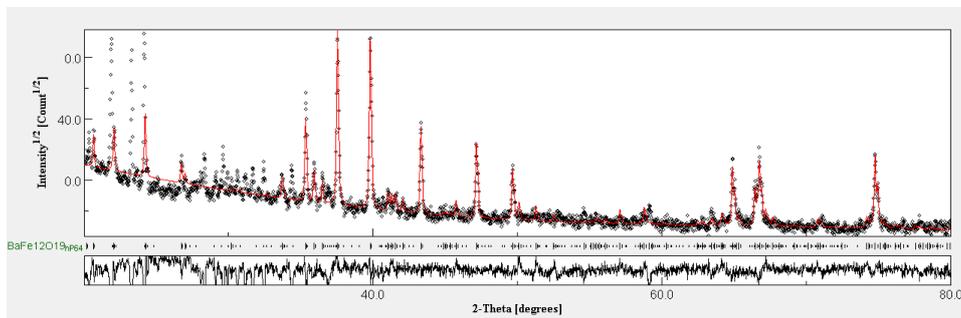
## Annexe D : Affinement par la méthode de Rietveld



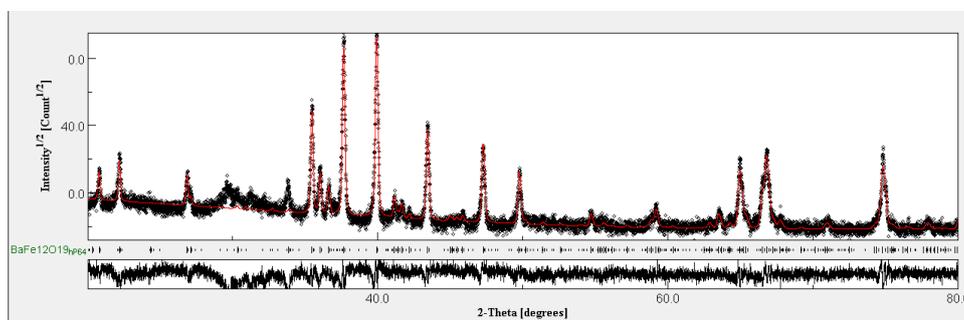
(a)



(b)



(c)



(d)

Résultats d'affinement Rietveld des diffractogrammes RX observés (pointillés) des échantillons 20HCl(a), 20CSA (b), 20NSA (c) et 20TSA (d)

---

## Annexe E : Script Matlab utilisé pour le calcul des coefficient de perte par reflexion dans un composite Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>

```
% clc
% close all
% clear all

fin = fopen('res-composite','r');
fout = fopen('composite.txt','w');

while ~feof(fin)
s = fgetl(fin);
s = strrep(s, ',', '.');
fprintf(fout, '%s\r\n', s);
end
fclose(fin);
fclose(fout);

CC =load ('composite.txt');
%%%%%%%%%%
epaisseur = 34e-3;
%%%%%%%%%%
%%%impédance 0
Zo = 4*pi*10^-7*3e9;
%%%perméabilité relative
mu_r = CC(:,2) - j*CC(:,3);
%%%permettivité relative
epsilone_r = CC(:,4) + j*CC(:,5);
%%%impédance
Z_in = Zo*sqrt(mu_r./epsilone_r).*tanh(
(j*2*pi*CC(:,1)*1e9*epaisseur/3e9).*sqrt(mu_r.*epsilone_r));
%%%perte par reflexion
RL_db = 20*log( abs((Z_in - Zo)./(Z_in + Zo)) );
%%%tracé
plot(CC(:,1),RL_db)
```

## Annexe F : Ondes et bandes de fréquences en micro-ondes

Nom de la bande	Plage de fréquence	Longueur d'onde	Application
<b>L</b>	1 -2 GHz	15 – 30 cm	Téléphonie, Contrôle aérien de longue portée et surveillance aérienne, le GPS et les radars de trafic aérien passifs
<b>S</b>	2 – 4 GHz	7,5 - 6,15 cm	Wi-Fi, Bluetooth, four à micro-ondes, radars de trafic aérien local, radars météorologiques et navals
<b>C</b>	4 – 8 GHz	3,75 – 7,5 cm	Hiperlan, transpondeurs satellitaires
<b>X</b>	8- 12 GHz	2,5 - 3,75 cm	Autodirecteurs de missiles, radars à résolution moyenne de cartographie
<b>Ku</b>	12 – 18 GHz	1,67 – 2,5 cm	Radar de cartographie à haute résolution et l'altimétrie satellitaire
<b>K</b>	18 – 27 GHz	1,11 – 1,67 cm	HiperACCESS, radars routiers, radars anticollisions automobile
<b>Ka</b>	27 – 40 GHz	0,75 – 1,11 cm	Radars de courte portée, surveillance au sol des aéroports
<b>Q</b>	40 – 60 GHz	5 – 7,5 mm	Communication militaires
<b>V</b>	50 – 75 GHz	6 – 4 mm	Fréquence peu utilisée car fortement absorbée par l'atmosphère
<b>W</b>	75 -110 GHz	2,7 – 4mm	Expérimentations et recherches scientifiques sur les satellites
<b>D&amp;G</b>	110-300 GHz	2,7 -1 mm	Radioastronomie, recherches spatiales, Expérimentations et recherches scientifiques

**Titre :** Synthèse, caractérisation et étude des propriétés magnétiques et diélectriques de nanocomposites Polyaniline/hexaferrite pour l'absorption des micro-ondes

**Mots clés :** Polyaniline, hexaferrite, composite, propriétés magnétiques, propriétés diélectriques, propriétés électromagnétiques

**Résumé :** Ces travaux de thèse consistent à élaborer des nanocomposites Polyaniline/hexaferrite pour l'absorption des micro-ondes. L'idée principale est la mise en œuvre de matériaux composites à base de polymères conducteurs intrinsèques telle la Polyaniline que nous avons dopée avec différents types d'acides (HCl, CSA, NSA et TSA...) et l'hexaferrite de baryum de type magnétoplombite (M) stœchiométrique ou substitué. Au niveau de l'hexaferrite de baryum, la substitution du  $Fe^{3+}$  s'est faite par les ions  $Al^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  et  $Mn^{3+}$ .

L'hexaferrite de baryum et les hexaferrites substitués par les différents ions cités ci-dessus ont été synthétisés par voie hydrothermale dynamique en faisant varier divers paramètres au cours de la synthèse (pH, température, temps, rapport  $[OH^-]/[NO_3^-]$ ...).

L'élaboration des composites Polyaniline/hexaferrite (pur ou substitués) a été effectuée par polymérisation oxydative en utilisant plusieurs techniques de synthèse : la polymérisation chimique en solution (en tenant compte de la nature de l'acide utilisé) avec ou sans agitation (Aqueous-Based Polymerization with or without stirring) et la polymérisation oxydative par voie solide (Solid-Based Polymerization). L'optimisation de ces différentes techniques de synthèse après caractérisations physicochimiques (DRX, FTIR, ATG, MEB, EDX), diélectriques ( $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ,  $\sigma_{dc}$ ) et magnétiques (Mr, Ms, Hc, Tc,  $\mu'$ ,  $\mu''$ ) des échantillons, a montré que la polymérisation par voie solide se trouve la méthode la plus facile, économique et respectueuse de l'environnement.

Elle est aussi adaptée à la production du composite Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> avec de bonnes propriétés structurales, physiques et magnétiques.

L'étude de la substitution du  $Fe^{3+}$  dans le BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> par  $Al^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  et  $Mn^{3+}$  a montré une forte dépendance des propriétés structurales et magnétiques avec la distribution de ces ions dans la maille cristalline hexagonale. En effet, les ions  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  et  $Mn^{3+}$  ont une tendance à occuper les sites tétraédriques, alors que le  $Bi^{3+}$  occupe les sites octaédriques. Une augmentation de Hc associée à la taille des cristallites a été observée pour les particules substituées avec l'Al et le Cr alors qu'une modification de l'anisotropie magnétocristalline (fort terme d'ordre supérieur) a été mise en évidence pour les substitutions Bi et Mn, dû à leur grand rayon ionique.

L'incorporation des hexaferrites substitués dans la Polyaniline pour obtenir des composites Pani/BaMeFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, où Me = Al, Bi, Cr et Mn, révèle une variation des propriétés électromagnétiques dans la gamme de fréquences allant de 1 à 18 GHz. En effet, ces variations sont dues à la formation de dipôles entre l'ion de substitution et les cations  $O^{2-}$  dans le ferrite qui sont responsables de la résonance ferromagnétique, de l'anisotropie magnétocristalline et des interactions avec la matrice polymérique. Le composite Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> présente des absorptions dans la bande X qui se déplacent vers la bande Ku avec la substitution du fer confirmant ainsi le potentiel de ces matériaux pour des applications dans l'absorption micro-onde.

**Title:** Synthesis, characterization and study of the magnetic and dielectric properties of nanocomposites Polyaniline/hexaferrite for absorbing electromagnetic waves

**Keywords:** Polyaniline, hexaferrite, composite, magnetic properties, dielectric properties, electromagnetic properties

**Abstract:** This thesis deals with the formulation of Polyaniline/hexaferrite nanocomposite for absorbing electromagnetic waves. The main idea is the process of composite materials based on polymers intrinsic conductors such as Polyaniline that we doped with different types of acids (HCl, CSA, NSA, and ... TSA) and barium hexaferrite with magnetoplumbite structure with or without substitution according to desired stoichiometries. In the barium hexaferrite, the substitution of  $Fe^{3+}$  is made by  $Al^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  and  $Mn^{3+}$  ions.

The barium hexaferrite and its substitutions by different ions mentioned above were synthesized dynamic hydrothermal method by varying various parameters during the synthesis (pH, temperature, time, ratio  $[OH^-]/[NO_3^-]$  ...).

The elaboration of polyaniline/hexaferrite composite (pure or substituted) was carried out by oxidative polymerization using various synthesis techniques: Aqueous-Based Polymerization with or without agitation (taking into account the nature of the acid used) (ABP) and Solid-Based Polymerization (SBP). The optimization of these various synthesis techniques after physicochemical (XRD, FTIR, TGA, SEM, EDX), dielectric ( $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ,  $\sigma_{dc}$ ) and magnetic (Mr, Ms, Hc, Tc,  $\mu'$ ,  $\mu''$ ) characterizations of the samples showed that the solid route is the easiest method, economical and environmentally friendly

It is also suitable for the production of composite Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> with good structural, physical and magnetic properties.

The study of the substitution of  $Fe^{3+}$  in the BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> by  $Al^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  and  $Mn^{3+}$  showed a strong dependence of the structural and magnetic properties with the distribution of these ions in the hexagonal crystal lattice. In fact,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  and  $Mn^{3+}$  ions tend to occupy the tetrahedral sites, while the  $Bi^{3+}$  favored the octahedral sites. An increase in Hc associated with the small crystallite size observed for particles substituted with Al and Cr and the enhancement magnetocristalline anisotropy (strong higher order term) for Bi and Mn due to their high ionic radius.

The incorporation of the substituted hexaferrite in the Polyaniline to obtain Pani/BaMeFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub> composite, where Me = Al, Bi, Cr and Mn, reveals a variation in electromagnetic properties in the frequency range from 1 to 18 GHz. In fact, these variations are due to the formation of dipoles between the substituting ion and surrounding  $O^{2-}$  cations in the ferrite which are responsible for the ferromagnetic resonance, the magnetocristalline anisotropy and the exchange interaction with the polymer. The composite Pani/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> shows absorption bands at the X-band that shift to the Ku-band with the substitution of iron, confirming the potential of these materials for microwave applications

