

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université 8 Mai 1945 Guelma**

**Faculté : Des Mathématiques, de l'informatique et des Sciences de la Matière**

Mémoire de fin  
d'études Master



**Spécialité : Physique de la Matière Condensée**

*Intitulé*

**Étude des propriétés magnétiques des  
composés Ni\_Pt/CeO<sub>2</sub>.**

**Présentée par :**

**Guerbaa Sami**

**Encadreur : D<sub>r</sub> Séridi Fatiha**

**Année Universitaire : 2019/2020**



## **REMERCIEMENT**

Je remercie en premier lieu Dieu le tout puissant pour m'avoir donné la force, la patience, le courage et la volonté d'accomplir ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadreur docteur SERIDI Fatiha pour son support, ses conseils appréciables et ses critiques constructives. Je la remercie pour toute l'aide qu'elle m'a apporté durant ce travail.

Je remercie les membres de Jury qui ont accepté de juger ce modeste travail et m'ont consacré leur temps.

Au terme de mes études, je tiens à remercier spécialement tous ceux qui ont participé de près ou de loin à accomplir ma formation de master.

### **À ma Famille**

Mes sincères remerciements s'adressent aux membres de ma famille pour leur soutien moral et matériel.

Enfin, je dois être reconnaissant et je le serai toujours aux personnes qui me donnent du bonheur. Mes parents qui m'ont aidé et patiemment accompagné tout au long de ces années d'études. Merci de me démontrer toujours l'amour que vous me portez.

# SOMMAIRE

Remerciement .....	I
Sommaire.....	II
Introduction générale .....	1
CHAPITRE 01: Fondement du magnétisme et propriétés magnétiques.....	3
I. INTRODUCTION: Histoire du magnétisme.....	4
II. PRINCIPALES GRANDEURS DU MAGNETISME .....	5
II.1. Champ (ou excitation) magnétique $H \vec{}$ .....	5
II.2. Induction magnétique .....	5
II.3. Moment magnétique .....	6
II.4. Aimantation d'un matériau $M \vec{}$ .....	6
II.5. Susceptibilité magnétique d'un matériau $\chi$ .....	6
II.6. La perméabilité magnétique .....	7
III. Origine du magnétisme dans la matière .....	7
III.1. Le moment orbital .....	8
III.2 Le moment magnétique total .....	8
IV. LES DIFFERENTES FORMES DU MAGNETISME.....	9
IV.1. Le diamagnétisme .....	9
IV.2. Paramagnétisme .....	10
IV.2.a. La loi de Curie .....	11
IV.2.b. La température de Curie .....	11
IV.3. Le Ferromagnétisme .....	12
IV.3.a. Cycle d'hystérésis .....	13
IV.3.b. Classification des matériaux ferromagnétiques .....	14
IV.3.c. Les domaines de Weiss et les parois de bloch .....	14
IV.3.d Interaction d'échange .....	15
IV.4. L'antiferromagnétisme .....	16
IV.5. Le ferrimagnétisme .....	17

IV.6 ENERGIE D'ANISOTOPIE MAGNETIQUE .....	18
IV.7. PROPRIETES MAGNETIQUES DES NANOPARTICULES .....	19
IV.7.1. Particules monodomaines .....	19
IV.7.2. Superparamagnétisme .....	20
V.Les applications des matériaux magnétiques .....	21
VI.PROPRIETES PHYSIQUE ET CHIMIQUE DE Ni, Pt ET Ce .....	21
VI.1. Le nickel .....	21
VI.2. Le platine .....	22
VI.3. La cériine .....	23
Bibliographie I .....	25
Chapitre 02 : Méthode d'élaboration des échantillons et technique de caractérisation.....	27
I. PRODUITS CHIMIQUES ET ELABORATION DES ECHANTILLONS .....	28
I.1. Produits chimiques .....	28
I.2. Elaboration des échantillons .....	28
I.2.1. Protocole de préparation .....	28
I. 2. 2. Imprégnation des ions métalliques par le support .....	29
I.2.3. Spectres caractéristiques .....	30
I.2.4. Évolution du pH .....	32
II Techniques de caractérisation .....	34
II.1. Diffraction des rayons X : DRX .....	34
II.1.1. Principe de diffraction des rayons X .....	34
II.1.2. Appareillage .....	35
II.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	36
II.2.1. Principe .....	36
II.2.2. Appareillage .....	37
II.3. Magnétométrie à échantillon vibrant (VSM) .....	38
II.3.1. Principe .....	38
II.3.2. Appareillage .....	39

Bibliographie II.....	41
Chapitre 03 : Résultats et discussion .....	42
I. Morphologie des composés Ni-Pt/ CeO <sub>2</sub> .....	43
I.1 Le support CeO <sub>2</sub> .....	43
I.2 Le composé 5% Ni /CeO <sub>2</sub> .....	43
I.3 Le composé 0.5% Pt/CeO <sub>2</sub> .....	44
I.4 Le composé 5%Ni-1%Pt/CeO <sub>2</sub> .....	45
II. Etude structurale .....	46
III. Etude magnétique .....	50
Bibliographie III .....	55
Conclusion et perspectives .....	56
Liste des tableaux .....	III
Liste des figures .....	IV
Résumé.....	V
Abstract.....	VI
ملخص.....	VII



**INTRODUCTION**

**GENERALE**

# Introduction générale

## INTRODUCTION GENERALE

La connaissance des phénomènes magnétiques remonte à plus de 2500 ans où on utilisait déjà les forces attractives entre la magnétite et le fer. Au XI<sup>e</sup> et XII<sup>e</sup> siècle, on retrouve les aimants dans les boussoles servant d'aide à la navigation [1].

Les premiers traités relevant du magnétisme et de ses applications sont publiés vers 1600. Une grande avancée dans la théorie du magnétisme a eu lieu durant le XIX<sup>e</sup> siècle; la découverte des phénomènes de para- dia- et ferro- magnétisme par Curie, la structure des parois séparant les domaines magnétiques par Bloch et les notions d'antiferromagnétisme et de ferrimagnétisme établies par Néel [2].

L'étude des propriétés et comportements des matériaux magnétiques sont toujours d'actualité offrant toujours de nouvelles perspectives. Ces dernières années la science des nanomatériaux magnétique est apparue comme l'un des domaines les plus attractifs pour les scientifiques aussi bien sur le plan fondamental que technologique en raison de la large gamme d'applications possibles [3].

Le principe du présent travail est d'étudier les propriétés structurales et magnétiques de l'alliage Ni-Pt greffé sur CeO<sub>2</sub>, pour diverses teneurs en platine.

Ce mémoire comporte en plus d'une introduction générale et d'une conclusion générale trois chapitres :

Dans le premier chapitre nous donnerons les concepts de base du magnétisme, nano magnétisme et les différents types de comportements magnétiques. Ensuite nous présentons les différentes applications technologiques des matériaux magnétiques.

Le deuxième chapitre constitue la synthèse des échantillons et une description des techniques expérimentales de caractérisations de ces échantillons utilisées dans ce travail (DRX, MEB et VSM).

Dans le troisième chapitre nous présenterons les résultats obtenus et leur interprétation et la détermination les différentes grandeurs magnétiques telles que L'aimantation à Saturation, le champ coercitif ainsi que l'aimantation rémanente.



A decorative scroll graphic with a white background and a black outline. The scroll is partially unrolled, with the top edge curving upwards and the bottom edge curving downwards. The text is centered on the scroll.

## CHAPITRE 01:

# **Fondement du magnétisme et propriétés magnétiques**

# Chapitre 01: Fondement du magnétisme et propriétés magnétiques

## I. INTRODUCTION: Histoire du magnétisme

L'observation du magnétisme repose sur la découverte de pierres qui pouvaient attirer le fer. Ces pierres ont été découvertes dans la région de magnésie en Thessalie (Grèce). Cette région a donc donné le nom de magnétisme au phénomène.

Les premiers indices d'observations des propriétés magnétiques de la pierre d'aimant, principalement la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), datent du sixième siècle Av.J C..

En Grèce, Thalès de Milet savait déjà, il y a plus de 2 500 ans, que la magnétite, ou pierre d'aimant attire de petits morceaux de fer.

En Chine, Toutes les informations sur les origines du magnétisme ont été tirées d'un ouvrage chinois de Guanzhong. Dans l'antiquité chinoise, on appelait «pierres tendres» les pierres d'aimant et c'est le nom général de tous les oxydes fortement magnétiques existant dans la nature et ayant un caractère magnétique permanent. Plus tard, les chinois Gui Guzi et Han Fei (280 à 233 avant Jésus-Christ) mentionnent que les pierres d'aimant sont sensibles à l'attraction des pôles géographiques terrestres. C'est le principe de la boussole.

En Europe, les premières théories du magnétisme sont attribuées à William Gilbert dans son ouvrage De Magnete (1601) où il propose que la Terre est un gigantesque aimant [4].

Les lois d'action des charges magnétiques seront écrites par Coulomb (1736-1806) et Poisson (1781-1840) avant que Maxwell (1831-1879) élabore la théorie classique de l'électromagnétisme. Enfin, Curie (1859-1906) classe les matériaux en trois catégories : Les diamagnétiques, les paramagnétiques et les ferromagnétiques.

Le XXe siècle marque la réelle naissance de l'étude théorique des matériaux magnétiques sur les bases jetées par les physiciens du XIXe siècle. Le magnétisme est donc une science jeune, encore en pleine évolution.

Langevin (1872-1940) met en équation le phénomène de diamagnétisme. Weiss (1865-1940) invente la notion de domaines magnétiques et étudie le ferromagnétisme. Néel (1904-2000), enfin, met en équation l'antiferromagnétisme et le ferrimagnétisme [5].

# Chapitre 01: Fondement du magnétisme et propriétés magnétiques

## II. PRINCIPALES GRANDEURS DU MAGNETISME

La caractérisation des matériaux magnétiques nécessite l'introduction de plusieurs grandeurs. Pour cela il est nécessaire de présenter les différentes relations décrivant un matériau magnétique soumis à un champ magnétique extérieur ( $H$ ), l'induction magnétique ( $B$ ) à l'intérieur du matériau, l'aimantation ( $M$ ) et l'intensité d'aimantation ( $J$ ).

### II. 1. Champ (ou excitation) magnétique $\vec{H}$ .

Le champ magnétique ou l'excitation magnétique est une grandeur vectorielle représentée par le symbole  $\vec{H}$ . Il permet de décrire comment la force magnétique est distribuée dans l'espace autour et à l'intérieur d'un corps magnétique permanent. Expérimentalement, la limaille de fer permet de visualiser ses lignes de champ.

Des charges électriques en mouvement génèrent aussi des champs magnétiques.

Ampère montra que la circulation, sur une courbe fermée  $\Gamma$ , du champ magnétique  $\vec{H}$  créé par un conducteur filiforme parcouru par un courant d'intensité  $I$  est égale à :

$$\oint_{\Gamma} \vec{H} \cdot d\vec{l} = I \quad (I.1)$$

La relation (I.1) appelée théorème d'Ampère montre que  $\vec{H}$  s'exprime en Ampères par mètre (A/m). Toutefois, on utilise plus couramment aujourd'hui le tesla (T) ou l'Oersted (Oe) pour définir l'intensité d'un champ magnétique.

Grâce au théorème de Stokes, (I. 1) peut s'écrire (relation de Maxwell-Ampère) :

$$\text{Rot} \vec{H} = \vec{j} \quad (I.2)$$

Où  $\vec{j}$  est la densité de courant traversant la surface définie par le contour  $\Gamma$ .

### II.2. Induction magnétique

L'induction magnétique  $\vec{B}$  ou le vecteur de la densité de flux magnétique, exprimée en tesla (T), est une grandeur fondamentale de laquelle dérive  $\vec{H}$  le champ magnétique. C'est la densité de surface du flux magnétique qui passe verticalement à travers une zone définie.

## Chapitre 01: Fondement du magnétisme et propriétés magnétiques

L'induction est à flux conservatif : le flux entrant dans un volume V est égal à celui qui en sort, ce qui se traduit par :

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0 \quad (\text{I. 3})$$

### II. 3. Moment magnétique:

Le moment magnétique n'est rien d'autre que l'analogie mathématique du moment cinétique de la mécanique classique. Dans le cas d'une boucle de courant parcourue par un courant I, le moment magnétique vaut:

$$\vec{m} = I \vec{S} \quad (\text{I. 4})$$

$\vec{S}$  étant le vecteur surface, dont la norme est la surface totale de la spire et dont le sens est défini par la règle de la main droite.

### II. 4. Aimantation d'un matériau $\vec{M}$ :

L'aimantation est une grandeur vectorielle qui caractérise à l'échelle macroscopique le comportement magnétique d'un matériau. Elle est définie comme la densité volumique de moment magnétique. Autrement dit l'aimantation est le moment magnétique total d'un corps de volume V ramené à l'unité de volume :

$$\vec{M} = \frac{\sum_i \vec{m}_i}{V} \quad (\text{I. 5})$$

où est le moment magnétique de l'atome i.

Une autre approche consiste à introduire l'aimantation, vérifie la relation :

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0 \vec{H} + \vec{J} \quad (\text{I. 6})$$

Où est le champ extérieur au matériau et l'induction au sein du matériau. Cette relation montre que  $\vec{J}$  s'exprime en Ampères par mètre et parfois en tesla par  $\mu_0$ .

### II.5. Susceptibilité magnétique d'un matériau $\chi$ :

La susceptibilité magnétique  $\chi$  caractérise la réponse d'un matériau, sa sensibilité à une excitation magnétique extérieure selon la relation :

## Chapitre 01: Fondement du magnétisme et propriétés magnétiques

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (\text{I. 7})$$

Cette équation signifie qu'un corps peut acquérir une aimantation quand il est plongé dans un champ statique. La susceptibilité magnétique est utilisée pour classer les matériaux magnétiques. C'est une grandeur sans dimension..

### II. 6. La perméabilité magnétique

La perméabilité magnétique  $\mu$  d'un matériau est définie comme le rapport entre la norme de l'induction magnétique du champ  $\mathbf{B}$  et celle du champ d'excitation magnétique  $\mathbf{H}$  appliqué au matériau.

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \quad (\text{I. 8})$$

La perméabilité magnétique relative  $\mu_r$  d'un matériau rend compte des propriétés magnétiques d'un corps sous l'action d'un champ magnétique. Elle est liée à sa susceptibilité par la relation :

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} = 1 + \chi \quad (\text{I. 9})$$

Où ;  $\mu$  est la perméabilité magnétique du matériau.

Et  $\mu_0$  est la perméabilité magnétique du vide, une constante physique égale à  $4\pi \cdot 10^{-7} \text{H.m}^{-1}$ .

### III. ORIGINE DU MAGNETISME DANS LA MATIERE

Le magnétisme d'un matériau à l'échelle macroscopique est régi par le comportement des moments magnétiques des atomes à l'échelle microscopique. Les mouvements des atomes et des électrons sont à l'origine des propriétés magnétiques. Les électrons dans leurs mouvements autour des noyaux sont équivalents à des spires parcourues par des courants, Ils sont alors dotés de moments magnétiques. Le moment magnétique atomique a deux origines essentielles :

- le mouvement orbital de l'électron autour du noyau, qui engendre un moment magnétique orbital  $\vec{\mu}_L$ .

- le mouvement de rotation de l'électron sur lui-même, ou spin, qui crée un moment

## Chapitre 01: Fondement du magnétisme et propriétés magnétiques

magnétique de spin  $\vec{\mu}_S$ . Ce dernier est une propriété purement quantique des électrons et n'est autre que le magnéton de Bohr [6].

### III.1. Le moment orbital

L'électron (charge  $e$ ) décrit une orbite circulaire à raison de  $f$  rotations par seconde. Il est donc équivalent à un courant qui peut s'écrire sous la forme :

$$i = - e \cdot f \quad (\text{I. 10})$$

Ce courant, circulant dans une spire confondue avec l'orbite, crée, d'après la loi d'Ampère, un moment magnétique :

$$\vec{\mu}_L = \pi r^2 \times i \times \vec{n} \quad (\text{I. 11})$$

où  $\vec{\mu}_L$  : normale orientée à la surface de la spire,

$r$  : rayon de l'orbite. .

### III.2 Le moment magnétique total

Le moment magnétique total de l'atome est la somme des moments orbitaux et des moments de spin de ses électrons. La norme de ce moment s'écrit de la façon suivante :

$$\mu = Jg\mu_B \quad (\text{I. 12})$$

Où  $J$ , qui est la valeur du moment cinétique total. Sa valeur varie entre  $|\mathbf{L}-\mathbf{S}|$ . (Couche électronique non encore remplie à moitié) et  $\mathbf{L}+\mathbf{S}$  (couche électronique plus que remplie à moitié).

$g$  est le facteur de Landé; 
$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Les valeurs de  $L$  et  $S$  sont données par les règles de Hund.

$\mu_B$  est le magnéton de Bohr ;

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$$

Où :  $e$  : charge de l'électron,

$m$  : masse de l'électron,

$\hbar$  : constante de Planck.

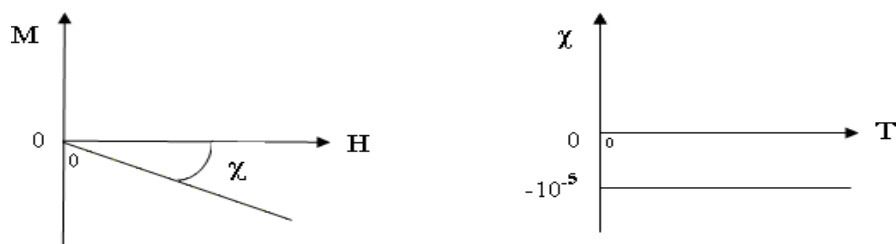
# Chapitre 01: Fondement du magnétisme et propriétés magnétiques

## IV. LES DIFFERENTES FORMES DU MAGNETISME :

Les propriétés magnétique d'un matériau peuvent revêtir des formes de magnétisme très diverses du point de vue macroscopique. Les différents comportements magnétiques sont définis selon le type de réponse magnétique délivrée sous l'application d'une excitation magnétique. La susceptibilité magnétique  $\chi$  permet de décrire leur réponse, selon le signe et la valeur de  $\chi$ , on distingue différents types de magnétisme.

### IV. 1. Le diamagnétisme

Les matériaux diamagnétiques sont des matériaux ne comportant pas de moments magnétiques en absence de champ magnétique appliqué. Lors de l'application d'un champ leur aimantation induite a un sens opposé à celui du champ. L'origine de ce phénomène provient d'une déformation des orbitales atomiques et cela peut se décrire par application de la loi de Lenz. Les matériaux diamagnétiques sont donc caractérisés par des valeurs de susceptibilité faibles et négatives de l'ordre de  $-10^{-5}$  qui varient très peu en fonction de la température [7].



**Figure (I.1) :** (a) Evolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué (b) dépendance de la susceptibilité en fonction de la température pour les corps diamagnétiques.

Le tableau (I.1) rassemble les susceptibilités de quelques matériaux diamagnétiques.

Silicium	Argent	Cuivre	Plexiglas	Silice
$-0,34 \cdot 10^{-5}$	$-2,5 \cdot 10^{-5}$	$-1,18 \cdot 10^{-5}$	$-0,9 \cdot 10^{-5}$	$-1,2 \cdot 10^{-5}$

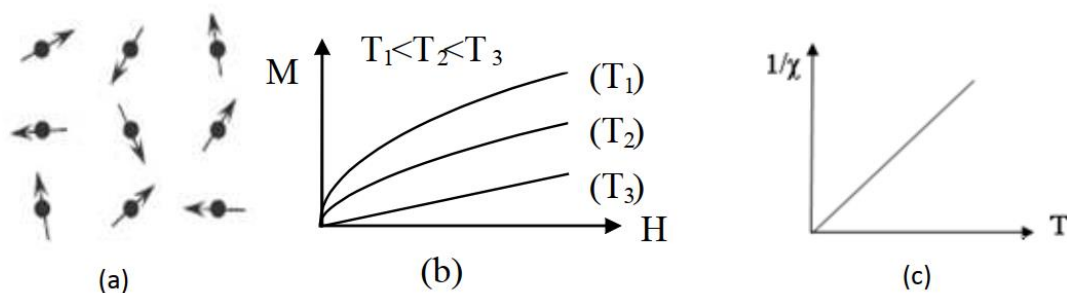
**Tableau (I.1):** Susceptibilités magnétiques de quelques matériaux diamagnétiques à température ambiante.

# Chapitre 01: Fondement du magnétisme et propriétés magnétiques

## IV.2. Paramagnétisme

Les matériaux paramagnétiques sont des matériaux qui possèdent un moment magnétique nul en absence de champ appliqué. À température ambiante, l'agitation thermique entraîne un arrangement désordonné des moments (**Fig. I. 2a**). Ces derniers se compensent mutuellement de telle façon que l'aimantation globale soit nulle. Si un champ magnétique suffisant est appliqué, les moments magnétiques s'alignent avec la direction du champ. Ainsi, les matériaux paramagnétiques se caractérisent par une susceptibilité magnétique positive diminue en fonction de la température et sa valeur est comprise entre  $10^{-3}$  et  $10^{-5}$  à température ambiante. L'aluminium, le manganèse et le tungstène sont des exemples de matériaux paramagnétiques [7].

L'évolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué pour différentes températures est représentée sur la figure (Figure I.1b).



**Figure (I.2) :** (a) Isotropie des moments due à l'agitation thermique dans les matériaux paramagnétiques ; (b) comportement de l'aimantation sous l'action d'un champ appliqué à différentes températures ; (c) évolution de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température.

Une forte dépendance à la température apparaît. Plus la température est élevée, plus l'agitation thermique est importante, moins l'aimantation est importante à  $\vec{H}$  constant. Au zéro absolu, l'agitation thermique étant inexistante, les matériaux paramagnétiques possèdent une forte aimantation.

Le tableau (I.2) regroupe la susceptibilité de divers éléments paramagnétiques à température ambiante.



## Chapitre 01: Fondement du magnétisme et propriétés magnétiques

Aluminium	Potassium	Calcium	Magnésium	Lithium
+ 2,1. 10 <sup>-5</sup>	+ 0,6 10 <sup>-5</sup>	+2,0 .10 <sup>-5</sup>	+0,6. 10 <sup>-5</sup>	+1,4. 10 <sup>-5</sup>

**Tableau (I.2)** : Susceptibilités magnétiques de quelques éléments paramagnétiques. .

### IV.2.a. La loi de Curie

Les corps dits paramagnétiques, ont été caractérisés par Pierre Curie. Ce dernier constata que certains matériaux possèdent deux particularités: leur susceptibilité est positive d'une part et elle varie comme l'inverse de la température. Il en déduisit la loi de Curie [8]:

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

Où T est la température et C est la constante de Curie. La loi de Curie est représentée sur la **figure (I.2c)**.

### IV.2.b. La température de Curie

La température est un paramètre très important influençant les propriétés magnétiques. En effet, l'ordre ferromagnétique ou ferrimagnétique disparaît au-dessus d'une température critique T<sub>c</sub> appelée température de Curie. L'aimantation spontanée de ces corps disparaît brutalement au-delà de cette température. Pour les alliages, la température de Curie change avec la concentration des composants. À titre d'exemple, la température T<sub>c</sub> pour l'alliage Co<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub> est de l'ordre de 500°C alors que pour l'alliage Co<sub>25</sub>Pt<sub>75</sub> [9].

### IV.3. Le Ferromagnétisme

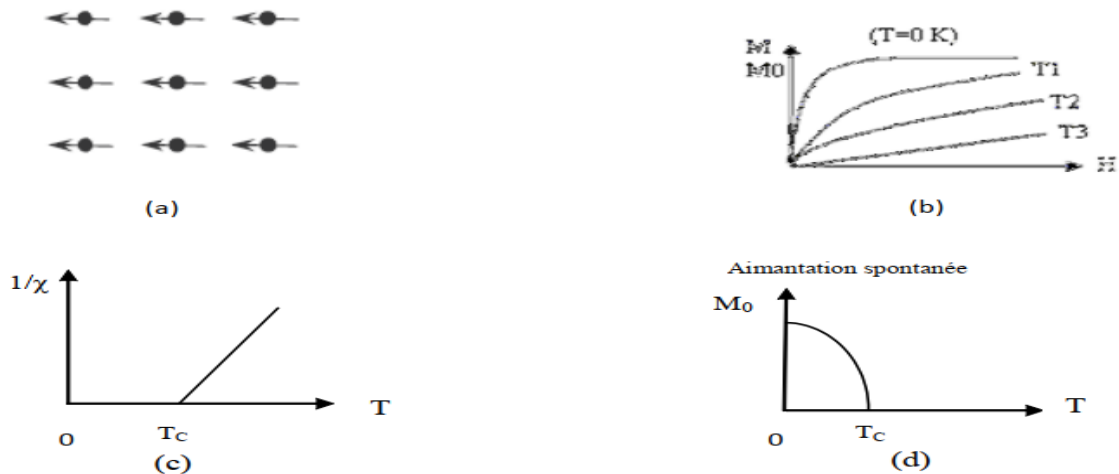
Un corps ferromagnétique possède un moment magnétique spontané [10]. Toutefois à l'échelle macroscopique, le matériau ferromagnétique n'est pas spontanément aimanté (du fait de la subdivision en domaines magnétiques de Weiss). C'est en appliquant une excitation magnétique sur ce matériau que l'on fait apparaître cette aimantation spécifique et il peut garder une certaine aimantation même en champ nul. Il existe donc une aimantation spontanée maximale M<sub>0</sub> (**Fig.I. 3 d**) qui correspond à l'alignement de tous les moments magnétiques dans la même direction.

## Chapitre 01: Fondement du magnétisme et propriétés magnétiques

Au-delà de la température de Curie  $T_c$ , le matériau devient paramagnétique (l'agitation thermique brise l'ordre magnétique). La susceptibilité  $\chi_m$  d'un ferromagnétique s'écrit [11] :

$$\chi_m = \frac{C}{(T-T_c)} \quad (\text{I. 14})$$

Où  $C$  est la constante de Curie.



**Figure (I.3) :** (a) Alignement des moments magnétiques dans un corps ferromagnétique ; (b) variation sous champ de l'aimantation d'un corps ( $T < T_c < T < T_c$ ) ; (c) évolution de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température ; (d) existence d'une aimantation spontanée en dessous de  $T_c$ .

### IV.3.a. Cycle d'hystérésis :

Un cycle d'hystérésis est une caractéristique essentielle des ferromagnétiques, il décrit l'irréversibilité des mécanismes d'aimantation (Fig. I.4). La première aimantation à saturation  $M_s$  (appelée courbe de première aimantation) est atteinte lorsque tous les moments magnétiques sont alignés dans la direction du champ appliqué et on a alors un seul domaine magnétique. Dans le cas des couches minces, la saturation est atteinte plus rapidement que dans les matériaux massifs [12]. Lorsqu'on annule le champ appliqué, l'aimantation du matériau ne suit pas le même chemin qu'à la montée du champ. Le matériau garde une certaine aimantation dite aimantation rémanente. L'aimantation rémanente  $M_r$  est l'aimantation qui subsiste sans excitation extérieure. Elle est due au fait que le déplacement

## Chapitre 01: Fondement du magnétisme et propriétés magnétiques

des domaines magnétiques ne suit pas un comportement réversible. Pour revenir à l'état initial (aimantation globale nulle), il faut appliquer un champ magnétique dans la direction inverse au premier champ. La valeur pour laquelle l'aimantation de l'échantillon s'annule est nommée coercivité ou champ coercitif  $H_c$ . La saturation est atteinte de nouveau dans la direction du champ négatif. Pour obtenir une boucle fermée on doit remonter vers les champs positifs. A partir du tracé du cycle d'hystérésis on peut aussi évaluer la valeur du champ d'anisotropie (figure I. 4). En effet, c'est la valeur du champ pour lequel l'aimantation est alignée avec celui-ci lorsqu'il est dans la direction de difficile aimantation. Il indique la facilité avec laquelle on peut faire basculer l'aimantation d'un matériau. [12].

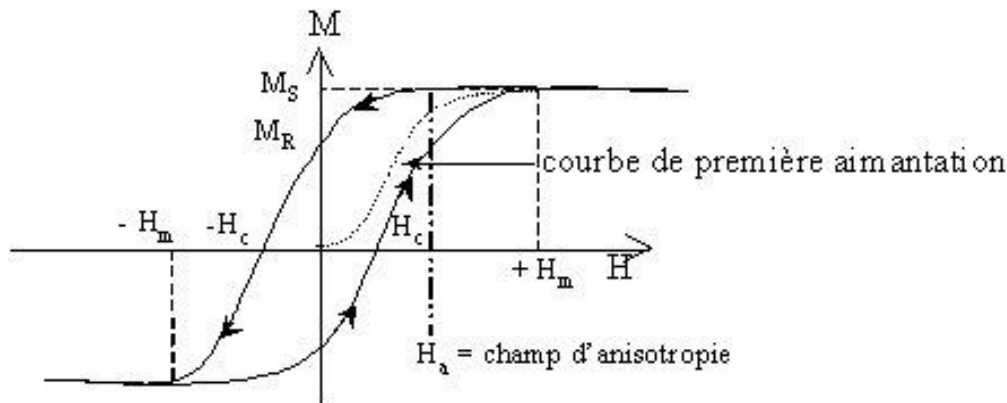


Figure (I. 4): Cycle d'hystérésis d'un matériau aimanté

### IV.3.b. Classification des matériaux ferromagnétiques

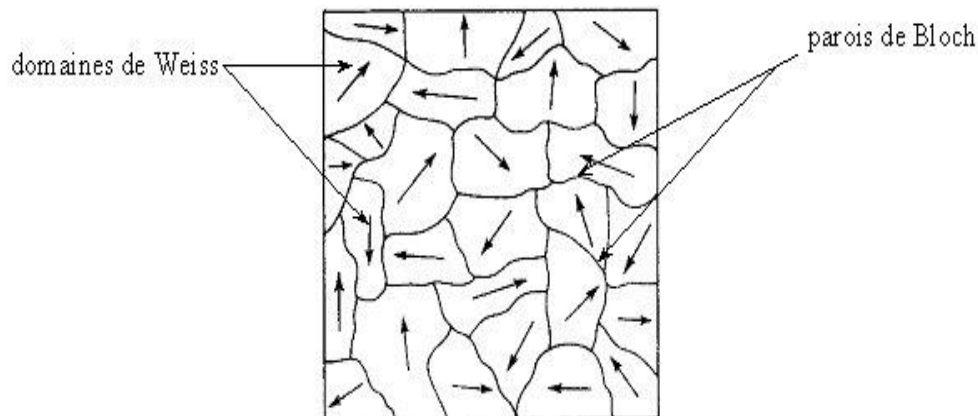
Les matériaux ferromagnétiques sont répartis en deux grandes classes, doux et durs :

- Les ferromagnétiques doux:  $M_r$  élevée,  $H_c$  faible, un cycle d'hystérésis étroit. il convient pour les aimants. Ils constituent des circuits magnétiques pour transformateurs ou des pièces de blindage magnétique.
- Les ferromagnétiques durs:  $M_r$  faible,  $H_c$  élevé, un cycle d'hystérésis large. Ils sont utilisés pour la réalisation d'aimants permanents ou d'éléments de mémoire.

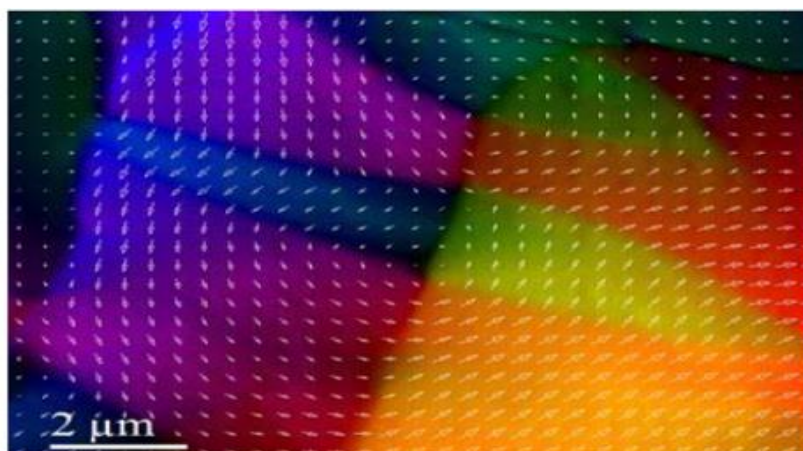
## Chapitre 01: Fondement du magnétisme et propriétés magnétiques

### IV.3.c. Les domaines de Weiss et les parois de Bloch :

Nous avons vu que l'organisation des moments magnétiques atomiques dans un matériau ferromagnétique a pour conséquence l'existence d'une aimantation permanente non nulle. Cependant, un cristal ferromagnétique ne présente pas toujours une aimantation macroscopique permanente. En réalité, le cristal est constitué de domaines qui sont spontanément aimantés, appelés domaines de Weiss au sein desquels les moments magnétiques élémentaires sont identiques et alignés. Ces domaines sont séparés par des parois de Bloch (**Figure I. 5**), constituées par plusieurs plans atomiques dans lesquels l'aimantation change progressivement de direction et de norme pour atteindre celle du nouveau domaine. Mais les domaines ont des directions différentes et il en résulte une aimantation globale du cristal nulle [8].



**Figure (I. 5):** Aspect de la répartition des domaines dans un cristal



**Figure (I. 6)** image des domaines magnétiques faits par microscope électronique par transmission en mode Lorentz d'un échantillon ferromagnétique de  $\text{CO}_2 \text{MnSi}$  [7].

# Chapitre 01: Fondement du magnétisme et propriétés magnétiques

## IV.3.d Interaction d'échange

Dans un matériau ferromagnétique, les moments magnétiques interagissent entre eux et tendent à s'aligner parallèlement les uns par rapport aux autres. Cette interaction est appelée interaction d'échange. En absence de champ appliqué, les moments s'arrangent dans des domaines magnétiques permettant de diminuer l'énergie totale du système.

Une approche par la théorie quantique est nécessaire pour expliquer le ferromagnétisme. En effet, la théorie classique seule ne peut expliquer l'orientation parallèle des moments magnétiques voisins. L'origine de cette orientation parallèle des moments est déterminée par l'existence d'une interaction d'échange exprimée par l'hamiltonien de Heisenberg ci-dessous :

$$H_{ex} = -2J_{ex}S_i.S_j \quad (\text{I. 15})$$

Où :  $J_{ex}$  est l'intégrale d'échange et  $S_i$  et  $S_j$  sont les spins des deux atomes  $i$  et  $j$ .  $J_{ex}$  est positif pour une interaction ferromagnétique (spins couplé parallèle) et négatif (anti-parallèle) pour une interaction antiferromagnétique, elle diminue rapidement quand de la distance entre les moments augmente. L'interaction d'échange totale est obtenue par une sommation limitée aux seules paires les plus proches voisines et s'écrit comme ceci [13]:

$$E_{ex} = -2 \sum_{i,j} J_{ex} S_i . S_j \quad (\text{I. 16})$$

## IV.4. L'antiferromagnétisme

Les matériaux antiferromagnétiques sont constitués de moments magnétiques couplés antiparallèlement. Cette structure conduit à la division de la substance en sous réseaux possédant des moments magnétiques qui s'annulent. La résultante à l'échelle macroscopique est donc nulle. La susceptibilité est faible et positive et varie selon la formule suivante

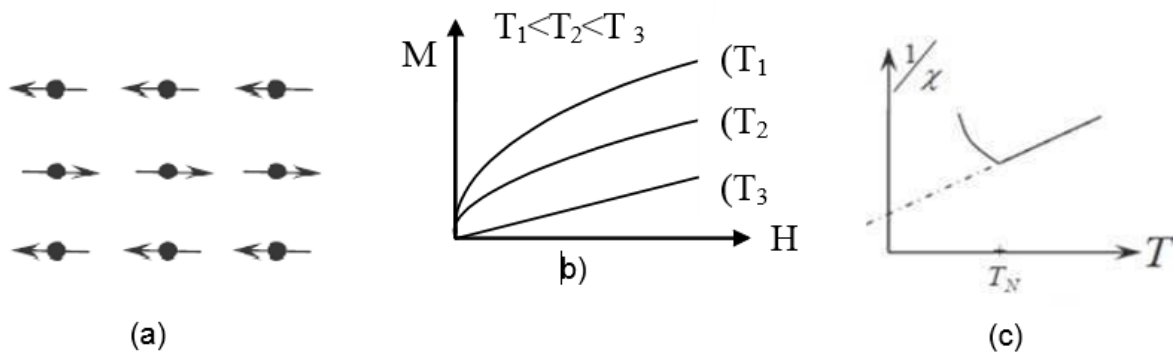
$$\chi_m = \frac{C}{(T-T_N)} \quad (\text{I. 17})$$

Où  $C$  est la constante de Curie,  $T_N$  représente la température d'ordre-désordre est appelée température de Néel. En dessous d'une température critique dite de Néel,  $T_N$ , les aimantations

## Chapitre 01: Fondement du magnétisme et propriétés magnétiques

des deux sous-réseaux sont opposées, de sorte que l'aimantation totale d'un corps antiferromagnétique est toujours nulle [14].

L'interaction entre les moments, appelée interaction d'échange négative, empêche l'alignement des moments dans un seul sens sous l'action d'un champ externe. Le comportement de la susceptibilité et de l'aimantation des corps antiferromagnétiques est représentée sur les figures I.7 (b) et (c). A haute température, le comportement est analogue au paramagnétisme.



**Figure (I.7) :** (a) Arrangement des moments dans les corps antiferromagnétiques ; (b) évolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué à trois températures différentes ;(c) dépendance de la susceptibilité en fonction de la température.

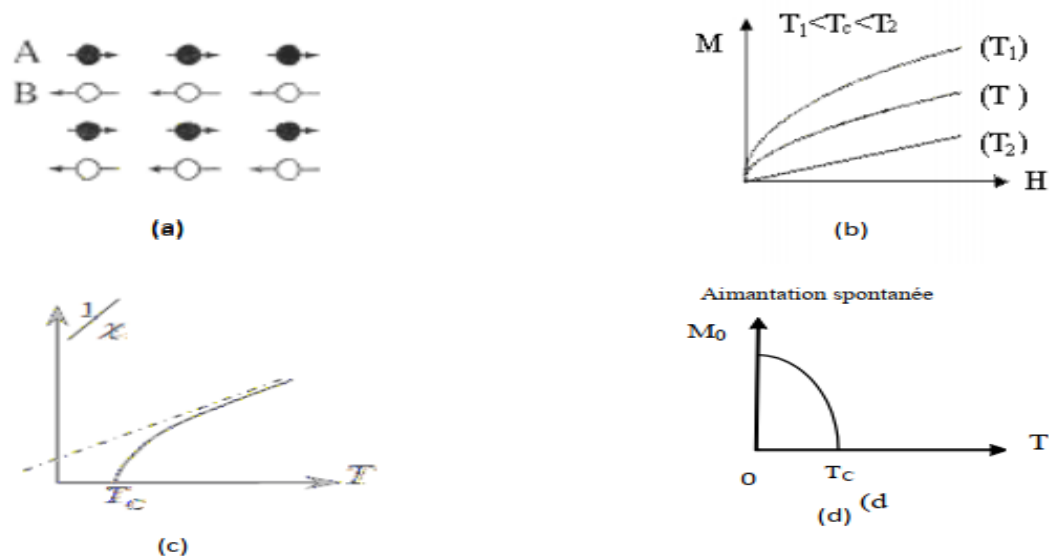
Le chrome, le manganèse et l'hématite sont parmi les éléments pouvant présenter un comportement antiferromagnétique.

### IV.5. Le ferrimagnétisme

Le ferrimagnétisme caractérise un matériau de type antiferromagnétique dans lequel les deux sous-réseaux n'ont pas la même aimantation (Figure I.7 (a)), il n'y a alors plus compensation de l'aimantation des deux sous réseaux. En dessous de  $T_c$  on observe une aimantation spontanée (Fig. I.7. d) [14]. Les corps ferrimagnétiques, présentent donc un fort intérêt macroscopique puisqu'ils induisent un effet magnétique extérieur. Dans de nombreux cas, leur structure cristalline leur confère, de plus, un champ coercitif intéressant. Leur comportement est synthétisé sur les figures (b), (c) et(d)).

## Chapitre 01: Fondement du magnétisme et propriétés magnétiques

Les matériaux ferrimagnétiques sont en général des oxydes ou des céramiques isolantes, le plus connu étant l'hexaferrite de baryum ( $\text{Ba Fe}_{12} \text{O}_{19}$ ).



**Figure (I.8) :** (a) Arrangement des moments dans les corps ferrimagnétiques; (b) évolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué à trois températures différentes ;(c) dépendance de la susceptibilité en fonction de la température ; (d) existence d'une aimantation spontanée aux températures inférieures à  $T_c$ .

### IV.6 ENERGIE D'ANISOTOPIE MAGNETIQUE

L'une des grandeurs les plus importantes pour le magnétisme est l'énergie d'anisotropie magnétique. Son origine est multiple: elle peut être cristalline, de forme, ou de surface.

- ❖ L'énergie d'anisotropie magnéto cristalline relie la direction d'alignement des moments magnétiques avec les directions cristallines. Ces directions cristallines sont appelées directions de facile aimantation. Elle dépend de la symétrie cristallographique du système. En l'occurrence, dans le cas de nano cristaux, elle dépend du type de la structure cristalline des nanoparticules considérées.

Par exemple, dans le cas d'une symétrie uni-axiale (cas du cobalt massif de structure hexagonale compacte), l'énergie d'anisotropie dépend d'un seul axe de facile aimantation

## Chapitre 01: Fondement du magnétisme et propriétés magnétiques

alors que dans le cas du fer ou du nickel (symétrie cubique) il y a plusieurs axes de symétrie équivalents et donc plusieurs axes de facile aimantation.

- ❖ Une anisotropie de forme est la discontinuité de l'aimantation à la surface de la particule qui crée un champ démagnétisant  $H_d$ . Cette énergie est associée au champ démagnétisant créé par une distribution de l'aimantation à l'intérieur du matériau. Il est proportionnel à l'aimantation et de sens opposé:

$$\vec{H} = -N \vec{M} \quad (\text{I. 18})$$

L'énergie magnétostatique peut s'écrire:

$$E = \frac{1}{2} V (N_x m_x^2 + N_y m_y^2 + N_z m_z^2) \quad (\text{I. 19})$$

où  $V$  est le volume de la particule,  $m_x, m_y, m_z$  sont les composantes du vecteur aimantation  $m$ ,  $N_x, N_y, N_z$  sont les facteurs de champ démagnétisant qui dépendent de la forme de la particule. L'énergie d'anisotropie de forme est nulle dans le cas d'une sphère et prend des valeurs notables dès qu'elle s'éloigne de la sphéricité.

- ❖ L'importance de la surface se retrouve dans un terme d'énergie d'anisotropie de surface qui intervient dans le bilan de l'énergie interne d'une particule. Le premier effet qui contribue à cette anisotropie vient du fait que la surface est une frontière séparant deux milieux, la particule et l'extérieur de la particule. Il existe donc une discontinuité pour toutes les interactions, et en particulier les interactions magnétiques. Pour une symétrie cubique, l'énergie de surface s'exprime par unité de surface de la manière suivante :

$$E_{su} = K_s \cos^2 \theta \quad (\text{I. 20})$$

Où  $\theta$  est l'angle entre le vecteur aimantation et la perpendiculaire à la surface de l'échantillon.  $K_s$  est la constante d'anisotropie de surface, qui dépend essentiellement des constantes de magnétostriction du matériau, et varie de 0,1 à 1 erg/cm **[15]**



## Chapitre 01: Fondement du magnétisme et propriétés magnétiques

### IV.7. PROPRIETES MAGNETIQUES DES NANOPARTICULES :

À une échelle suffisamment petite, les interactions ferromagnétiques entre les spins entraînent leur alignement en un seul domaine sans qu'apparaissent les complications dues à l'existence de parois entre les différents domaines des systèmes macroscopiques.

En effet, la miniaturisation des matériaux magnétiques a conduit à mettre en évidence des propriétés classiques et quantiques tout à fait nouvelles [15]

#### IV.7.1. Particules monodomaines :

Les ferromagnétiques présentent généralement une structure en domaines. Les parois qui séparent les domaines magnétiques minimisent l'énergie totale du matériau. Il existe une taille critique en dessous de laquelle la particule ne sera composée que d'un seul domaine magnétique: on parlera de particule monodomaine. Le rayon critique  $R_C$  de la particule dépend de la nature du matériau et peut s'écrire [16,18].

$$R_c = \frac{9\sqrt{AK}}{2\pi M_S^2} \quad (\text{I. 21})$$

Où;

A est la constante d'échange, K la constante d'anisotropie, et  $M_S$  l'aimantation à saturation du système. Des valeurs typiques pour  $R_C$  sont: 15 nm pour le fer, 35 nm pour le cobalt, environ 20 nm pour le nickel, 100 nm pour Nd Fe B, 750 nm pour SmCo5 [17].

#### IV.7.2. Superparamagnétisme

Les petites particules nanométriques pouvaient présenter un état magnétique original. Si la taille de la particule est considérablement inférieure à celle du diamètre critique  $R_c$ , la coercivité magnétique globale est abaissée. L'énergie d'anisotropie magnétocristalline devient inférieure à l'énergie thermique et la nanoparticule devient superparamagnétique à température ambiante. Ces nanoparticules de matériau magnétique présentent un phénomène

## Chapitre 01: Fondement du magnétisme et propriétés magnétiques

appelé superparamagnétisme, dans lequel le matériau présente un domaine magnétique unique et une susceptibilité magnétique élevée. Ce phénomène est similaire au paramagnétisme bien qu'il se produit à une température inférieure à la température de Curie des matériaux ferromagnétiques

### a. Temps de relaxation

Le temps de relaxation est un temps important dans le régime superparamagnétique et il est donné par la loi d'Arrhenius [18]

:

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{E_B}{K_B T} \quad (\text{I. 22})$$

Avec  $\tau_0$ : temps intrinsèque de retournement de l'aimantation (de l'ordre  $10^{-9}$  à  $10^{-13}$ s);

$K_B$ : constante de Boltzmann;  $T$ : la température.

Lorsque le temps de relaxation est petit par rapport au temps nécessaire pour faire des mesures, tout se passe comme si les moments magnétiques étaient orientés dans toutes les directions. On a alors l'équivalent d'un grand nombre de moments magnétiques sans interaction et c'est le superparamagnétisme. Au contraire si le temps de relaxation est extrêmement long, on peut conserver une aimantation bloquée.

### b. Température de blocage :

La température de blocage (TB) est la température pour laquelle le temps de relaxation d'une nanoparticule est égal au temps de mesure ( $\tau = \tau_m$ ). Cette température dépend de la technique expérimentale utilisée, c'est une caractéristique de la taille et de l'anisotropie des nanoparticules.

## V. LES APPLICATIONS DES MATERIAUX MAGNETIQUES

Les matériaux magnétiques sont utilisés dans une variété de domaines. Historiquement, la boussole est la première vraie application concrète des matériaux magnétiques.

Actuellement et en matière d'informatique l'utilisation des matériaux magnétiques est envisagée pour le stockage des données. Le choix du support de stockage de ces données doit se faire en fonction de différents paramètres, comme le volume, la fréquence d'utilisation ou encore la durée minimale de disponibilité [19]. Les particules de domaine unique ont dominé la technologie des matériaux de stockage magnétique.

## Chapitre 01: Fondement du magnétisme et propriétés magnétiques

Les applications du magnétisme en médecine recouvrent essentiellement les techniques d'imagerie médicale:

- Imagerie par résonance magnétique (IRM): elle n'est devenue possible que grâce aux progrès de l'électronique et de l'informatique, couplés au développement des matériaux supraconducteurs qui permettent de produire des champs élevés. [20]
- l'Electro-encéphalographie (EEG): Il s'agit de mesurer les champs magnétiques produits par les faibles courants circulant dans le cerveau, de façon à détecter d'éventuelles anomalies. On fait usage d'un magnétomètre ultra-sensible qui circule autour de la boîte crânienne [20].
- Nanoparticules magnétiques et ferrofluides: On appelle ferrofluide; un fluide magnétique stable composé de nanoparticules ferromagnétiques de diamètre compris entre 5 et 12 nm et dispersées dans une phase liquide (aqueuse ou organique). Le traitement de tumeurs cancéreuses par hyperthermie magnétique est l'application la plus ambitieuse. L'injection d'un ferrofluide dans des cellules cancéreuses entraîne l'échauffement de ces dernières sous l'action d'un champ magnétique, ce qui permet de les détruire [21].

### VI. PROPRIETES PHYSIQUE ET CHIMIQUE DE Ni, Pt ET Ce:

#### VI.1. Le nickel:

Le nickel se situe à la 28<sup>ème</sup> place du tableau périodique de Mendéliev. A l'état massif c'est un métal blanc comme l'argent, qui possède une haute conductivité électrique et thermique et une température de fusion élevée et une grande densité, la couche électronique 3d est partiellement remplie (6 électrons) cinq sont parallèles et un antiparallèle. Chaque électron porte un moment magnétique, une orientation parallèle d'un grand nombre de spins donne lieu à l'apparition d'une aimantation spontanée (propriété ferromagnétique). Il est résistant aux attaques de l'air ou de l'eau à température ordinaire quand il est massif. C'est pourquoi il est souvent utilisé en électro-déposition sur des surfaces, comme agent protecteur contre la corrosion. Le nickel à l'état finement divisé est connu comme catalyseur très actif dans de nombreuses réactions.

Les principales caractéristiques physiques et chimiques de nickel sont indiquées dans le tableau (I. 3).

## Chapitre 01: Fondement du magnétisme et propriétés magnétiques

Configuration électronique	Structures cristallines	Rayon métallique pour la coordinence 12	
[Ar] 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	cubique à faces centrées de paramètre a = 0,352 nm	124,6 pm	
Température de Curie	Conductibilité électrique	Conductibilité thermique	Solubilité dans l'eau
355°C	14,3.10 <sup>6</sup> S.m <sup>-1</sup>	90,7 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	Insoluble

**Tableau (I. 3):** Les principales caractéristiques physiques et chimiques de nickel

### VI.2. Le platine:

Le platine est un élément chimique de symbole Pt et de numéro atomique 78. C'est un métal de transition dur, ductile, rare et précieux, de couleur gris-blanc. Le platine est un métal noble résistant à la corrosion et on le trouve souvent associé à certains minerais de cuivre ou de nickel. Le platine interagit avec de nombreuses molécules, ce qui en fait un catalyseur très recherché. Il est un puissant toxique, ce pourquoi il est utilisé pour traiter certains cancers en bloquant le processus de division rapide normal de certaines cellules. C'est un métal non magnétique, bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. La combinaison du platine avec d'autres métaux de transition permet d'obtenir un composé avec de bonnes propriétés magnétiques.

Les principales caractéristiques physiques et chimiques de platine sont indiquées dans le tableau (I.4).

Configuration électronique	Structure cristalline	Rayon métallique pour la coordinence 12	
[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>	cubique à faces centrées de paramètre a = 0,3924 nm	138,7 pm	
Conductibilité électrique	Conductibilité thermique	Solubilité dans l'eau	
13,7.10 <sup>6</sup> S.m <sup>-1</sup>	117 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	insoluble	

**Tableau (I.4):** Les principales caractéristiques physiques et chimiques du platine.

## Chapitre 01: Fondement du magnétisme et propriétés magnétiques

A haute température 950 °K, les composés binaires Ni-Pt cristallisent en formant une série de solutions solides chimiquement désordonné. A basse température l'alliage Ni-Pt forme des phases chimiquement ordonnées qui dépendent de la concentration des éléments: Ni<sub>3</sub>Pt et NiPt<sub>3</sub> et NiPt [22].

### VI.3. La cérine :

Le cérium est l'un des éléments des terres rares qui présentent deux degrés d'oxydation stables Ce (IV) et Ce (III). Il forme facilement de l'oxyde de cérium dans la gamme Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>.

Le dioxyde de cérium ou cérine CeO<sub>2</sub> est la phase stoechiométrique pur la plus stable, elle cristallise suivant une structure de type fluorine (CaF<sub>2</sub>), c'est à dire une maille cubique à face centré avec le groupe spatial Fm3m. Cette structure est un empilement compact d'atomes métalliques Ce sur les sommets et les centres des faces du cube. Les sites tétraédriques sont occupés par les atomes d'oxygène. Notons que les atomes d'oxygène sont plus grands que ceux du cérium et que les sites octaédriques, qui sont plus grands que les sites tétraédriques, restent vacants dans cette structure, l'un d'entre eux étant le centre de la maille. Ceci montre l'importance de ces sites pour le libre mouvement des atomes du réseau d'oxygène qui est une caractéristique de cet oxyde de cérium.

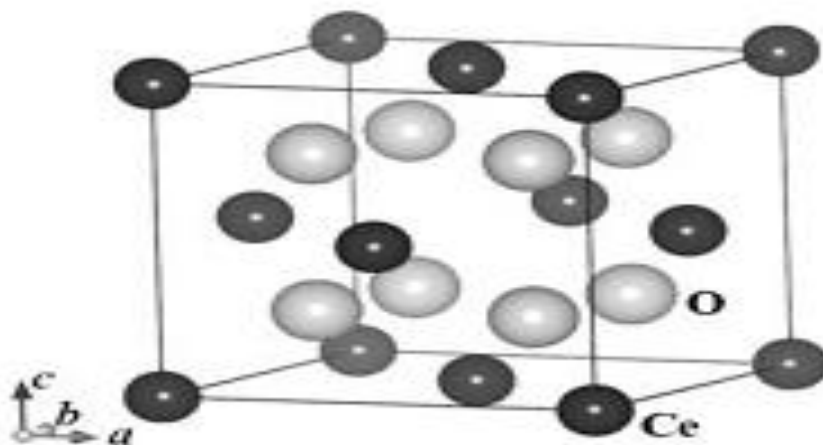


Figure (I. 9): Structure cristalline de CeO<sub>2</sub> de type fluorine.

## Chapitre 01: Fondement du magnétisme et propriétés magnétiques

Propriété	Valeur
Masse volumique	7,22 g.cm <sup>-3</sup>
Point de fusion	2 750 K
Conductivité thermique	12 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Chaleur spécifique	460 J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Indice de réfraction	2,1 visible 2,2 Infrarouge
Module d'Young	165.10 <sup>9</sup> N.m <sup>-1</sup>
Dureté	5-6

**Tableau (I.5) :** Propriétés physiques du CeO<sub>2</sub>.

La cérine est de couleur jaune pâle en raison de transfert de charge Ce (IV) -O (-II). Elle peut subir un nombre considérable de réduction et devient bleu et presque noir quand sa non-stœchiométrie est élevée. La réduction est parfaitement réversible et qui est la raison de la capacité de stockage d'oxygène. Le tableau I. 4 Rassemble certaines propriétés physiques de CeO<sub>2</sub>.

### BIBLIOGRAPHIE I

- [1] G. H. Jonker, J. H. Van Santen, *Physica* 16 (1950) 337.
- [2] J. H. Van Santen, G. H. Jonker, *Physica* 16(1950) 599.
- [3] Philippe Robert. “Matériaux de l’électrotechnique”, *Traité d’électricité*, Presse Polytechniques Romandes, Troisième édition, 1989.
- [4] « MAGNÉTISME (notions de base) », *Encyclopædia Universalis* . URL : <http://www.universalis.fr/encyclopedie/magnetisme-notions-de-base/>
- [5] Bernard PIRE, « MAGNÉTISME (notions de base) », *Encyclopædia Universalis* . URL : <http://www.universalis.fr/encyclopedie/magnetisme-notions-de-base/>
- [6] C. Kittel, « Physique de l’état Solide », 7ème édition, Dunod, Paris (1998) 415-483.
- [7] Guillermo Ortiz Hernandez .thèse de doctorat, l’Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier) Année Universitaire 2012/2013
- [8] Guendouz Atika. Mémoire de magister, université d’Oron Es senia, Année universitaire 2010 /2011
- [9] J. PENUELAS, Thèse de Doctorat de l’Université d’Orléans, 2008.
- [10] JCPDS 04-0783, International Center for diffraction Data (1997)
- [11] A. H. Chiou, T. C. Chien, C. K. Su, J. F. Lin, C. Y Hsu, *Curr. Appl. Phys.* 13, (2013) 717-724
- [12] Z. B. J. Hujan, Mémoire master, université de York (2013) 8-20
- [13] A. Bollero, Thèse de doctorat, Université de technologie de Dresden (2003) 4-13
- [14] J. Degauque, Magnétisme et matériaux magnétiques : introduction. *Journal de Physique IV*, 02 (1992) C3-1-C3-13
- [15] C. Petit, T. Cren, D. Roditchev, W. Sacks, J. Klein, M.-P. Pileni, *Adv. Mater.* 14, 1198.(1999)
- [16] L. Favre, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard –Lyon (2001).
- [17] J.L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, *adv chem phys.*, 43 (1997)
- [18] du Tremolet de Lacheisserie E. Magnétisme vol. I : Fondements EDP Sciences,(2001).

## Chapitre 01: Fondement du magnétisme et propriétés magnétiques

**[19]** Chronique de Nicolas Aubé CELESTE <https://www.journaldunet.com/solutions/cloud-computing/1032000-le-stockage-de-donnees-informatiques-une-donnee-strategique-pour-les-entreprises/>

**[20]** Nanoparticules et stimuli magnétiques pour l'imagerie médicale et la thérapie. Florence Gazeau, Claire Wilhelm, UMR 7057 CNRS/Université Paris Diderot, in actes de JS'12 – CNAM avril 2012

**[21]** Abdelhamid ELAISSARI, « Ferro fluides et particules magnétiques pour applications biomédicales », Techniques de l'Ingénieur, 10 septembre 2015.

**[22]** M.C. Cadeville, C.E. Dahmani, and F. Kern, J. Mag. Mag.Mater. 54, 1055. (1986).



A decorative scroll graphic with a light gray background and a thin black border. The scroll is partially unrolled, with the top corners curled over. The text is centered within the scroll.

## CHAPITRE 02:

# **Méthode d'élaboration des échantillons et technique de caractérisation**

## Chapitre 02: Méthode d'élaboration des échantillons et technique de caractérisation

### INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présenterons les différentes techniques de caractérisation des matériaux sous différentes formes. Les techniques d'analyses présentées sont celles qui ont été utilisées dans ce travail qui sont : La diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et la Magnétométrie à échantillon vibrant: VSM

### I. PRODUITS CHIMIQUES ET ELABORATION DES ECHANTILLONS

#### I. 1. Produits chimiques

Tous les produits chimiques utilisés dans la synthèse des échantillons sont des produits commerciaux d'une pureté très élevée (**Tableau II. 1**). Le solvant utilisé est l'eau distillée.

Produit	Symbole	Provenance	Masse molaire
Formiate de nickel	Ni (HCOO) <sub>2</sub> .2 H <sub>2</sub> O	Merck	184.8
trans-platinum-II-diammine dichloride	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Merck	300.01
Hydroxyde d'ammonium	NH <sub>4</sub> OH	Prolabo	30
Oxyde de cérium	CeO <sub>2</sub>	Rhône-Poulenc	172.12

**Tableau II. 1** : Produits chimiques utilisés dans la préparation des échantillons

#### I. 2. Elaboration des échantillons

L'élaboration des échantillons permet d'étudier le mécanisme de greffage du précurseur métallique sur le support oxyde étudié. La fixation se fait essentiellement par échange ionique complexe du métal/groupement de surface du support par décomposition du complexe métallique à la surface du support et accrochage des ions métalliques.

##### I. 2. 1. Protocole de préparation

Les échantillons Ni/CeO<sub>2</sub>, Pt/CeO<sub>2</sub> et Ni-Pt/CeO<sub>2</sub> ont été préparés par la méthode d'imprégnation avec échange ionique du sel métallique comme précurseur par le support, afin de favoriser les échanges cationiques entre le support chargé négativement et le métal chargé positivement, suivie d'une réduction sous H<sub>2</sub>.

## **Chapitre 02: Méthode d'élaboration des échantillons et technique de caractérisation**

### **1. Ni/CeO<sub>2</sub>**

Pour l'élaboration des échantillons de nickel supporté sur la cérine, nous avons suivi le protocole suivant :

L'oxyde de cérium, CeO<sub>2</sub>, utilisé comme support est mis en présence d'une solution aqueuse de volume bien défini contenant le précurseur métallique (formiate de nickel) de concentration variable selon la charge finale en nickel voulue. Le pH de la solution est alors ajusté avec l'hydroxyde d'ammonium, une base appropriée (NH<sub>4</sub>OH). Afin de favoriser l'ancrage du précurseur métallique sur le support, durant l'étape d'imprégnation, qui dure environ 24 heures, l'échantillon est mis sous agitation magnétique. La cinétique d'imprégnation tels que l'absorbance de la solution due aux ions du nickel de couleur verte, qui permet de connaître leur concentration, et le pH du liquide surnageant sont suivis au cours de l'adsorption des ions sur l'oxyde. Après avoir pipeté le surnageant, les échantillons sont séchés à l'étuve pendant une nuit à 80 °C.

Après l'étape d'imprégnation et d'élimination d'eau, les échantillons sont calcinés dans un four à 500 °C, puis traités sous H<sub>2</sub> à 350 °C pendant 45 min à une vitesse de 5 °C min<sup>-1</sup>.

On obtient ainsi une poudre de coloration noire constituant le matériau catalyseur Ni/CeO<sub>2</sub>. Le déplacement des grains sous l'effet d'un aimant indique, en effet, la formation de particules métalliques à l'état de valence zéro.

### **2. Pt/CeO<sub>2</sub>**

Pour l'élaboration des échantillons de platine sur oxyde de cérium Pt/CeO<sub>2</sub>, nous avons suivi le même protocole que celui de Ni/CeO<sub>2</sub>, sauf que nous avons pris en considération la rareté et le coût très élevé du platine, nous l'avons utilisé directement à l'état solide.

### **3. Ni-Pt/CeO<sub>2</sub>**

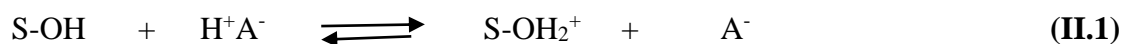
Pour la synthèse des catalyseurs bimétallique nickel-platine supporté sur oxyde de cérium, nous avons utilisé la méthode de co-imprégnation des deux précurseurs métallique nickel et platine. Le protocole expérimental est le même que son précédent, à noter que cette méthode est très performante et donne des résultats très encourageant dans la recherche.

#### **I. 2. 2. Imprégnation des ions métalliques par le support**

Au cours de la phase d'imprégnation du précurseur métallique par le support, le phénomène d'interaction métal/support influe sur l'état de surface des oxydes qui

## Chapitre 02: Méthode d'élaboration des échantillons et technique de caractérisation

s'hydrolysent et se dissocient en acides ou en bases faibles. Les supports oxydes peuvent être alors des échangeurs cationiques ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , ...) ou anioniques ( $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ , ...) ou de caractère amphotère qui, selon la nature acide ou basique du milieu réactionnel, peuvent donner lieu aux deux types d'échanges ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ , ...). Ainsi ils acquièrent une charge superficielle compensée par des ions  $\text{OH}^-$  ou  $\text{H}^+$ . La charge est contrôlée par le pH de la solution qui contrôle cette dissociation selon les deux équations suivantes :



En milieu acide (II. 1), le site d'adsorption (S-OH) est chargé positivement et sera compensé par des anions. En milieu basique (II. 2) le site extérieur acide (SO-H) sera chargé négativement et par suite compensé par des cations. Un grand intérêt est alors attaché à la connaissance du point isoélectrique (PIE) du support, dans la mesure où il laisse prévoir les possibilités d'adsorption (cations et/ou anions) selon le pH de la solution. En effet, pour une solution à pH supérieur au PIE de l'oxyde, la surface de ce dernier sera chargée négativement et adsorbera des cations alors que dans le cas opposé, sa surface sera chargée positivement et adsorbera des anions.

Le support utilisé dans nos expériences est la cérine, c'est un oxyde amphotère son point isoélectrique (PIE) est situé autour de 6.75. Nous avons choisi de travailler en milieu basique pour favoriser les échanges cationiques.

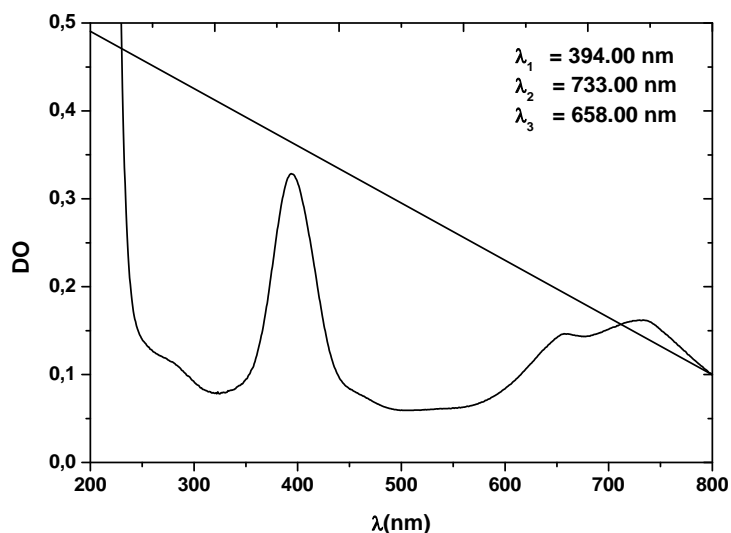
### I. 2. 3. Spectres caractéristiques

#### 1. Nickel

Les spectres caractéristiques du précurseur métallique de nickel permettant l'identification et le suivi du processus de fixation au cours du temps sont les suivants:

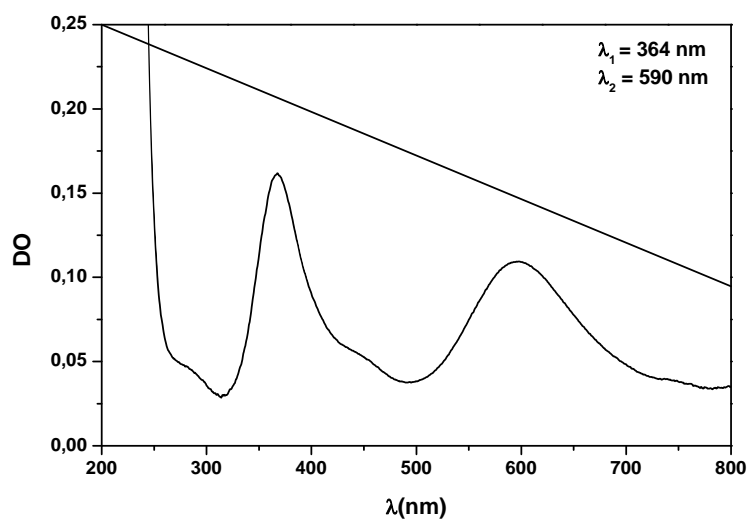
\* Le spectre d'absorption d'une solution de formiate de nickel  $\text{Ni}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  présente trois pics caractéristiques des ions de nickel  $\text{Ni}^{2+}$  aux trois longueurs d'ondes respectives  $\lambda_1 = 394 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 658 \text{ nm}$  et  $\lambda_3 = 733 \text{ nm}$  comme le montre la **figure II. 1**.

\* Le spectre du complexe hexamine  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  obtenu après basification du formiate de nickel avec de l'ammoniaque à  $\text{pH} = 11$ . L'absorbance de ce composé se situe aux longueurs d'ondes  $\lambda_1 = 364 \text{ nm}$  et  $\lambda_2 = 590 \text{ nm}$  (**Fig. II. 2**).



**Fig. II. 1 :** Spectre UV- visible d'une solution de formiate de nickel de concentration  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ .

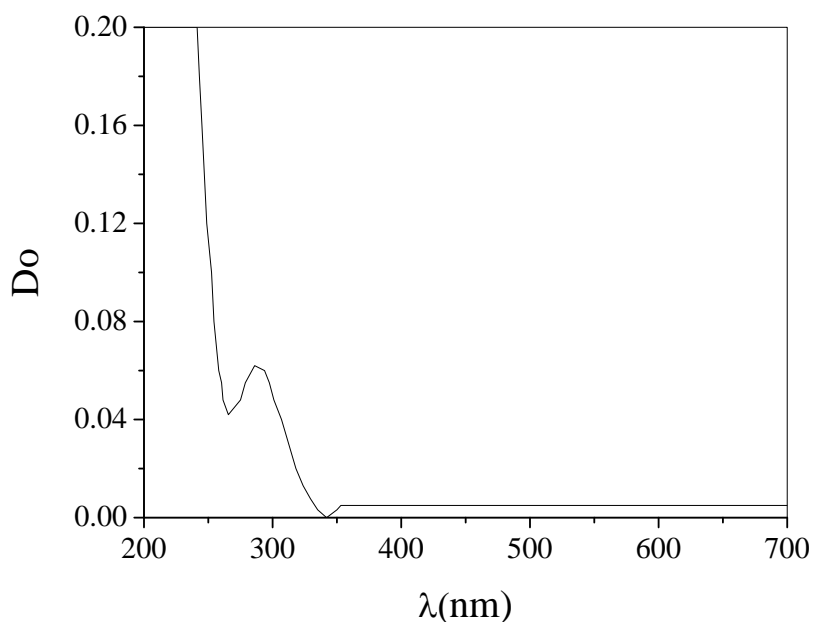
Parcours optique  $l = 1 \text{ cm}$ . Référence : eau distillée.



**Fig. II. 2 :** Spectre UV visible d'une solution de formiate de nickel de concentration de  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  en milieu ammoniacal à  $\text{pH} = 11$ . Parcours optique  $l = 1 \text{ cm}$ . Référence : eau distillée.

## 2. Platine

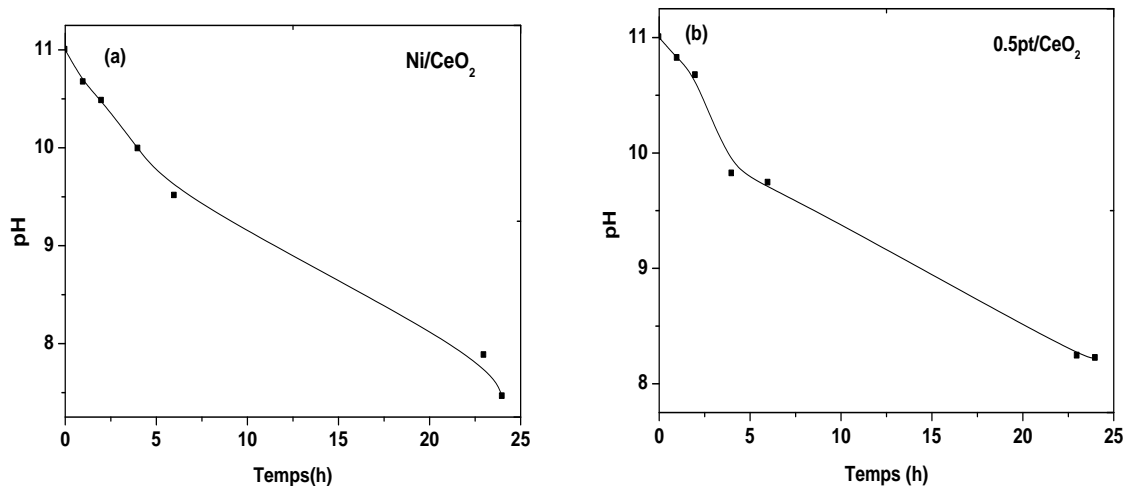
Le spectre d'absorption du complexe  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}, 2\text{Cl}^-$  présente un pic caractéristique des ions de platine  $\text{Pt}^{2+}$  à une longueur d'onde  $\lambda_1 = 285,50 \text{ nm}$  (**Figure II.3**).

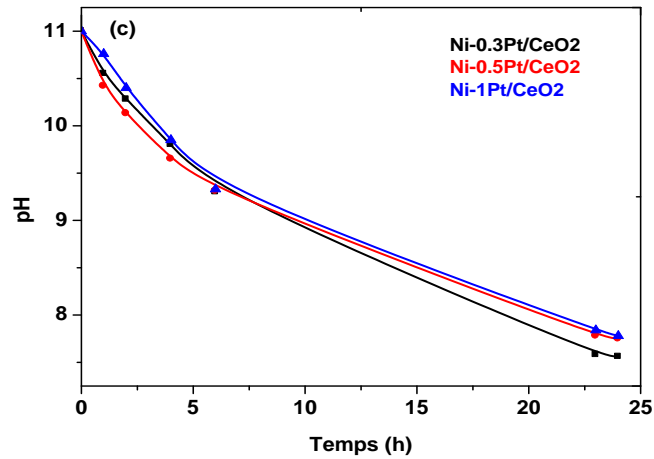


**Fig. II. 3 :** Spectre UV-visible d'une solution du complexe  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}, 2\text{Cl}^-$  de concentration  $5 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ .

#### I. 2. 4. Évolution du pH :

Parallèlement à l'étude de la cinétique d'adsorption du précurseur, nous avons suivi l'évolution du pH du liquide surnageant au cours du temps pour les divers échantillons. (**fig. II. 4**). Le pH diminue rapidement pendant les premières heures d'imprégnation puis varie de plus en plus lentement pour atteindre une valeur autour de  $\text{pH} = 7.58$ .





**Fig. II. 4 :** Variation du pH en fonction du temps d'imprégnation de l'adsorption du précurseur métallique sur le support (a) : Ni/CeO<sub>2</sub>, (b) : Pt/CeO<sub>2</sub> (c) : Ni-Pt/CeO<sub>2</sub> pour différentes charge

La diminution du pH est liée à la fixation du précurseur, sous forme de complexe hexamine  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  dans le cas de Ni et de  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  dans le cas de Pt, il y a libération des cations  $\text{C}^+$ .

## II. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

### II. 1. Diffraction des rayons X : DRX

La diffraction des rayons-X (XRD, abréviation de l'anglais « *X-ray diffraction* ») est une technique non-destructive très puissante qui permet de déterminer précisément une multitude de propriétés structurales, notamment : L'épitaixie, l'orientation privilégiée du cristal (texture), les défauts et la présence de phases indésirables. La DRX est particulièrement utile et précise pour identifier la nature et la structure des matériaux exclusivement cristallisés. [1].

#### II. 1. 1. Principe de diffraction des rayons X:

Le principe de cette méthode est le suivant : les faisceaux de Rayons X produits par le tube sont envoyés sur l'échantillon dans lequel ils sont déviés par les atomes. Ces faisceaux diffractés interfèrent entre eux, conduisant à la production d'un signal intense dans certaines zones précises de l'espace. C'est ce signal qui est collecté par le détecteur, et tracé sous forme d'une courbe (diffractogramme) qui présente des pics à des angles bien spécifiques de diffraction. La position de ces pics est une véritable signature de l'arrangement des atomes à l'intérieur d'un cristal (distance entre atomes, entre plans intracristallins) [2].

La relation empirique qui relie les angles auxquels sont observés les pics et les distances entre plans atomiques est appelée la loi de Bragg.

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

Où  $d_{hkl}$  est la distance inter plan,  $(\theta_{hkl})$  est l'angle entre le plan  $(hkl)$  et le faisceau incident,  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement X utilisé et  $n$  est l'ordre d'interférence. Cette relation, montre qu'il suffit de mesurer les angles de Bragg ( $\theta$ ) pour déterminer les dimensions et la forme de la maille élémentaire du cristal. Les amplitudes des ondes réfléchies permettent de déterminer la structure atomique du motif [3].

La loi de Bragg est illustrée sur la figure suivante :

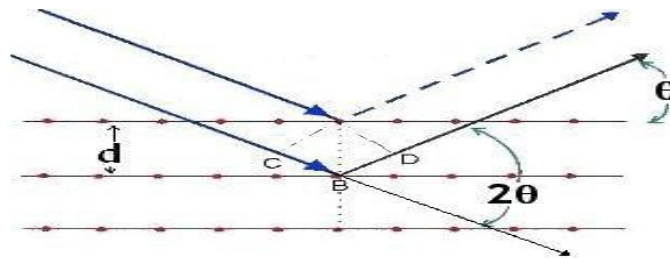


Figure II. 5 : Schéma de diffraction de rayon X par une famille de plan (hkl) :



## Chapitre 02: Méthode d'élaboration des échantillons et technique de caractérisation

La diffraction des rayons X permet aussi d'estimer la taille des cristallites à partir de l'élargissement des raies de diffraction. Plus les raies sont larges, plus les cristallites sont petites.

On utilise la relation de Debye-scherrer: 
$$\bar{d} = \frac{0.9 \times \lambda \times C}{\beta \times \cos\theta} \quad (\text{II. 2})$$

où  $\bar{d}$  : taille moyenne des cristallites dans la direction hkl (Å);

$\lambda$ : longueur d'onde du faisceau incident (Å);

C: facteur de conversion du degré en radians égal à 57.29;

$\beta$ : largeur à mi-hauteur de la raie diffractée en degrés;

$\theta$ : angle de diffraction en degré

### II. 1. 2. Appareillage

L'analyse de nos échantillons par DRX est réalisé sur un diffractomètre Bruker D8, du laboratoire des microstructures et défauts dans les matériaux (LMDM) au département de physique de l'Université de Constantine, opérant dans les conditions : 40mA, 40 kV et comprenant un ensemble divis. En trois parties essentielles:

\* Un tube de rayons X avec anticathode de cuivre (raie K,  $\lambda$  1.5418Å).

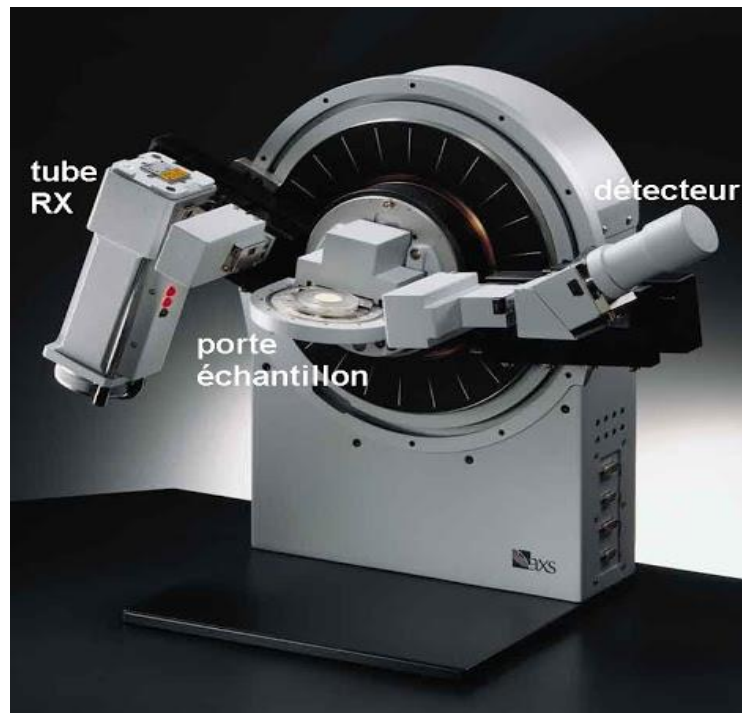
\* Un goniomètre avec détecteur Rayons X, qui permet de mesurer les angles et l'intensité des rayons diffractés.

\* Une baie de mesure électronique traitant le signal obtenu au niveau du détecteur.

L'enregistrement par le diffractomètre de l'intensité des photons X diffractés par l'échantillon analysé est porté en fonction de sa position donnée par la valeur  $2\theta$ .



**Figure II. 6** Diffractomètre du Laboratoire LMDM (Microstructures et défauts dans les Matériaux), Université Constantine.



**Figure II. 7:** Tête goniométrique du diffractomètre

## **II. 2. Microscopie électronique à balayage (MEB) :**

La ou SEM en anglais (Scanning Electron Microscopy), est une technique de microscopie électronique qui utilise le principe des interactions électrons-matière. Elle a le gros avantage de pouvoir donner une image topographique réelle de la surface et les dimensions des

## Chapitre 02: Méthode d'élaboration des échantillons et technique de caractérisation

particules microscopiques ainsi qu'une description morphologique et structurale de l'échantillon.

### II.2.1. Principe

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau incident.

Dans le MEB, la plus grande importance est donnée au système de formation des images, grâce à un faisceau d'électrons plus fin, un dispositif de balayage complet et des détecteurs variés.

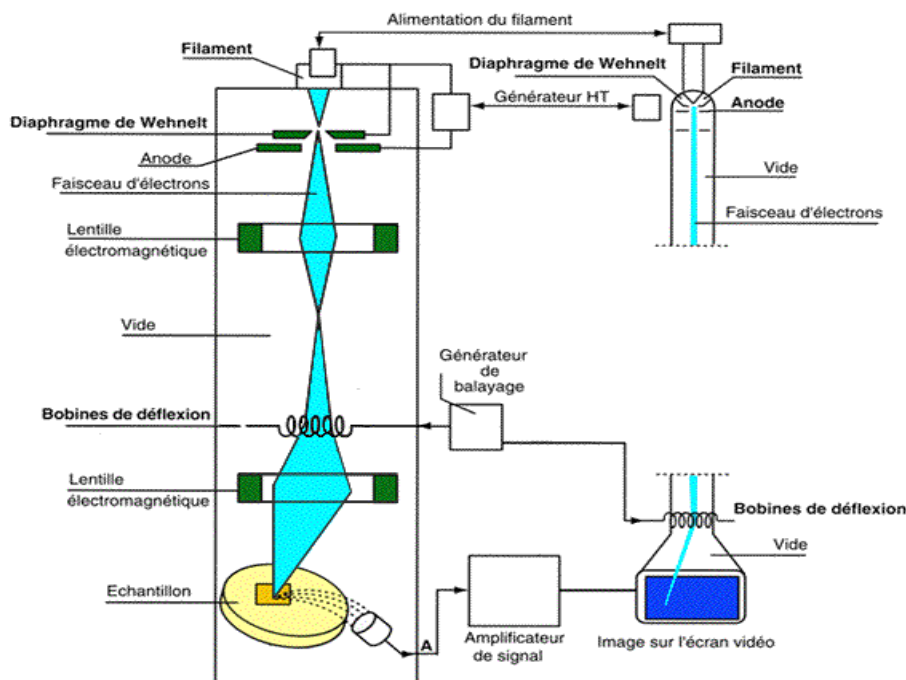


Figure II. 8: Schéma de principe du MEB.

L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteurs appropriés : électrons secondaires, émission de rayons X, électrons rétro diffusés (fig. II. 4).

### II.2.2. Appareillage

Le microscope que nous avons utilisé pour l'analyse de nos échantillons est de marque TESCAN VEGA TS 5130 MM, du laboratoire (LMDM) de l'Université de Constantine. Il est couplé à un système d'analyse X travaillant en énergie dispersive (EDS) de marque RONTEC. Le traitement des données se fait à l'aide d'un logiciel RONTEC Edwin NT.



Figure II. 9 Le microscope électronique a balayage

### II. 3. Magnétométrie à échantillon vibrant (VSM):

La magnétométrie à échantillon vibrant (VSM : Vibrating sample Magnetometer en anglais), permet la détermination des propriétés magnétiques des échantillons en fonction du champ appliqué et de la température. Elle mesure le flux induit  $\phi$  dans un bobinage par déplacement périodique de l'échantillon. L'échantillon vibre à une fréquence fixe et à une amplitude constante.

#### II. 3. 1. Principe

L'échantillon à mesurer est placé dans un support mobile (Figure II-6-(a)) qui est relié à deux moteurs distincts où le premier est utilisé pour déplacer l'échantillon suivant Oz et le deuxième, pour le faire vibrer. L'échantillon est fixé à l'intérieure des deux spires de détection à un niveau 0 au milieu des deux spires (Figure II-6-(b)) et vibre de  $\pm 5$  mm dans la direction Oz. Cette vibration provoque une variation de flux en fonction de z, Figure II-6-(c)

[4].

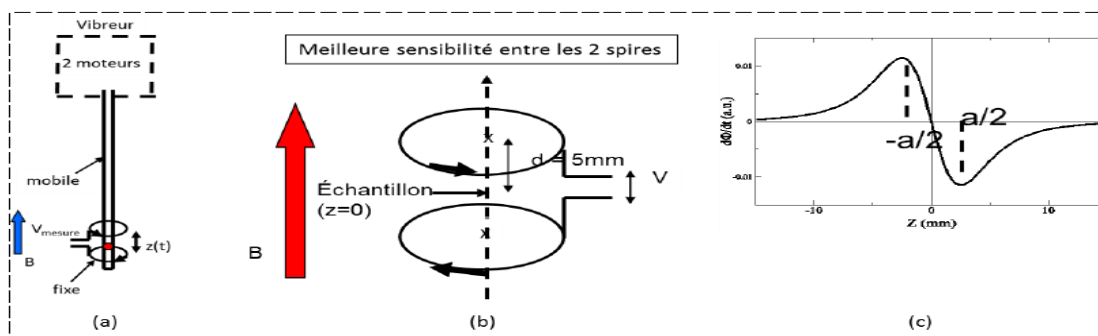


Figure II-10 (a) système de vibration de l'échantillon, (b) l'échantillon entre les deux spires de détection, (c) variation du flux en fonction de la vibration de l'échantillon suivant z.

## Chapitre 02: Méthode d'élaboration des échantillons et technique de caractérisation

Le VSM affiche les résultats de la courbe d'hystérésis en Oersted (Oe) pour le champ magnétique appliqué (H) et en emu pour l'induction magnétique mesurée (B). Les transformations des unités en systèmes CGS et SI sont présentées dans le tableau suivant :

1 Oe	$10^3/4\pi$ Ampère/mètre
1 emu	$4\pi 10^{-4} \times \frac{emu}{V}$ Tesla avec <i>V</i> étant le volume de l'échantillon à mesurer

**Table II-2** Conversions d'unités.

### II. 3. 2. Appareillage

Le magnétomètre utilisé dans ce travail est de type Quantum Design PPMS option magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) du groupe d'étude de la matière condensée à l'université de Versailles en France. Le PPMS (physical Properties Measurement System) mesure sous un Champ magnétique [-9 T; 9 T] et température entre 1.9 K à 400 K en mode standard, et de 300 K à 1000 K avec un four. Il possède une chambre atmosphère Helium à basse température ~8 Torr en mode standard et <1e-3 Torr avec cryo-pompe activée.



**Figure II.11** : Magnétomètre à échantillon vibrant

## BIBLIOGRAPHIE II

[1] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo et H. R. Ott. Superconductivity Above 130 K

in the Hg-Ba-Ca-Cu-O System. Nature 363(6424), 56(58 (1993).

[2]. <https://liec.univ-lorraine.fr/content/fiche-diffraction-rayons-x>

[3] A. Bouhali, Thèse de Magistère, Université de Constantine, (2005).

[4]. Hutchins, B., et al., *Motility of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle-labelled microtubules in magnetic fields*. Micro & Nano Letters, 2006. 1(1): p. 47-5

A decorative graphic of a scroll with a light gray background and a thin black border. The scroll is unrolled, with the top and bottom edges curved. The text is centered on the scroll.

CHAPITRE 03:

# **Résultats et discussion**

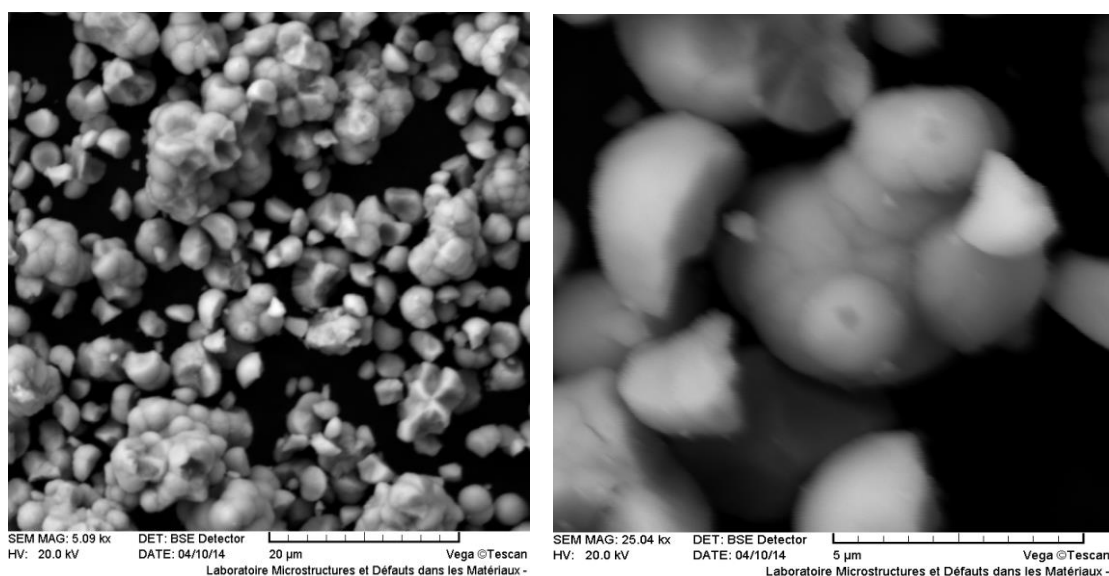
## Chapitre 03: Résultats et discussion

Le présent chapitre est consacré aux résultats obtenus de l'étude morphologique, structurale et magnétique des composés Ni-Pt/ CeO<sub>2</sub>. Pour cela, différentes techniques de caractérisations ont été utilisées telles que: DRX, MEB et VSM.

### I. Morphologie des composés Ni-Pt/ CeO<sub>2</sub>

#### I.1 Le support CeO<sub>2</sub>

L'image MEB du support oxyde CeO<sub>2</sub> est présentée sur la **Figure III.1**. Nous pouvons observer un empilement de petits grains sphériques de taille variante de 2 à 5  $\mu\text{m}$  avec une surface externe assez lisse et nette.



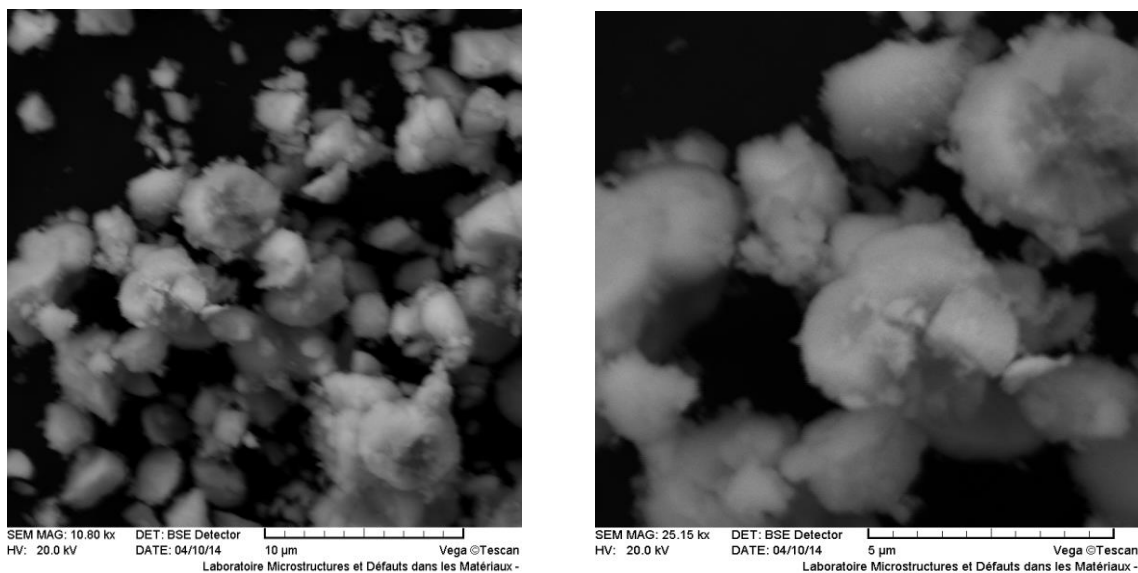
**Figure III.1** : micrographies MEB du support CeO<sub>2</sub>.

#### I.2 Le composé 5% Ni /CeO<sub>2</sub> :

L'observation par microscopie électronique à balayage du composé monométallique Ni/CeO<sub>2</sub> après réduction sous H<sub>2</sub> est présenté sur la **Figure III.2**. Cette image montre une morphologie différente de celle du support seul. On remarque des amas des petits grains distribués d'une façon homogène.



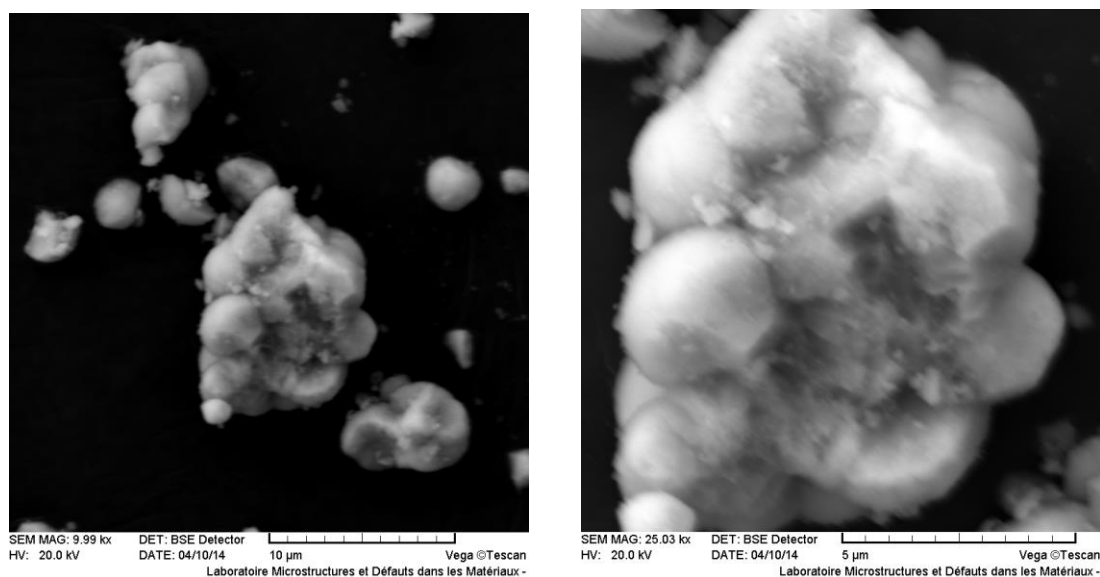
## Chapitre 03: Résultats et discussion



**Figure III.2 :** micrographies MEB de l'échantillon 5% Ni/CeO<sub>2</sub> réduit sous H<sub>2</sub>.

### I. 3 Le composé 0.5% Pt/CeO<sub>2</sub>

Nous observons la même morphologie que celle de Ni/CeO<sub>2</sub>. Par contre la répartition des petits grains sur les particules d'oxyde est plus homogène (**Figure III. 3**).



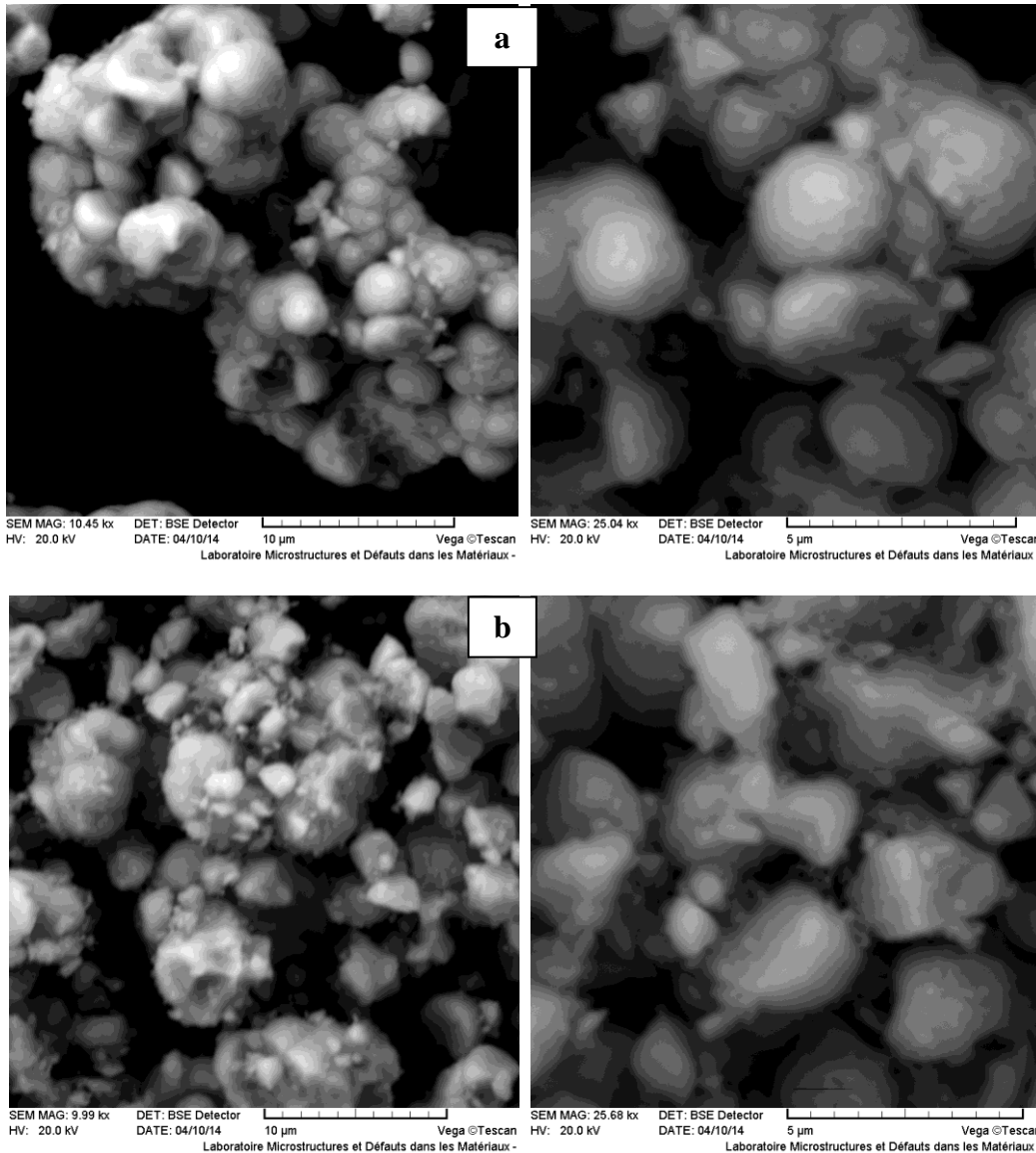
**Figure III.3 :** micrographies MEB de l'échantillon 0.5% Pt/CeO<sub>2</sub> réduit sous H<sub>2</sub>.

## Chapitre 03: Résultats et discussion

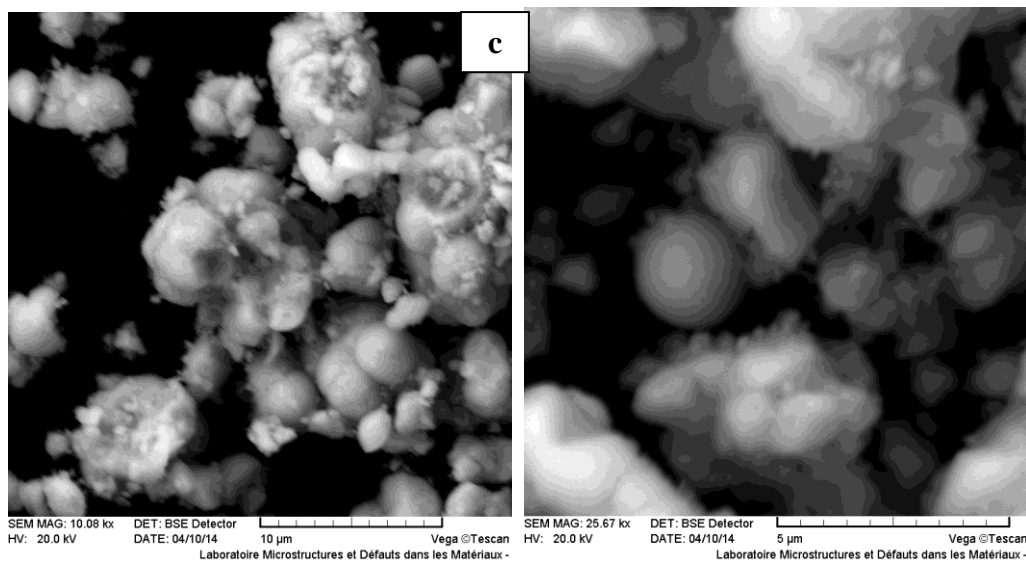
### I. 4 Le composé 5%Ni-1%Pt/CeO<sub>2</sub>

Les Figures (III. 4 a, b et c) présentent des images MEB de l'échantillon bimétallique 5%Ni-1%Pt/CeO<sub>2</sub> à différentes étapes d'élaboration: imprégné, calciné et réduit.

Ces images montrent une morphologie semblable à celle de l'oxyde dans le cas de l'échantillon imprégné. L'image de l'échantillon calciné montre la formation de petits amas seuls ainsi que des petites particules sur l'oxyde de taille plus grandes par rapport à celles de Ni et Pt supporté et un changement de la morphologie de quelques grains de l'oxyde. L'échantillon réduit présente la même morphologie que les échantillons monométalliques.



## Chapitre 03: Résultats et discussion



**Figure III.4 :** micrographies MEB de l'échantillon 5%Ni-1%Pt/CeO<sub>2</sub>

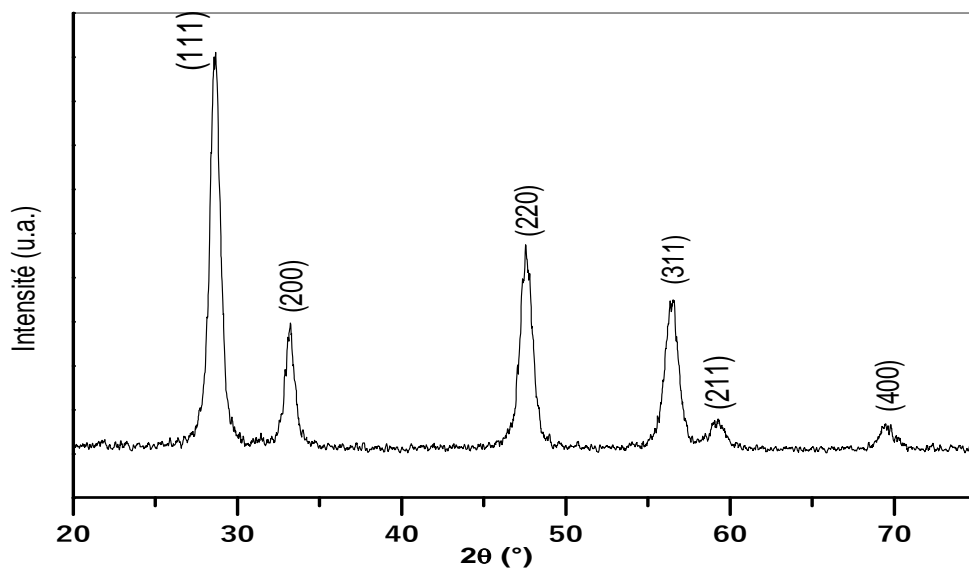
(a) : imprégné (b) : calciné (c) : réduit

### II. Etude structurale:

Le support et les échantillons mono et bimétalliques ont été caractérisés par diffraction des rayons X avant et après réduction sous H<sub>2</sub>.

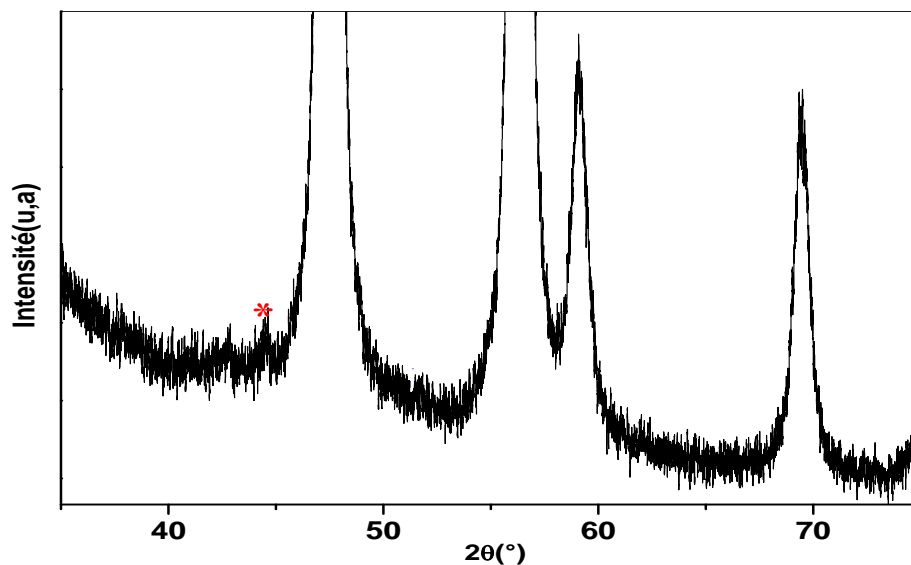
La diffraction des rayons X du support (Figure III. 5) présente les pics caractéristiques de la phase CeO<sub>2</sub> de l'oxyde de cérium identifiée à partir de la fiche JCPDS N° 00- 043- 1002 de la phase CeO<sub>2</sub> cubique. Ces pics sont situés aux angles de diffraction  $2\theta = 28,62 - 33,20 - 47,60 - 56,38 - 58,96$  et  $69,48^\circ$  qui correspondent respectivement aux plans diffractés (111), (200), (220), (311), (211) et (400). La structure est cubique à faces centrées dont le paramètre de maille calculé expérimentalement  $a = (5.41 \pm 0.006) \text{ \AA}$ . La taille moyenne des cristallites calculée par la relation de Debye-Scherrer est comprise entre 7 et 10 nm .

## Chapitre 03: Résultats et discussion



**Figure III.5:** Diffractogramme RX du support CeO<sub>2</sub>

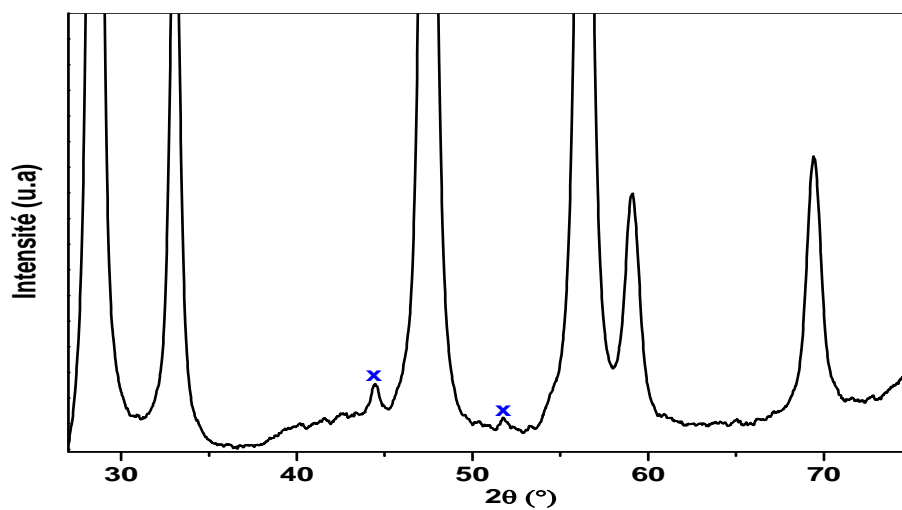
Le diffractogramme RX de l'échantillon 5% Ni/ CeO<sub>2</sub> réduit sous H<sub>2</sub> (**figure III. 6**) montre en plus des pics caractéristiques de la phase CeO<sub>2</sub>, l'apparition d'un pic de faible intensité à  $2\theta = 44,48^\circ$  caractéristique de nickel métallique Ni<sup>0</sup>.



**Figure III.6 :** Diffractogramme RX de l'échantillon 5% Ni/CeO<sub>2</sub> réduit sous H<sub>2</sub>. \* Ni

## Chapitre 03: Résultats et discussion

La **figure III.7** montre la DRX de l'échantillon 5% Ni- 0.5% Pt/ CeO<sub>2</sub> après réduction sous H<sub>2</sub>. La figure présente en plus de la cérine, les pics caractéristiques de la phase Ni situés aux angles  $2\theta = 44,37$  et  $51,82$ . Le platine n'a pas été observée en raison de la faible charge et/ ou la taille fine des particules et par conséquent une forte dispersion de particules de Pt sur la surface du support [1]. Par ailleurs, le pic de diffraction PtO<sub>2</sub> le plus intense à  $2\theta = 27^\circ$  pourrait être en chevauchement avec le pic de diffraction (111) de CeO<sub>2</sub>.



**Figure III. 7 :** Diffractogramme RX d'échantillons 5% Ni-0.5% Pt/CeO<sub>2</sub>. x Ni

Les diffractogrammes X de l'échantillon bimétallique 5% Ni- 1% Pt/ CeO<sub>2</sub> après calcination (**Fig. III. 8**) et réduction sous H<sub>2</sub> (**Fig. III. 9**) indiquent en plus des pics de CeO<sub>2</sub> l'apparition de pics de faible intensité.

Dans le cas du calciné ceux-ci sont situés à  $2\theta = 37,42, 39,71, 43,13$  et  $62,68^\circ$ . Après comparaison avec les fiches JCPDS, nous avons attribué le pic à  $2\theta = 39,91$  à l'oxyde de platine PtO<sub>2</sub> (fiche n°431045) et les trois autre à l'oxyde de nickel NiO (fiche n°471049).

Dans le cas du réduit les pics sont situés à  $2\theta = 39,96, 44,46$  et  $51,71^\circ$ . Le pic à  $39,96^\circ$  est attribué au (111) du platine métallique de structure cubique à faces centrées (fiche n° 47109). Les pics  $44,46$  et  $51,71$  sont alloués au nickel Ni<sup>0</sup> de structure cubique (fiche n°04850). Il est remarqué que la présence des deux métaux améliore leur dispersion [2].

### Chapitre 03: Résultats et discussion

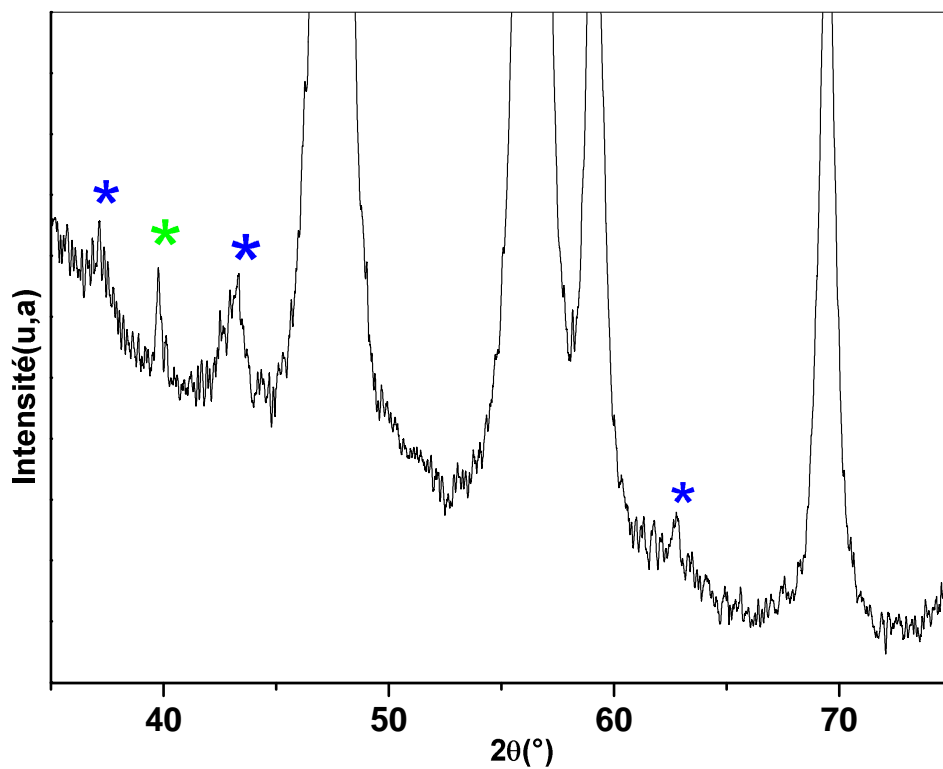


Figure III.8: Diffractogramme RX de l'échantillon 5% Ni- 1% Pt/ CeO<sub>2</sub> calciné à 500°C/ 1h.  
\*NiO ;\*PtO<sub>2</sub>

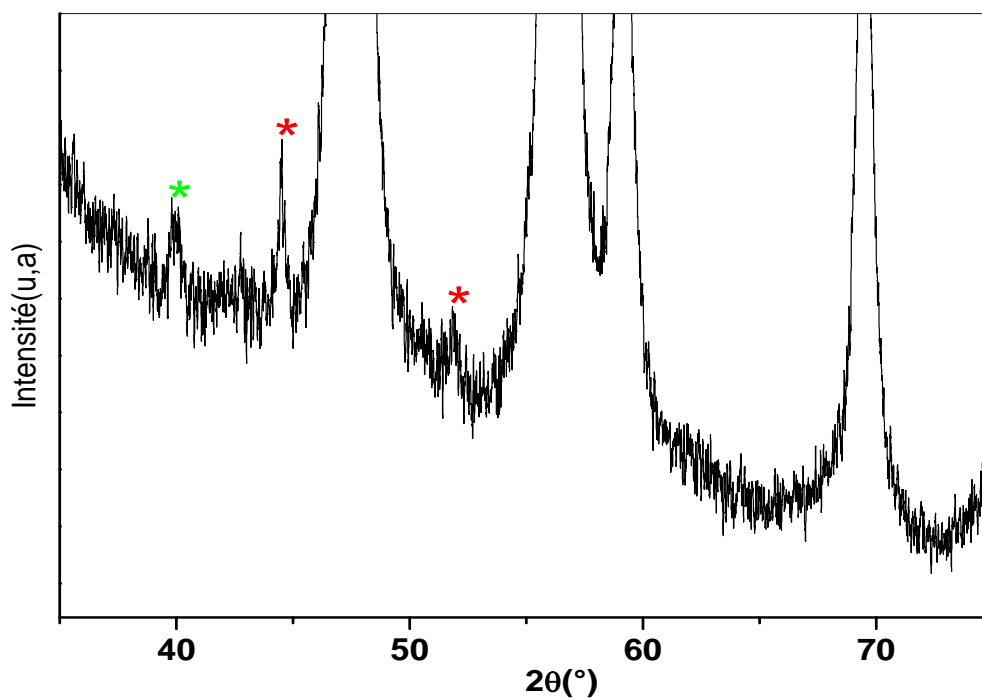


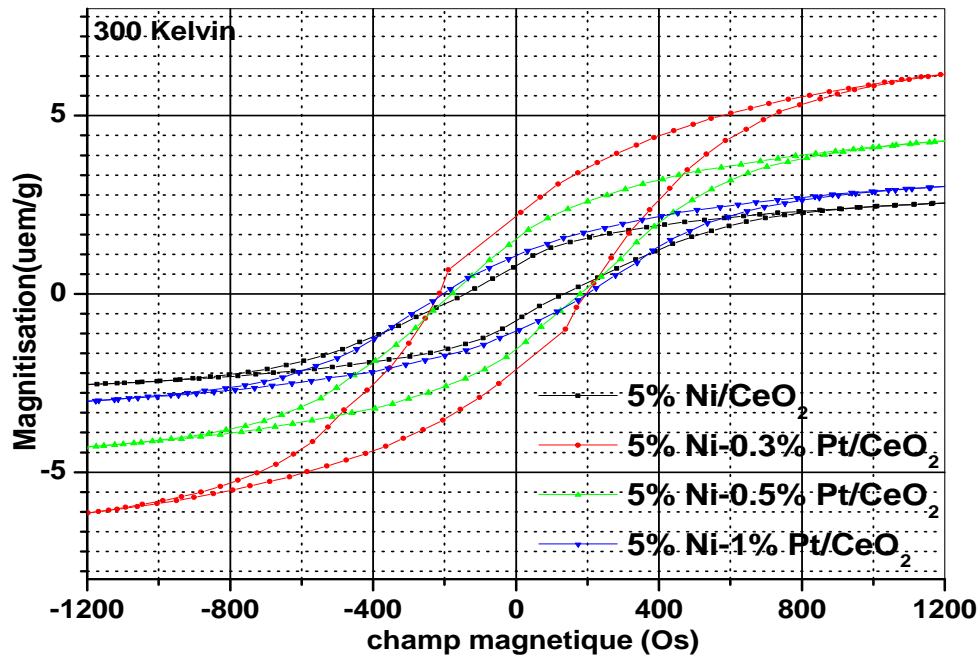
Figure III.9 : Diffractogramme RX de l'échantillon 5% Ni- 1% Pt/ CeO<sub>2</sub> réduit sous H<sub>2</sub>. \*Ni ;\*Pt

## Chapitre 03: Résultats et discussion

### III. Etude magnétique:

La **figure III.10** présente la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique des composés 5% Ni- x% Pt/ CeO<sub>2</sub> (x=0 ; 0,3 ; 0,5 et 1) à 300K.

Les courbes sont de forme hystérésis large indiquant que tous les échantillons présentent un caractère ferromagnétique dur.



**Figure III. 10:** Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique des composés 5%Ni - x% Pt/CeO<sub>2</sub> (x=0 ; 0,3 ; 0,5 et 1) à 300°K.

À partir des courbes hystérésis, nous avons déterminé les valeurs de l'aimantation à saturation **Ms**, l'aimantation rémanente **Mr** et le champ coercitif **Hc** en fonction des différentes concentrations en platine.

La variation de l'aimantation des composés à divers pourcentage de platine à température ambiante est présentée sur la **figure III. 11**.

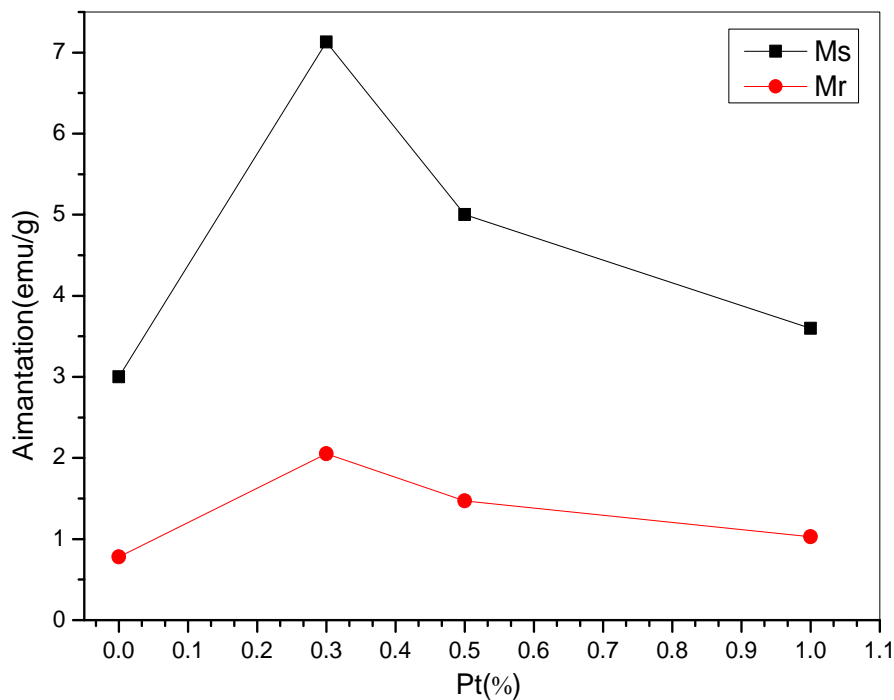
Nous remarquons qu'il existe une concentration optimale en platine, pour 0.3% Pt les valeurs des magnétisations sont maximales. En plus, les valeurs de la magnétisation à saturation et la

## Chapitre 03: Résultats et discussion

magnétisation rémanente des bimétalliques sont appréciablement supérieur à ceux du composé monométallique Ni/ CeO<sub>2</sub>. L'ajout du platine a amélioré l'aimantation.

L'augmentation de l'aimantation à saturation peut être attribuée à l'affinement de la microstructure, ce qui conduit à une orientation plus facile des vecteurs magnétiques.

L'aimantation rémanente est la magnétisation que garde l'échantillon à champs nul après une première aimantation. Elle est due à la présence de gros grains bloqués dans la direction de facile aimantation, dans le sens du champ magnétique appliqué. Le fait que sa valeur diminue signifie que tous les échantillons sont riches en petits grains.

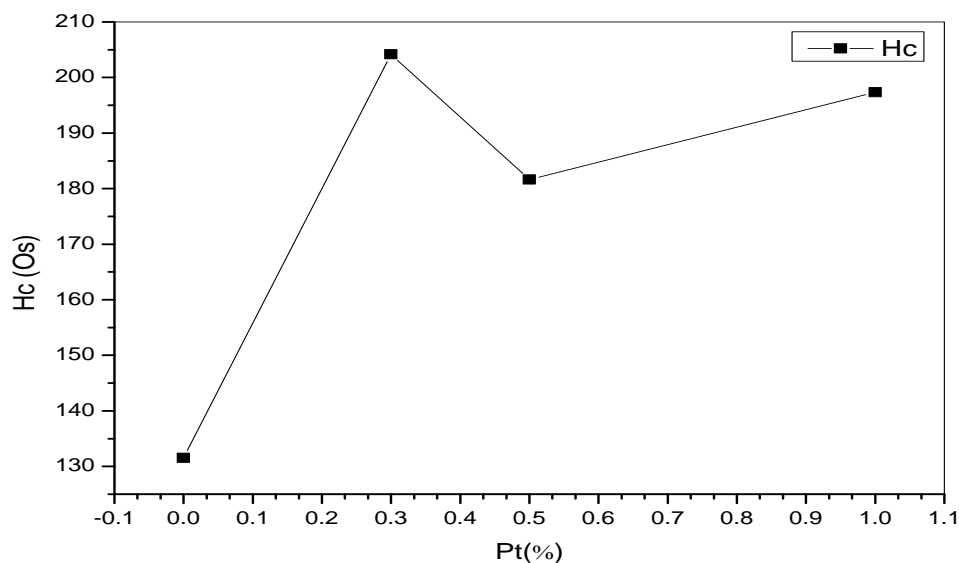


**Figure III.11:** Variation en fonction du pourcentage de platine de l'aimantation rémanente Mr et l'aimantation à saturation Ms des Composés 5% Ni- x% Pt/CeO<sub>2</sub> (x=0 ; 0,3 ; 0,5 ; 1) à 300°K.

La **figure III. 12** présentes la variation du champ coercitif en fonction de la concentration en platine. La coercivité augmente rapidement de 130 à 205 Oe après l'ajout de 0.3% de platine. L'augmentation de la coercivité peut être dû à l'augmentation de la fraction volumique des joints de grains et par conséquent ces joints de grains agissent comme des obstacles au mouvement des domaines de Walls, en effet un champ appliqué de plus est requis pour l'alignement des domaines.

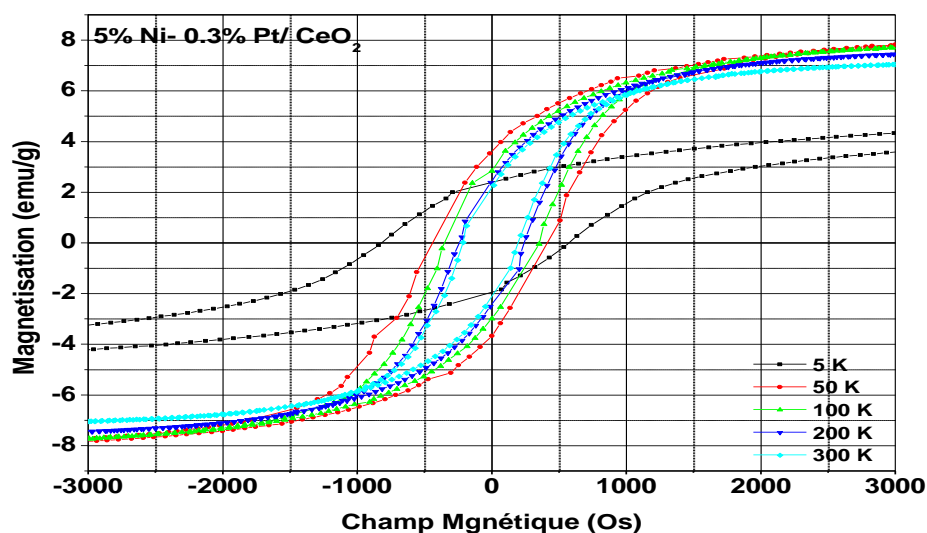


## Chapitre 03: Résultats et discussion



**Figure III.12:** Variation du champ coercitif en fonction du pourcentage en platine des Composés 5% Ni- x% Pt/CeO<sub>2</sub> (x=0 ; 0,3 ; 0,5 et 1) à 300°K.

La **figure III. 13** illustre la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué du composé bimétallique 5%Ni 0,3%Pt/CeO<sub>2</sub> pour différentes températures  $T = (5 ; 50 ; 100 ; 200 ; 300) ^\circ K$ . Les cycles sont étroits à part celui tracé à 5°K. La saturation est rapidement obtenue en fonction du champ appliqué, ceci indique une nature ferromagnétique à toutes les températures.



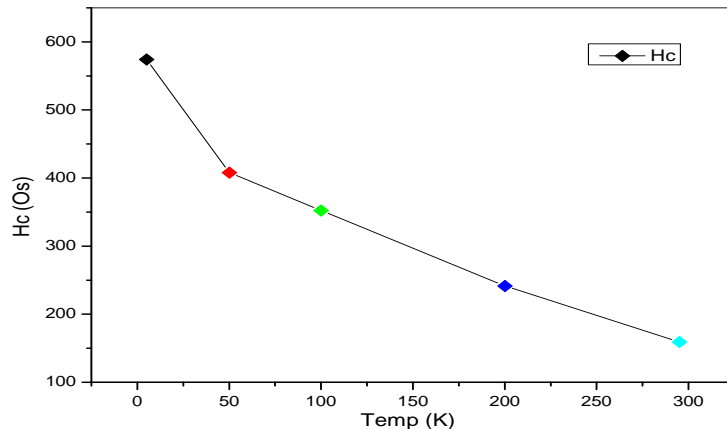
**Figure III.13:** Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique pour différentes températures  $T = (5 ; 50 ; 100 ; 200 \text{ et } 300) ^\circ K$  du composé 5%Ni- 0,3%Pt/CeO

## Chapitre 03: Résultats et discussion

A partir des courbes d'aimantation, nous avons déterminé les valeurs du champ coercitif (**Figure III.14**) et l'aimantation à saturation et l'aimantation rémanente (**Figure III.15**) en fonction de la température.

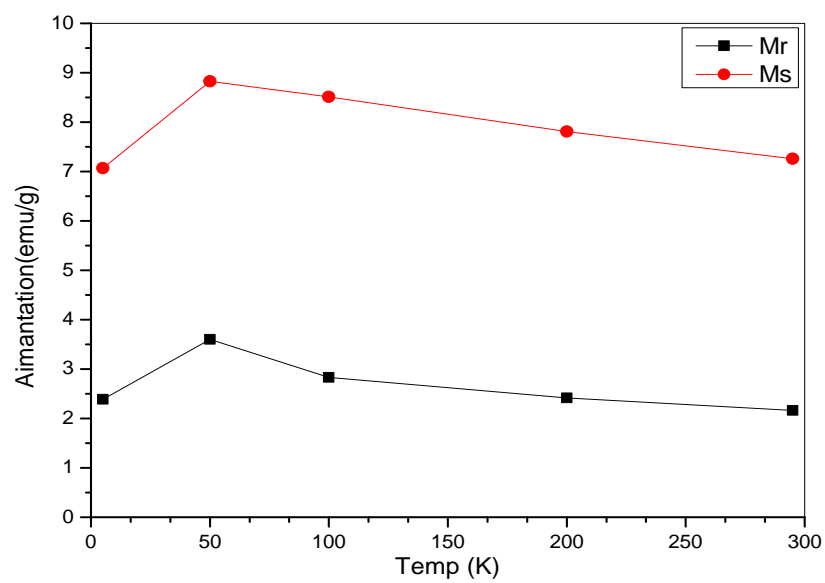
Nous remarquons sur la **Figure III.14** une diminution des valeurs de  $H_c$  en fonction de la température. Le fait que le champ diminue à haute température signifie que l'échantillon est riche en petits grains.

La courbe (**Figure III.15**) montre un maximum d'aimantation à  $T = 50^\circ\text{K}$  puis une diminution jusqu'à  $T = 300^\circ\text{K}$ . A basse température, l'aimantation est plus importante que celle obtenue à  $300^\circ\text{K}$ . Ceci peut être relié au facteur de l'agitation thermique. En effet, à haute température ce sont les gros grains qui se redistribuent lorsque le champ croît. Les petits grains (couples orienteurs faibles) ont, du fait de l'agitation thermique, une orientation aléatoire des moments et ne participent pas à l'aimantation.



**Figure III. 14 :** Variation du champ coercitif en fonction de la température du composé 5%Ni 0,3%Pt/CeO<sub>2</sub>.

## Chapitre 03: Résultats et discussion



**Figure III.15 :** Variation de l'aimantation en fonction de température du composé

5%Ni- 0,3%Pt/CeO<sub>2</sub>.

## Chapitre 03: Résultats et discussion

### BIBLIONGRAPHIE III

[1].T.G. Radoław, D. ebek, Monika Motak, Maria Elena Galvezb, P. Da Costa, Applied catalysis B Environement Journal, 223 (2018) 36–46.

[2]- D. G. Araiza, D. G. Arcos, A. Gómez-Cortés, G. Díaz, catalysis today, (2019).

A decorative graphic of a scroll with a light gray background and a thin black border. The scroll is unrolled in the center, with the top and bottom edges curled up. The text is centered within the unrolled portion.

# **CONCLUSION ET PERSPECTIVES**

## Conclusion générale

Le présent travail se rapporte à la synthèse et la caractérisation morphologique et magnétique des composés Ni- Pt/ CeO<sub>2</sub>.

Dans la partie bibliographique, Nous avons rappelé les origines et les concepts fondamentaux du magnétisme et les différents types des matériaux magnétiques.

Les composés 5% Ni- X% Pt/ CeO<sub>2</sub> (X= 0, 0.3, 0.5 et 1) ont été synthétisés par la méthode d'imprégnation des précurseurs métalliques par le support suivi d'une réduction. La cinétique d'imprégnation a été suivie par spectrophotométrie UV-visible et pH métrie. La réduction à l'hydrogène a été réalisée sur des poudres pré calcinées (500°C/ 90 min).

Les matériaux élaborés sont ensuite caractérisés par diverses techniques dont les conclusions suivantes ont été suggérées :

- ✓ La microscopie électronique à balayage réalisée à différentes étapes d'élaboration: imprégnation, calcination et réduction montre une répartition homogène des particules sur la surface de la cérine.
- ✓ La diffraction des rayons X a mis en évidence, outre la phase prépondérante de la cérine, la présence de phases oxydées PtO<sub>2</sub> et NiO dans le cas de Ni-Pt/CeO<sub>2</sub> après calcination et les phases métalliques Ni<sup>0</sup> et Pt<sup>0</sup> après réduction.
- ✓ L'étude des propriétés magnétiques a montré l'effet bénéfique du platine sur les propriétés magnétiques du nickel par la grande proportion de grains de taille très fine.

A decorative graphic of a scroll with a light gray background and a thin black border. The scroll is partially unrolled, with the top and bottom edges curving upwards. The text is centered within the scroll.

# **Liste des tableaux/ des figures**

## Liste des tableaux:

N° Tableau	Titre	Page
I.1	Susceptibilités magnétiques de quelques matériaux diamagnétiques à température ambiante	10
I.2	Susceptibilités magnétiques de quelques éléments paramagnétiques.	11
I.3	Les principales caractéristiques physiques et chimiques de nickel	22
I.4	Les principales caractéristiques physiques et chimiques du platine	23
I.5	Propriétés physiques du CeO <sub>2</sub>	24
II.1	Produits chimiques utilisés dans la préparation des échantillons	28
II.2	Conversions d'unités	39

## Liste des figures:

N° Figure	Titre	Page
I.1	(a) Evolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué (b) dépendance de la susceptibilité en fonction de la température pour les corps diamagnétiques	9
I.2	(a) Isotropie des moments due à l'agitation thermique dans les matériaux paramagnétiques ; (b) comportement de l'aimantation sous l'action d'un champ appliqué à différentes températures ; (c) évolution de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température	10
I.3	(a) Alignement des moments magnétiques dans un corps ferromagnétique ; (b) variation sous champ de l'aimantation d'un corps ( $T_1 < T < T_C < 2T_3$ ); (c) évolution de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température ; (d) existence d'une aimantation spontanée en dessous de $T_C$	12
I.4	Cycle d'hystérésis d'un matériau aimanté	13
I.5	Aspect de la répartition des domaines dans un cristal	14
I.6	image des domaines magnétiques faits par microscope électronique par transmission en mode Lorentz d'un échantillon ferromagnétique de CO <sub>2</sub> MnSi [7]	15
I.7	(a) Arrangement des moments dans les corps antiferromagnétiques ; (b) évolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué à trois températures différentes ;(c) dépendance de la susceptibilité en fonction de la température	16
I.8	(a) Arrangement des moments dans les corps ferrimagnétiques; (b) évolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué à trois températures différentes ;(c) dépendance de la susceptibilité en fonction de la température ; (d) existence d'une aimantation spontanée aux températures inférieures à $T_c$ .	17
I.9	Structure cristalline de CeO <sub>2</sub> de type fluorine	24
II.1	Spectre UV- visible d'une solution de formiate de nickel de concentration $2.10^{-2}$ mol.l <sup>-1</sup> . Parcours optique $l = 1$ cm. Référence : eau distillée	31
II.2	Spectre UV visible d'une solution de formiate de nickel de concentration de $2.10^{-2}$ mol.l <sup>-1</sup> en milieu ammoniacal à pH = 11. Parcours optique $l = 1$ cm. Référence : eau distillée.	31
II.3	Spectre UV-visible d'une solution du complexe $[Pt(NH_3)_4]^{2+}, 2Cl^-$ de concentration $5 \times 10^{-2}$ mol.l <sup>-1</sup> .	32
II.4	Variation du pH en fonction du temps d'imprégnation de l'adsorption du	33



	précurseur métallique sur le support (a) : Ni/CeO <sub>2</sub> , (b) : Pt/CeO <sub>2</sub> (c) : Ni-Pt/CeO <sub>2</sub> pour différentes charge	
<b>II.5</b>	Schéma de diffraction de rayon X par une famille de plan (hkl)	
<b>II.6</b>	Diffractomètre du Laboratoire LMDM (Microstructures et défauts dans les Matériaux), Université Constantine.	<b>36</b>
<b>II.7</b>	Tête goniométrique du diffractomètre	<b>36</b>
<b>II.8</b>	Schéma de principe du MEB	<b>37</b>
<b>II.9</b>	Le microscope électronique a balayage	<b>38</b>
<b>II.10</b>	(a) système de vibration de l'échantillon, (b) l'échantillon entre les deux spires de détection, (c) variation du flux en fonction de la vibration de l'échantillon suivant z.	<b>38</b>
<b>II.11</b>	Manomètre a échantillon vibrant	<b>39</b>
<b>III.1</b>	micrographies MEB du support CeO <sub>2</sub> .	<b>42</b>
<b>III.2</b>	micrographies MEB de l'échantillon 5% Ni/CeO <sub>2</sub> réduit sous H <sub>2</sub>	<b>43</b>
<b>III.3</b>	micrographies MEB de l'échantillon 0.5% Pt/CeO <sub>2</sub> réduit sous H <sub>2</sub>	<b>43</b>
<b>III.4</b>	micrographies MEB de l'échantillon 5%Ni-1%Pt/CeO <sub>2</sub> (a) : imprégné (b) : calciné (c) : réduit	<b>45</b>
<b>III.5</b>	Diffractogramme RX du support CeO <sub>2</sub>	<b>46</b>
<b>III.6</b>	Diffractogramme RX de l'échantillon 5% Ni/CeO <sub>2</sub> réduit sous H <sub>2</sub> . * Ni	<b>46</b>
<b>III.7</b>	Diffractogramme RX d'échantillons 5% Ni-0.5% Pt/CeO <sub>2</sub> × Ni	<b>48</b>
<b>III.8</b>	Diffractogramme RX de l'échantillon 5% Ni- 1% Pt/ CeO <sub>2</sub> calciné à 500°C/ 1h. *NiO ; *PtO <sub>2</sub>	<b>49</b>
<b>III.9</b>	Diffractogramme RX de l'échantillon 5% Ni- 1% Pt/ CeO <sub>2</sub> réduit sous H <sub>2</sub> . *Ni ; *Pt	<b>48</b>
<b>III.10</b>	Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique des composés 5%Ni - x% Pt/CeO <sub>2</sub> (x=0 ; 0,3 ; 0,5 et 1) à 300°K.	<b>49</b>
<b>III.11</b>	Variation en fonction du pourcentage de platine de l'aimantation rémanente Mr et l'aimantation à saturation Ms des Composés 5% Ni- x% Pt/CeO <sub>2</sub> (x=0 ; 0,3 ; 0,5 ; 1) à 300°K	<b>50</b>
<b>III.12</b>	Variation du champ coercitif en fonction du pourcentage en platine des Composés 5% Ni- x% Pt/CeO <sub>2</sub> (x=0 ; 0,3 ; 0,5 et 1) à 300°K	<b>51</b>
<b>III.13</b>	Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique pour différentes températures T= (5 ; 50 ; 100 ; 200 et 300) °K du composé 5%Ni- 0,3%Pt/CeO <sub>2</sub>	<b>51</b>
<b>III.14</b>	Variation du champ coercitif en fonction de la température du composé 5%Ni 0,3%Pt/CeO <sub>2</sub>	<b>52</b>
<b>III.15</b>	Variation de l'aimantation en fonction de température du composé 5%Ni- 0,3%Pt/CeO <sub>2</sub> .	<b>53</b>

A decorative scroll graphic with a light gray background and a thin black border. The scroll is unrolled in the center, with the top and bottom edges curled up. The text is centered within the unrolled portion.

# Résumé

# Abstract

# ملخص

## Résumé

Le but de cette étude est l'élaboration et l'étude des propriétés structurales et magnétiques des matériaux bimétalliques Ni- Pt supporté sur oxyde de cérium.

Les particules Ni- Pt griffés sur l'oxyde de cérium ont été préparées par la méthode de co-imprégnation des précurseurs métalliques par le support suivi d'une réduction à l'hydrogène.

L'étude structurale des particules Ni-Pt/ CeO<sub>2</sub> révèle en plus de la phase de cérium la formation du nickel métallique et platine métallique.

L'étude des propriétés magnétiques des particules Ni-Pt a montré un caractère ferromagnétique pour toutes les concentrations en platine et toutes les températures utilisés.

### Mots clés:

Oxyde de cérium, nickel, platine, propriétés magnétiques

## Abstract

The aim of this study is the synthesis and study of structural and magnetic properties of Ni-Pt bimetallic materials supported on cerium oxide.

The Ni-Pt particles supported on ceria were prepared by co-impregnating method of metal precursors with support followed by hydrogen reduction.

The structural study of Ni- Pt/ CeO<sub>2</sub> particles reveals, in addition to ceria phase the formation of metallic nickel and metallic platinum.

The magnetic properties study of Ni- Pt particles has shown a ferromagnetic character for all platinum concentrations and all used temperatures.

### Key words :

Cerium oxide, nickel, platinum, magnetic properties.

## ملخص

تهدف هذه الدراسة لتحضير ودراسة الخصائص البنيوية والمغناطيسية لمواد ثنائية المعدن Ni-Pt مثبتة على أكسيد السيريوم.

تم تحضير جسيمات Ni-Pt المثبتة على أكسيد السيريوم بطريقة التثبيت المزدوج لأيونات المعادن متبوعاً بارجاع حراري بالهيدروجين.

تكشف الدراسة البنيوية لجسيمات Ni-Pt / CeO<sub>2</sub> بالإضافة إلى أكسيد السيريوم عن تكون جسيمات النيكل المعدني والبلاتين المعدني.

أظهرت دراسة الخصائص المغناطيسية لجزيئات Ni-Pt وجود طابع فيرومغناطيسي لجميع تراكيزات البلاتين وجميع درجات الحرارة المستخدمة.

### **الكلمات الدلالية:**

أكسيد السيريوم ، النيكل ، البلاتين ، الخواص المغناطيسية.