



(12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 34411 B1** (51) Cl. internationale : **C01G 49/08; H01L 21/368**
- (43) Date de publication : **01.08.2013**

-
- (21) N° Dépôt : **34307**
- (22) Date de Dépôt : **26.10.2011**
- (71) Demandeur(s) : **MAScIR (MOROCCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE, INNOVATION & RESEARCH, 303 Business Center Technopolis RabarShore 11000 Rabat-Salé (MA)**
- (72) Inventeur(s) : **Abdelillah BENYOUSSEF ; Mohamed BELAICHE ; Mohamed HAMEDOUN ; Omar MOUNKACHI ; Hassan EL MOUSSAOUI**
- (74) Mandataire : **MOHAMMED EL AMRANI**

-
- (54) Titre : **SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES NANOPARTICULES DE FERRITE $SN_{1-x}MEXFE_2O_4$ (ME=CO, NI, MN)**
- (57) Abrégé : CETTE INVENTION FOURNIT DES MATÉRIAUX ET NANOMATÉRIAUX SPINELLES FERRITES À BASE D'ÉTAIN DOPÉS AVEC DES MÉTAUX DE TRANSITION (CO, MN, NI, ...). L'AIMANTATION RÉSIDUELLE, L'AIMANTATION À SATURATION, LE CHAMP COERCITIF, LA TEMPÉRATURE DE TRANSITION ET LA TEMPÉRATURE DE BLOCAGE DES MATÉRIAUX ET NANOMATÉRIAUX SPINELLES FERRITES SONT OPTIMISÉS PAR LA CONCENTRATION DES IONS MAGNÉTIQUES ET LA TAILLE DES MANOPARTICULES AFIN D'ATTEINDRE LES CARACTÉRISTIQUES REQUISES POUR DES APPLICATIONS TECHNOLOGIQUES BIEN DÉFINIES COMME L'ÉLECTRONIQUES, SPINTRONIQUES ET HYPERFRÉQUENCES.

Brevet

Semiconducteur magnetique demi metallique nanostructuré

inventeurs: A. Benyoussef, M. Hamedoun O. Mounkachi, et H. Elmoussaoui

Adresse: *Institute of Nonmaterials and Nanotechnology- MASCIR (Moroccan Foundation for Advanced Science, Innovation and Research) Rabat, Morocco*

Résumé:

Cette invention fournit des matériaux et nanomatériaux spinelles ferrites à base d'étain dopés avec des métaux de transition (Co, Mn, Ni, ...). L'aimantation résiduelle, l'aimantation à saturation, le champ coercitif, la température de transition et la température de blocage des matériaux et nanomatériaux spinelles ferrites sont optimisés par la concentration des ions magnétiques et la taille des nanoparticules afin d'atteindre les caractéristiques requises pour des applications technologiques bien définies comme l'électroniques, spintroniques et hyperfréquences.

01 AOUT 2013

Description :**Domaine de l'invention:**

La présente invention a pour objet de nouveaux matériaux nanoferrite qui peuvent être utilisés dans l'industrie des dispositifs électriques et magnétiques.

Description de l'état de l'art:

Les matériaux nanostructurés ont reçu beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés nouvelles, qui diffèrent de celles des matériaux massifs [1, 2]. La conception, la synthèse et la caractérisation de matériaux nanophase font l'objet d'intenses recherches en cours [3-5]. Récemment, nanoferrites et leurs composites ont gagné beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés pour l'utilisation dans de nombreux domaines technologiques comme les dispositifs de stockage d'information, agents magnétiques de contraste d'imagerie par résonance, effet tunnel quantique, ferrofluides, capteurs, catalyseurs et électrodes pour des applications électrochimiques [6, 7, 8]. Cette activité a été inspirée en partie par le fait que les propriétés physiques et chimiques des matériaux nanophase sont parfois radicalement différentes de celles de leurs homologues massifs et que les matériaux nanophase présentent souvent des phénomènes nouveaux. En effet, les particules magnétiques présentent des effets de taille, en dessous d'une taille critique, des nanoparticules magnétiques deviennent un seul domaine, par opposition à multidomaine dans la structure massive [9]. Le Contrôle de la morphologie et la dimension des matériaux a suscité l'intérêt des chercheurs dans la conception de dispositifs fonctionnels à cause des propriétés électroniques, magnétiques et optiques des matériaux de taille nanométrique. Les spinelles Ferrites ont la formule moléculaire générale $\{(A^{+2}) [B_2^{+3}]O_4^{-2}\}$, où A^{+2} et B^{+3} sont les trois atomes divalents et trivalents occupant les sites interstitiels tétraédriques et octaédriques du réseau cubique à faces centrées (CFC) formé par les anions (ions d'oxygène). Dans la structure spinelle inverse $SnFe_2O_4$ des atomes divalents (Sn^{+2}) occupent les sites octaédriques [B], tandis que les atomes trivalents Fe^{+3} sont répartis équitablement entre les sites A et B. Une propriété intéressante de composés à structure spinelle, comme les ferrites, est la distribution des cations présents dans les sites tétraédriques et octaédriques. Une telle distribution est le résultat d'une préférence des ions de substitution à certains sites [10]. $SnFe_2O_4$, est un matériau magnétique, qui est d'une grande importance dans le domaine des sciences fondamentales et des applications technologiques dans divers

NB

domaines. Drokin et al. [11] ont présenté la température spectrale de la photoconductivité dans des échantillons polycristallins de ferrite d'étain dopé $\text{Sn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 1$). Berry et al. [12] ont étudié $\text{Sn}_{0,1}\text{Fe}_{2,9}\text{O}_4$ par la spectroscopie Mössbauer. Les réactions en phase solide à des températures élevées, 1300°C sur de longues périodes, sont les méthodes qui ont été souvent utilisées pour préparer ces matériaux polycristallins en grains micrométriques. Liu et al. [13] ont caractérisé des nanoparticules de SnFe_2O_4 bien cristallisées, synthétisées par la méthode de co-précipitation relativement à basse température (autour de 100°C).

Dans cette invention les échantillons de SnFe_2O_4 et de $\text{Sn}_{1-x}\text{Me}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($\text{Me}=\text{Co}, \text{Ni}$ et Mn) sont préparés par la méthode de co-précipitation (réaction en phase solide en solution). Les matériaux ont été caractérisés par la Diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge (FT-IR), microscope électronique en transmission (MET) et spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS). Ainsi la taille des nanoparticules des ferrites d'étain a été déterminée. L'énergie de la bande interdite directe a été déterminée par des mesures UV visibles. Les propriétés magnétiques des produits ont été caractérisées avec un dispositif supraconducteur d'interférence quantique (SQUID) pour déterminer l'aimantation en fonction de la température. Les mesures ZFC / FC (refroidissement à champ nul (ZFC) / refroidissement sous champ (FC)) ont été effectuées dans la gamme de température de 0 K-300 K avec un champ appliqué de 100Oe, 500Oe et 1000Oe. Afin d'expliquer le mécanisme de ferromagnétisme dans SnFe_2O_4 , des calculs ab initio par la méthode KKR-CPA ont été effectuées. Des informations détaillées sur la densité totale et locale d'états projetés (DOS) et les propriétés magnétiques ont été présentées.

Description de l'invention:

Les nanoparticules magnétiques des matériaux ferrites élaborés dans le cadre de ce brevet permettent d'atteindre des propriétés magnétiques qui ne peuvent pas être atteintes par des matériaux ferrites magnétiques conventionnels. Les valeurs de l'aimantation de saturation, de l'aimantation rémanente, de la température de transition et du champ coercitif sont utilisés comme une mesure globale des propriétés magnétiques.

La synthèse des nanoparticules de ferrite d'étain est basée sur le mélange des matières premières dans une proportion stœchiométrique. Les précurseurs ont été mélangés de façon homogène dans l'eau et reflux sous atmosphère d'air pour obtenir un mélange homogène de précurseurs à 80°C pendant 30 min. la valeur

du pH est réglée pour assurer la co-précipitation. La température de réaction est contrôlée dans la plage 80°C - 100°C et la durée de la réaction peut aller jusqu'à 2h. L'échantillon est lavé plusieurs fois avec de l'eau et l'éthanol pour éliminer les impuretés solubles dans l'eau puis séché à 70 ° C pendant 12h.

La structure cristalline des échantillons favorise la formation de la phase spinelle cubique, seulement, sans phases secondaires. La taille des cristallites, le paramètre du volume d'oxygène, la densité obtenue à partir des rayons X (ρ_x), la densité mesurée (ρ_m), la porosité (P) et la surface spécifique sont contrôlés. Les nanoparticules sont régulières et de taille uniforme. La taille moyenne des nanoparticules est contrôlée de 3 à 50nm. La bande interdite optique déterminée pour ces échantillons est supérieure à $E_g = 3.82\text{eV}$.

Les valeurs de l'aimantation résiduelle et du champ coercitif sont optimisés en contrôlant la taille, l'élément magnétique de dopage, la concentration de dopage de SnFe_2O_4 et de $\text{Sn}_{1-x}\text{Me}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Me=Co, Ni et Mn). La température de blocage des nanoparticules diminue lorsque l'intensité du champ magnétique augmente, elle est supérieure à 292K.

La relaxation des nanoparticules est déterminée à partir des constantes d'anisotropie magnétique, elles dépendent du champ magnétique et elles sont de $1,72 \cdot 10^{-6}\text{ergs/cm}^3$, $1,70 \cdot 10^{-6}\text{ergs/cm}^3$ et $1,68 \cdot 10^{-6}\text{ergs/cm}^3$ pour des champs magnétiques appliqués de 100Oe, 500Oe et 1000Oe, respectivement.

Dans cette invention la décomposition thermique et la perte de poids des poudres précurseurs ont été caractérisés par ATG (TGA Q 500) en faisant varier la température de 25°C jusqu'à 600°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min en utilisant la poudre comme référence. La morphologie des échantillons a été déterminée par diffraction des rayons X (XRD). Pour une bonne résolution des spectres FT-IR, les poudres ont été mélangées avec KBr dans le rapport 1:200 en poids pour assurer une dispersion uniforme de la pastille de KBr. La poudre mélangée a ensuite été pressé dans un moule cylindrique. La taille des particules et la morphologie des échantillons préparés ont été déterminées par le TEM. La Composition stœchiométrique des poudres obtenues ont été déterminées par EDS, tandis que la caractérisation magnétique a été réalisée par le Système de mesure des propriétés magnétiques. Les Propriétés optiques ont été déterminées par des mesures UV-visible.

La figure 1 montre la décomposition thermique par ATG, des pics exothermiques à environ 75 ° C correspondant à des pertes de poids, qui sont

probablement liés à l'élimination de l'eau à partir des précurseurs. Ce comportement thermique ne montre pas de perte de poids supérieure à 220°C, ce qui suggère que la formation de cristaux de ferrite SnFe_2O_4 est survenue à la suite de la décomposition du produit.

La figure 2 montre le spectre d'absorption infrarouge dans la gamme de 300 à 700 cm^{-1} à la température ambiante en utilisant un transformateur de Fourier infrarouge (FT-IR) du précurseur de l'échantillon de ferrite SnFe_2O_4 . L'étude du spectre de l'infrarouge lointain est un outil important pour obtenir des informations sur les positions des ions dans le cristal et aussi leurs modes de vibration, ainsi il permet de donner les propriétés structurales du mélange de ferrites. Ce spectre montre deux bandes principales d'absorption dans la gamme de 390-600 cm^{-1} ; le premier groupe (ν_1) est d'environ 397 cm^{-1} et la deuxième bande (ν_2) est d'environ 560 cm^{-1} . Ces deux bandes de vibration ν_1 et ν_2 correspondent aux vibrations du réseau intrinsèque des composés de coordination octaédriques et tétraédriques dans la structure spinelle, respectivement [14, 15]. La différence de fréquence entre les vibrations caractéristiques ν_1 et ν_2 peut être attribuée à la longueur des liaisons ions métalliques-oxygène dans les sites octaédriques et les longueurs des liaisons dans les sites tétraédriques.

Le tableau 1, montre que la longueur des liaisons dans les sites-A est inférieure à celle des sites-B. Les constantes de force pour les liaisons du site tétraédrique (K_t) et site octaédrique (K_o) ont été calculées à partir des données d'absorption FT-IR en utilisant la méthode donnée par Waldron [16]. Il est à noter que les constantes de force augmentent avec l'augmentation des longueurs des liaisons.

La figure 3 montre le spectre des Rayon-X de SnFe_2O_4 séché. Les pics montrent l'existence d'une seule phase de ferrites spinelles. Les positions et les intensités relatives à tous les pics ; (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1) et (4 4 0), indiquent que la structure cristalline des produits favorise la formation de la phase spinelle seulement, aucune autre phase d'impureté n'est observée.

La figure 4 montre le spectre des Rayon-X des nanoferrites dopés $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ séché pour le cas de $x=0.5$. Les pics de diffraction correspondent parfaitement à la structure spinelle cubique, aucune phase secondaire n'est observée.

La figure 5 montre le spectre des Rayon-X des nanoferrites dopés $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinés à 400°C pendant 8h pour le cas de $x=0.5$. Les pics de

diffraction correspondent parfaitement à la structure spinelle cubique, aucune phase secondaire n'est observée.

La taille des cristallites des ferrites est mesurée à partir du pic le plus intense (3 1 1) en utilisant la formule de Debye-Scherer on trouve une taille $2\text{nm} < D_{RX} (\text{nm}) < 10\text{nm}$ pour le cas des ferrites séchés et $10\text{nm} < D_{RX} (\text{nm}) < 100\text{nm}$ pour le cas calciné.

Le Tableau 2 donne la taille cristalline (D_{RX} (311)), le paramètre du réseau (a), le volume de la maille (V), le paramètre de position (u), la densité déduite des rayons (ρ_x), la densité mesurée (ρ_m), la porosité (P) et la surface spécifique (S) des nanoparticules de SnFe₂O₄ séché. La taille des cristallites des ferrites d'étain est mesurée à partir du pic le plus intense (3 1 1) en utilisant la formule de Debye-Scherer.

Le tableau 3 montre la répartition cationique estimée et les valeurs des distances inter ioniques (d_{AO} et d_{BO}) pour le cas des nanoparticules de SnFe₂O₄ séché.

Les échantillons de ferrite d'étain ont été analysés par le MET comme indiqué dans la **figure 6**. Les particules sont régulières et de taille uniforme. La taille moyenne des particules est de 3 nm, ce qui est en bon accord avec les tailles de particules estimées par la formule de Scherer pour le cas des nanoparticules de SnFe₂O₄ séché

Le tableau 4 montre, par l'analyse EDS, que la composition qualitative des nanoparticules de ferrite d'étain ainsi que la présence quantitative de Sn, Fe et O dans l'échantillon préparé sont en accord avec celles calculées.

Les propriétés optiques des nanoparticules de ferrites d'étain, SnFe₂O₄ sans et avec dopage de Mn, Co et Ni pour le cas séché et calciné, ont été calculées à l'aide des données d'absorption optique. Le coefficient d'absorption α de ces nanoparticules a été déterminé.

La **Figure 7** donne le spectre d'absorption, le coefficient d'absorption et l'énergie de gap pour le cas des nanoparticules de SnFe₂O₄ séché.

La **Figure 8** donne le spectre d'absorption, le coefficient d'absorption et l'énergie de gap pour le cas des nanoparticules de SnFe₂O₄ calciné a 400 °c pendant 8h.

La **Figure 9** donne le spectre d'absorption, le coefficient d'absorption et l'énergie de gap pour le cas des nanoparticules de Sn_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄ calciné a 400°C pendant 8h.

La bande interdite optique est déterminée à partir de la position du pic du spectre d'absorption, elle vaut $E_g = 3,82\text{eV}$. Cette valeur est en bon accord avec des calculs ab initio. On voit clairement que ces propriétés optiques changent en fonction du type de dopage et de la température de calcination.

La **figure 10** montre la variation de l'aimantation, M (emu/g), en fonction du champ magnétique appliqué, H , à différentes températures ; 3K, 25K, 125K et 325K pour l'échantillon SnFe₂O₄ séché. L'aimantation de saturation (M_s) augmente avec le champ magnétique appliqué et atteint sa valeur de saturation pour des champs supérieurs à 1KOe. Le comportement de M_s , est déterminé par extrapolation de la courbe d'aimantation à $H = 0$. Cette figure montre que l'aimantation de saturation de SnFe₂O₄ augmente remarquablement lorsque la température diminue.

La **figure 11** montre le comportement de l'aimantation en fonction de la température de SnFe₂O₄, dans un champ appliqué de 500Oe. A partir de cette courbe on peut voir que l'aimantation, dans la gamme de température 200-700K, augmente fortement avec la baisse de la température. En effet, la **figure 12** montre que l'inverse de la susceptibilité magnétique suit un comportement de type linéaire de Curie-Weiss, $\chi = C / (T-\theta)$. La température de Curie-Weiss est de 800 K.

NE

La figure 13 montre le refroidissement à champ nul (ZFC) et le refroidissement sous champ (FC) des nanoparticules de SnFe_2O_4 . Pour des mesures d'aimantation ZFC, l'échantillon a été refroidi à 0K sans champ magnétique appliqué et ensuite l'aimantation a été mesurée à partir de 2K jusqu'à 310K sous champ magnétique appliqué de 100Oe, 500Oe et 1000Oe. Lorsque la température augmente de 0 à 310K, la valeur de l'aimantation ZFC, augmente et atteint un maximum de 23.1679emu / g à 218K, 19.05emu / g à 260K et 2.69emu / g à 300K pour 1000Oe, 500Oe et 100Oe, respectivement. Ce maximum diminue lorsque la température augmente. L'aimantation du FC indique le maximum de 23.4855emu / g à 164 K, 18.95emu / g à ... K et 2.71emu / g à 300K pour 1000Oe, 500Oe et 100Oe, respectivement. La température de blocage des nanoparticules diminue avec l'augmentation de l'intensité du champ magnétique. Lorsque le champ appliqué, en FC et en mesures de susceptibilité magnétique, augmente à 100Oe, 500Oe et 1000Oe, la température de blocage de ces nanoparticules, 3 nm, de SnFe_2O_4 diminue à 300K, 295K et 292K, respectivement (**figure 13**). La constante d'anisotropie magnétique K des échantillons préparés a été calculée, elle est de $1.72 \cdot 10^{-6}$ ergs/cm³, $1.70 \cdot 10^{-6}$ ergs/cm³ et $1.68 \cdot 10^{-6}$ ergs/cm³ pour un champ appliqué de 100Oe, 500Oe et 1000Oe, respectivement.

L'anisotropie magnétique est un élément clé pour la compréhension des comportements de relaxation des systèmes de particules de tailles nanométriques. **Le tableau 5** indique le temps de relaxation et la barrière d'énergie d'anisotropie correspondant aux champs magnétiques 100Oe, 500Oe et 1000Oe pour le cas de SnFe_2O_4 séché.

La figure 14 montre les mesures de l'aimantation ZFC et FC des nanoparticules de $\text{Sn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Lorsque la température augmente de 0 à 360K, la valeur de l'aimantation ZFC, augmente et atteint un maximum de 11emu /g à 360K, résultats remarquables et plus intéressants que le nanoferrite simple de CoFe_2O_4 [33].

NE

Le Tableau 6 montre la température de blocage pour le cas de $\text{Sn}_{0.5}\text{TM}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ avec TM : Co, Mn et Ni cas séché.

La figure 15 donne la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique pour le cas de $\text{Sn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ séché pour deux températures 5k et 300K. On observe la diminution du champ coercitive et du moment de saturation avec l'augmentation de la température.

Le tableau 7 donne les propriétés magnétiques (l'aimantation de saturation, M_s , l'aimantation rémanente, M_r , le champ coercitif, H_c , et la température de transition, T_c) à 300K de $\text{Sn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ de taille nanométrique séché et calciné à 400°C.

Le tableau 8 donne les propriétés magnétiques (l'aimantation de saturation, M_s , aimantation rémanent, M_r , champ coercitif, H_c , température de transition, T_c , de $\text{Sn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ de taille nanométrique cas séché pour deux températures 5k et 300K.

La figure 16 montre le comportement de l'aimantation en fonction de la température de $\text{Sn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ séché et calciné à 400 °c, sous un champ appliqué de 500Oe. A partir de cette courbe on peut voir que l'aimantation, dans la gamme de température de 200-700K, augmente avec la baisse de la température de calcination alors que la température de transition augment avec la taille de particule (température de calcination).

La figure 17 donne la variation de l'aimantation à 300K en fonction du champ magnétique pour le cas $\text{Sn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ séché et calciné à 400 °C. On observe la diminution du moment de saturation M_s avec la taille de particules (température de calcination).

Le tableau 9 donne les propriétés magnétiques (l'aimantation de saturation, M_s , l'aimantation rémanente, M_r , le champ coercitif, H_c , et la température de transition, T_c) à 300K de $\text{Sn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ de taille nanométrique séché et calciné à 400°C.

La figure 18 montre le comportement de l'aimantation en fonction de la température de $\text{Sn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ séché et MnFe_2O_4 séché, sous un champ appliqué de 500Oe. A partir de cette courbe on peut voir que l'aimantation, dans la gamme de température 200-700K, et la température de transition changent lorsqu'on dope MnFe_2O_4 avec Sn.

La figure 19 montre le comportement de l'aimantation en fonction de la température de $\text{Sn}_{0.5}\text{TM}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ séché avec TM : Co, Mn, Ni, sous un champ appliqué de 500Oe. A partir de cette courbe on peut voir que l'aimantation, dans la gamme de température 200-700K, et la température de transition et l'aimantation changent avec le type de dopage dans SnFe_2O_4 .

La figure 20 montre le comportement de l'aimantation en fonction de la température de $\text{Sn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ séché (nanoparticules) et calciné a 800 (massif), sous un champ appliqué de 500Oe. A partir de cette courbe on peut voir que l'aimantation, dans la gamme de température 200-700K, change avec la taille de particules (température de calcination) alors que et la température de transition reste constante.

La figure 21 donne la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique pour le cas de $\text{Sn}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Sn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ et $\text{Sn}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ séché à 300K. On observe la variation du moment de saturation avec la concentration de dopage de Mn.

La figure 22 donne la variation de l'aimantation en fonction de la température pour le cas de $\text{Sn}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Sn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ et $\text{Sn}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ séché sous un champ magnétique de 500 Oe. On observe la variation du moment de

saturation et de la température de transition avec la concentration de dopage de Mn.

AFe_2O_4 est une structure ferrite spinelle, lorsque A est un métal de transition proche du demi-remplissage, son état fondamental est ferrimagnétique, où les sous-réseaux A et Fe sont antiferromagnétiquement alignés l'un par rapport à l'autre, mais alignés ferromagnétiquement en interne. Les recherches menées durant la dernière décennie ont porté sur la substitution par des métaux de transition dans le but de mieux comprendre les propriétés électroniques, magnétiques et anisotropiques de la magnétite [26, 27]. Un nombre limité de ferrites spinelles, normale et inverse, tels que $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$ et Fe_3O_4 , ont été simulées par calcul AB-intio (ASW, FPLO, LAPW ...) [28, 29, 30, 31], mais à notre connaissance, aucune de ces études n'a permis d'étudier l'effet du désordre. Cependant, la méthode KKR-CPA est une bonne approximation pour étudier l'effet du désordre par une théorie de diffusion multiple reformulée par la technique des fonctions de Green pour résoudre l'équation de Schrödinger.

Dans cette invention nous utilisons la méthode de la fonction de Green, Korringa-Kohn-Rostoker (KKR), combinée à l'approximation du potentiel cohérent (CPA). Pour obtenir une meilleure qualité des densités d'états et de vérifier la stabilité des résultats. 450 K-points ont été utilisés dans la zone irréductible de Brillouin (BZ). Les fonctions d'onde respectives dans les sphères muffin tin ont été développées en harmoniques réelles jusqu'à $l=2$. Où l est le moment angulaire quantique défini sur chaque site. La densité électronique est calculée à l'aide de l'approximation GGA. Le code MACHIKANEYAMA2009 produit par Akai de l'Université d'Osaka [32] a été utilisé. La structure électronique et les propriétés magnétiques des $SnFe_2O_4$ pour les différents cas de distribution octaédriques et tétraédriques ont été étudiées.

La figure 23 montre la densité totale d'états (DOS) pour le spin-down (minoritaires) et spin-up (majoritaire) des électrons, dans le cas de SnFe₂O₄ 100% inverse. Il ya un gap à l'énergie de Fermi pour les spins majoritaires et minoritaires. Le moment magnétique total de SnFe₂O₄ est $0.13\mu_B$ (**tableau 10**).

La figure 24 montre la densité totale d'états (DOS) de SnFe₂O₄ inverse à 50%. Il ya un gap à l'énergie de Fermi pour les électrons minoritaires et une petite contribution des électrons majoritaires. Par conséquent, le moment magnétique de SnFe₂O₄ est de $3.7\mu_B$ et le système devient demi-métallique.

La figure 25 montre la densité totale d'états (DOS) de SnFe₂O₄ normal. On observe un gap à l'énergie de Fermi pour les électrons minoritaires, par conséquent, le moment magnétique de SnFe₂O₄ est de $7.79\mu_B$ et le système devient demi-métallique. Par un calcul de stabilité de l'énergie, nous pouvons voir que le système préfère la distribution normale, qui est confirmée par la distribution expérimentale calculée par IR.

20

- [1] R. Baron, F. W. Campbell, I. Streeter, L. Xiao, R. G. Compton, *Int. J. Electrochem. Sci.* 3 (2008) 556.
- [2] A. Bayandori Moghaddam, M. Kazemzad, M. R. Nabid, H. H. Dabaghi, *Int. J. Electrochem. Sci.* 3 (2008) 291.
- [3] H. Gleiter, *Mater. Sci. Eng.* 52 (1982) 91.
- [4] F.X. Liu, M. Tang, L. Liu, S. Lu, J.Y. Wang, Z.Y. Chen, R. Ji, *Phys. Status Solidi A* 179 (2000) 437.
- [5] F.X. Liu, J.L. Yang, T.P. Zhao, *Phys. Rev. B* 35 (1997) 8847.
- [6] Vestal, C.R., Zhang, Z.J., *Nano Lett.* 125, 9828 (2003)
- [7] Chen, N-S., Kalai Selvan, R., Augustin, C.O., *Mater Lett.* 58, 1928 (2004)
- [8] Berchmans, L.J., Kalai Selvan, R., Augustin, C.O., *Mater. Lett.* 58, 1928 (2004)
- [9] C. Kittel, *Phys. Rev.* 70 (1946) 965.
- [10] G. Blasse, *Philips Res.* 14 (1964) 68.
- [11] N.A. Drokin, E.Yu. Aksenova, Yu.A. Mamalui, *Sov. Phys. Solid State* 26 (1984) 1111.
- [12] F.J. Berry, Ö. Helgason, *Hyperfine Interact.* 126 (2000) 269.
- [13] F. Liu et al. / *Physics Letters A* 323 (2004) 305–309.
- [14] A. Adam, Z. Ali, E. Abdeltwab, Y. Abbas, *J. Ovonic Res.* 5 (2009) 157–165.
- [15] K.J. Standley, *Oxide Magnetic Materials*, Oxford University Press, London, 1962, p. 962.
- [16] R.D. Waldran, *Phys. Rev.* 99 (1955) 1727.
- [17] J. Smit and H. P. J. Wijn, “*Ferrites*”, Cleaver-Hume. Press, London, (1959).
- [18] C. Otero Arean, E. Garcia Diaz, J. M. Rubio Gonzalez and M. A. Villa Garcia, *J. Sol. State Chem.* 77, 275 (1988).
- [19] M. Pathan, J.D. Desai, C.D. Lokhande, *Appl. Surf. Sci.* 202 (2002) 47.

- [20] G.K. Joshi, A.Y. Khot, S.R. Swant, *Solid State Commun.* 65 (1988) 1593.
- [21] S.S. Bellad, R.B. Pujar, B.K. Chougule, *Mater. Chem. Phys.* 52 (1998) 166.
- [22] T. Hyeon, Y. Chung, J. Park, S.S. Lee, Y.W. Kim, B.H. Park, *J. Phys. Chem. B* 106, 6831 (2002)
- [23] J. Park, E. Lee, N.M. Hwang, M. Kang, S.C. Kim, Y. Hwang, *Chem. Int. Ed.* 44, 2872 (2005).
- [24] Z.J. Gu, X. Xiang, G.L. Fan, F. Li, *J. Phys. Chem. C* 112, 18459 (2008).
- [25] T. Hyeon, Y. Chung, J. Park, S.S. Lee, Y.W. Kim, B.H. Park, *J. Phys. Chem. B* 106, 6831 (2002)
- [26] R.T. Johnson Jr., R.M. Biefeld, Ionic conductivity of Li_5AlO_4 and Li_5GaO_4 in moist air environments: potential humidity sensors, *Mater. Res. Bull.* 14 (1979) 537542.
- [27] S. Uno, M. Harata, H. Hiraki, K. Sakuma, Y. Yokomizo, ZrCr_2O_4 - LiZnVO_4 ceramic humidity sensor, in: *Proceedings of the International Meeting on Chemical Sensors*, Fukuoka, September 19–22, 1983, pp. 375–380.
- [28] H. Akai, *J. Phys. Condens. Matter* 1 (1989) 8045.
- [29] Penicaud, M., B. Siberchicot, C.B. Sommers, and J. Kubler, Calculated electronic band structure and magnetic moments of ferrites, *J. Magn. Magn. Mater.*, 103, 212–220, 1992.
- [30] Z. Szotek, W. M. Temmerman, A. Svane, L. Petit, G. M. Stocks, and H. Winter *Phys. Rev. B* 68, 054415 (2003).
- [31] Y H Hou, Y J Zhao, Z W Liu, H Y Yu, X C Zhong, W Q Qiu, D C Zeng and L S Wen , 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 445003
- [32] H. Akai, MACHIKANEYAMA2002v08, Department of Physics, Graduate School of Science, Osaka University, Japan (akai@phys.sci.osaka-u.ac.jp).
- [33] Xing-Hua Li et al, *Nanoscale Res Lett* (2010) 5 :1039-1044

AE

Brève description des figures et des diagrammes:

Figure 1 : Analyse thermogravimétrique du système SnFe_2O_4 séché

Figure 2 : Analyse FT-IR du système SnFe_2O_4 séché

Figure 3 : Spectre de diffraction des rayons X du système SnFe_2O_4 séché

Figure 4 : Spectre de diffraction des rayons X du système $\text{Sn}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4$ séché

Figure 5 : Spectre de diffraction des rayons X du système $\text{Sn}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calciné à 400°C pendant 8h.

Figure 6 : Imagerie de la microscopie électronique à transmission du système SnFe_2O_4 séché

Figure 7 : Absorbance, courbe de *Taux*, valeur de gap et coefficient d'anisotropie du système SnFe_2O_4 séché

Figure 8 : Absorbance, courbe de *Taux*, valeur de gap et coefficient d'anisotropie du système SnFe_2O_4 $_{50}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calciné a 400°C pendant 8h.

Figure 9 : Absorbance, courbe de *Taux*, valeur de gap et coefficient d'anisotropie du système $\text{Sn}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calciné a 400°C pendant 8h.

Figure 10 : Variation de l'aimantation en fonction de champs magnétique du système SnFe_2O_4 séché

Figure 11 : Variation de l'aimantation en fonction de champs magnétique du système SnFe_2O_4 séché sous un champ magnétique de 500Oe

Figure 12 : Variation de l'inverse de susceptibilité de SnFe_2O_4 séché en fonction de la température.

Figure 13 : Variation de l'aimantation du système SnFe_2O_4 séché en fonction du champ appliqué H en modes FC (Field-Cooled)-ZFC(Zero-Field-Cooled)

Figure 14 : Variation de l'aimantation du système $\text{Sn}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4$ séché sous un champ appliqué $H=500\text{Oe}$ en modes FC(Field-Cooled)-ZFC(Zero-Field-Cooled)

NE

Figure 15 : Variation de l'aimantation en fonction de champs magnétique du système pour température 5k et 300k du système $\text{Sn}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4$ séché mesurées à 300k

Figure 16 : Variation de l'aimantation en fonction de la température du système $\text{Sn}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4$ séché et calciné à 400°C sous un champ de 500Oe

Figure 17 : Variation de l'aimantation en fonction de champs magnétique du système $\text{Sn}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4$ séché et calciné à 400°C mesurées à 300k

Figure 18 : Variation de l'aimantation en fonction de la température des systèmes MnFe_2O_4 séché et $\text{Sn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ séché sous un champ appliqué $H=500\text{Oe}$

Figure 19 : Variation de l'aimantation en fonction de la température des systèmes $\text{Sn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ séché et $\text{Sn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ séché et $\text{Sn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ séché sous un champ de 500Oe

Figure 20 : Variation de l'aimantation en fonction de la température du système $\text{Sn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ séché et calciné 800°C sous un champ de 500Oe.

Figure 21 : Variation de l'aimantation en fonction de champs magnétique des systèmes $\text{Sn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ séché et $\text{Sn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ séché et $\text{Sn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ séché mesurées à 300k.

Figure 22 : Variation de l'aimantation en fonction de la température des systèmes $\text{Sn}_{0.75}\text{NMn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ séché et $\text{Sn}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4$ séché et $\text{Sn}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ séché sous un champ de 500Oe.

Figure 24 : densité d'état (up et down) total de SnFe_2O_4 et partiel (couche d de Fe et couche p de O) pour le cas de SnFe_2O_4 100% inverse.

Figure 25 : densité d'état (up et down) total de SnFe_2O_4 et partiel (couche d de Fe et couche p de O) pour le cas de SnFe_2O_4 50% inverse.

Figure 26 : densité d'état (up et down) total de SnFe_2O_4 et partiel (couche d de Fe et couche p de O) pour le cas de SnFe_2O_4 100% normal.

Tableau 1 : la longueur des liaisons dans les sites-A et sites-B v_1 et v_2 . Les constantes de force pour les liaisons du site tétraédrique (Kt) et site octaédrique (Ko)

AE

Tableau 2 : la taille cristalline (D_{RX} (311)), le paramètre du réseau (a), le volume de la maille (V), le paramètre de position (u), la densité déduite des rayons (ρ_x), la densité mesurée (ρ_m), la porosité (P) et la surface spécifique (S) des nanoparticules de SnFe_2O_4 séché

Tableau 3 : distribution cationique dans les sites tétraédrique et octaédriques et les distances d_{AO} et d_{BO} du système SnFe_2O_4 -séché-

Tableau 4 : Analyse élémentaires expérimentale et calculée du système SnFe_2O_4 -séché- (l'analyse EDS)

Tableau 5 : le temps de relaxation et la barrière d'énergie d'anisotropie correspondant aux champs magnétiques 100Oe, 500Oe et 1000Oe pour le cas de SnFe_2O_4 séché.-

Tableau 6 : température de blocage des systèmes SnFe_2O_4 -séché-, $\text{Sn}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4$ -séché-, $\text{Sn}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4$ -séché- et $\text{Sn}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4$ -séché-

Tableau 7 : Propriétés magnétiques (M_s , M_r , M_s/M_r , H_c et T_c) du système $\text{Sn}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4$ séché et calciné à 400°C

Tableau 8 : Propriétés magnétiques (M_s , M_r , M_s/M_r , H_c et T_c) du système $\text{Sn}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4$ séché et calciné à 400°C mesurées à 5k et 300k

Tableau 9 : Propriétés magnétiques (M_s , M_r , M_s/M_r , H_c et T_c) du système $\text{Sn}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4$ séché et calciné à 400°C

Tableau 10 : Résultats du calcul *ab initio* du système SnFe_2O_4 pour les configurations spinelle 100% inverse, 50% inverse et 100 direct (moment totale, partiel, énergie totale et polarisation au niveau de Fermi)

Revendications:

1. Des matériaux et nanomatériaux spinelles ferrites à base d'étain dopés par des éléments des métaux transitions, de composition $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ et $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ sont fournis avec:
 - a. Un comportement ferrimagnétique ou ferromagnétique,
 - b. L'aimantation résiduelle, l'aimantation à saturation, le champ coercitif, la température de transition et la température de blocage des matériaux et nanomatériaux spinelles ferrites contrôlés par :
 - i. Le type de l'élément magnétique de dopage dans SnFe_2O_4 .
 - ii. La concentration (x) de l'élément magnétique de dopage dans $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ et $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.
 - iii. La température de calcination (taille des particules).
2. Des matériaux et nanomatériaux ferrites spinelles selon la revendication 1, sont élaborés par différentes techniques y compris la méthode de coprécipitation, sol-gel, MBE (Molecular Beam Epitaxy), PLD (pulsed laser deposition), MOCVD (Metal organic Chemical Vapor Deposition) et la pulvérisation cathodique (sputtering).
3. Les matériaux et nanomatériaux ferrites spinelles fournis sont utilisables pour des composants électroniques, spintroniques et hyperfréquences qui utilisent dans leurs fonctions
 - a. Les propriétés ferromagnétiques,
 - b. Les propriétés ferrimagnétiques,
 - c. Les propriétés semi-conductrices.
 - d. Les propriétés isolantes.
4. Les matériaux et nanomatériaux ferrites spinelles fournis selon la revendication 1, dans lesquels la température de transition et la température de blocage supérieure à l'ambiante, sont fournis.

Figures

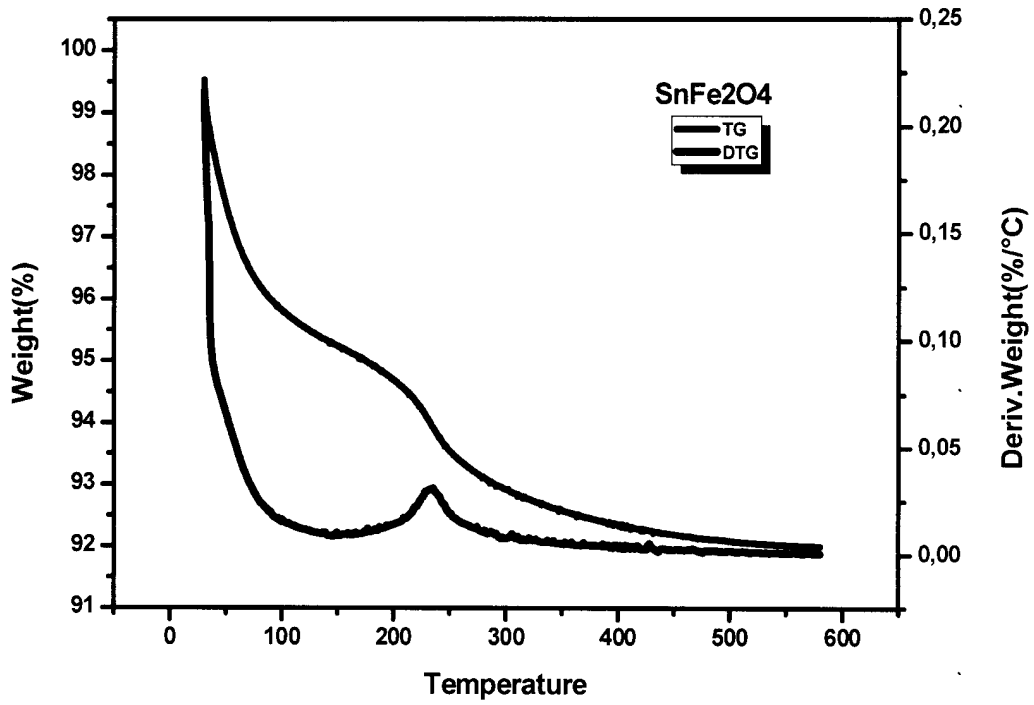


Figure 1

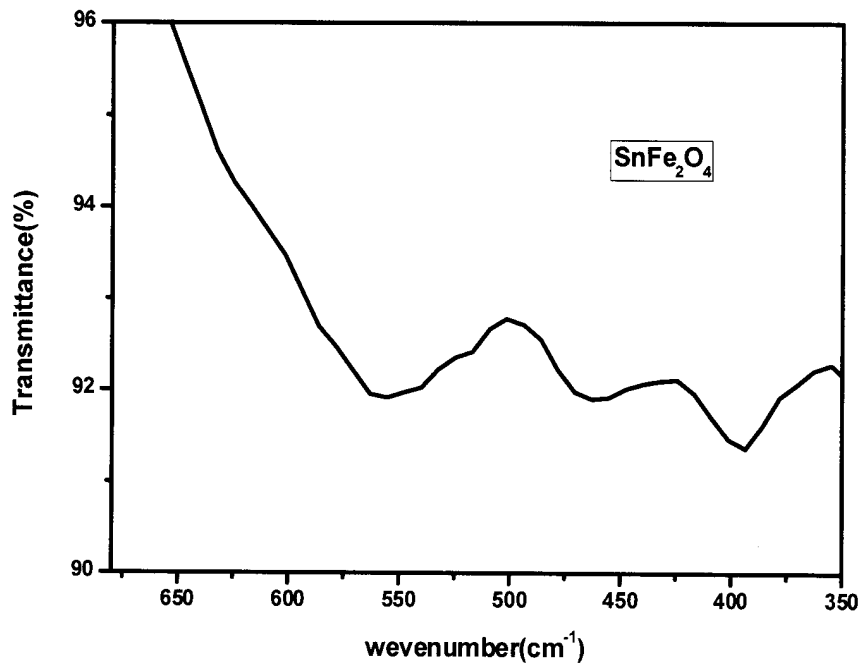


Figure 2

2E

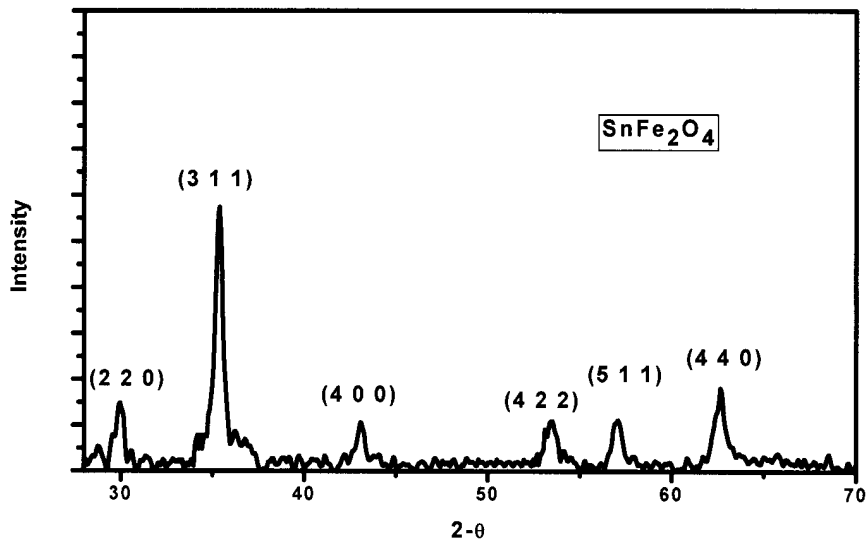


Figure 3

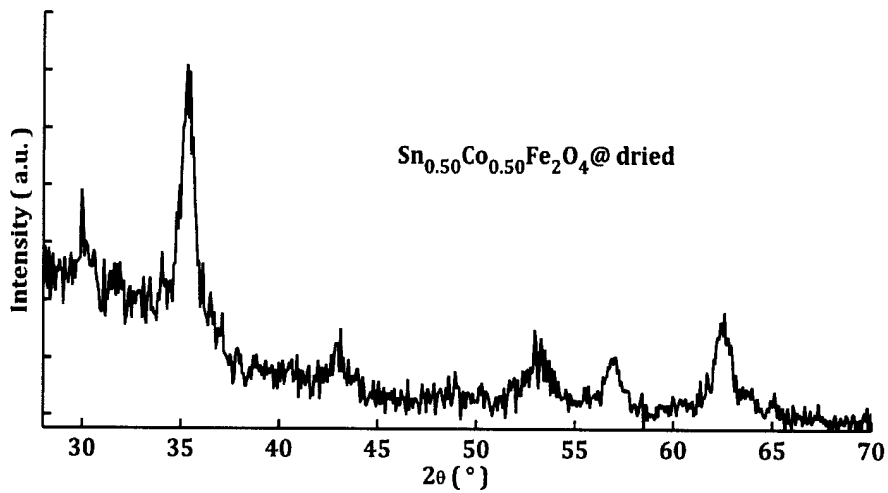
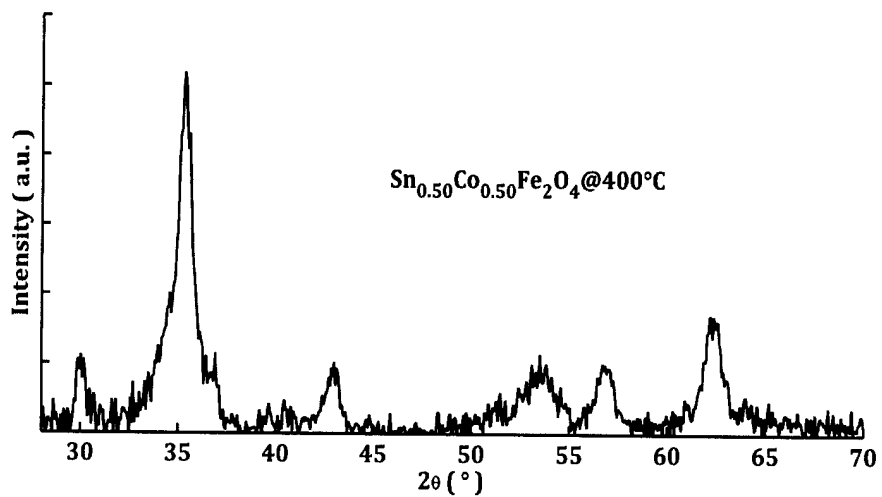


Figure 4



NE

Figure 5

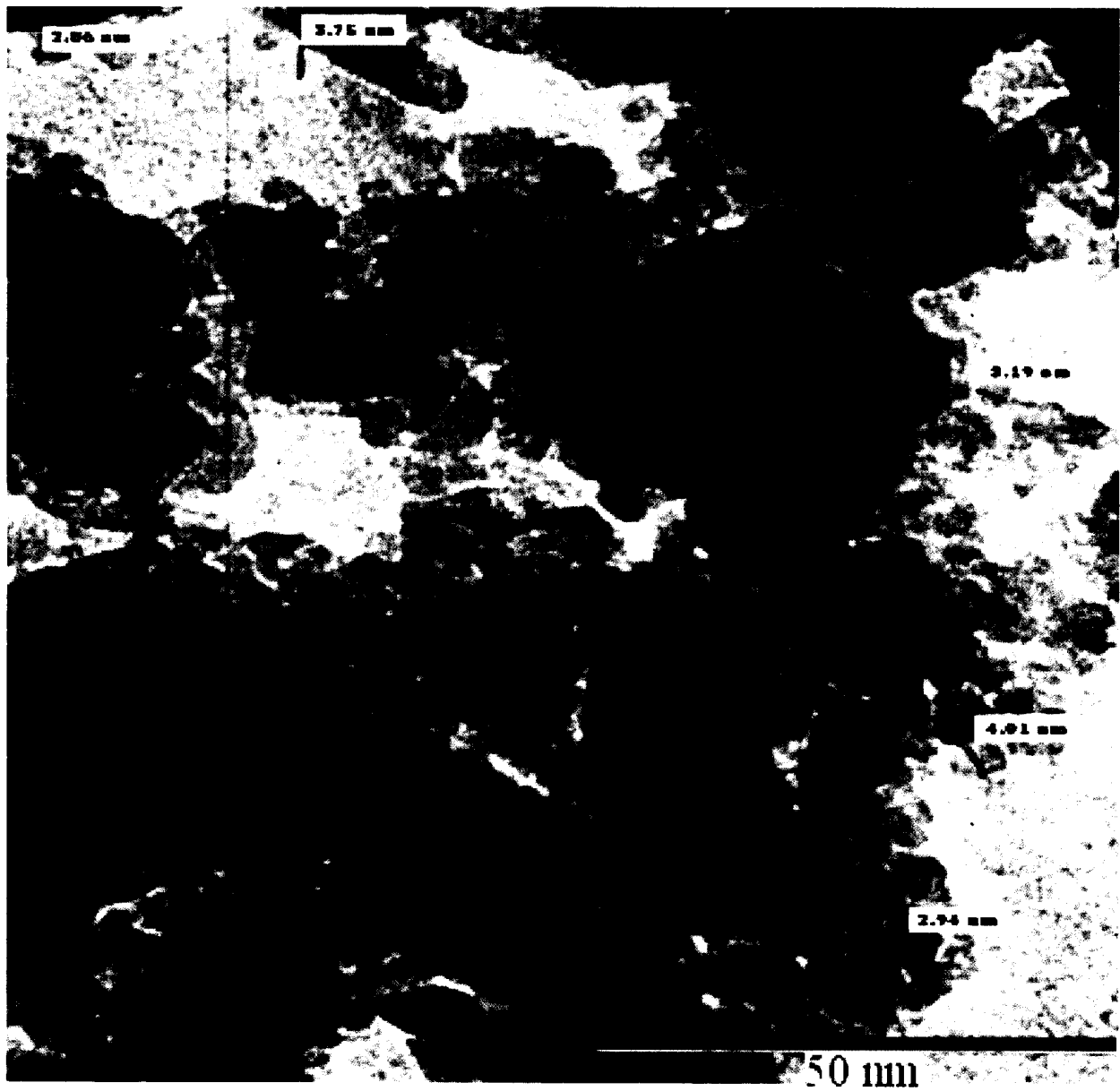


Figure 6

NE

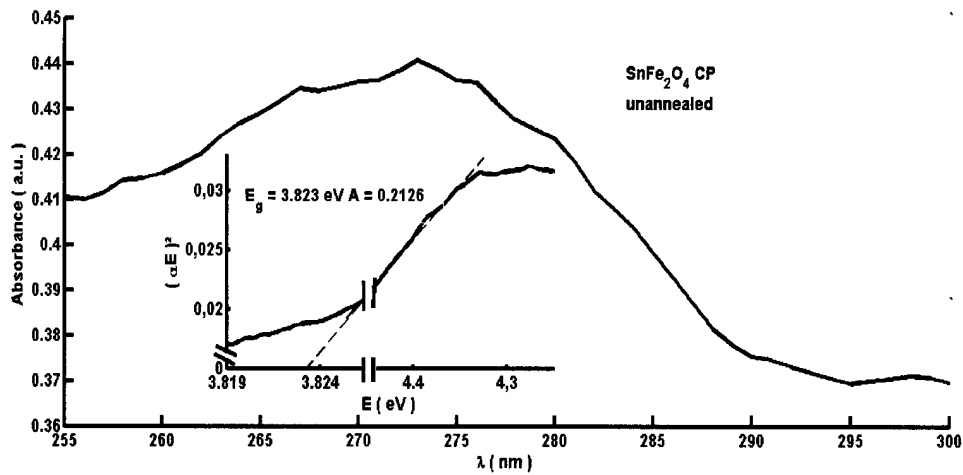


Figure 7

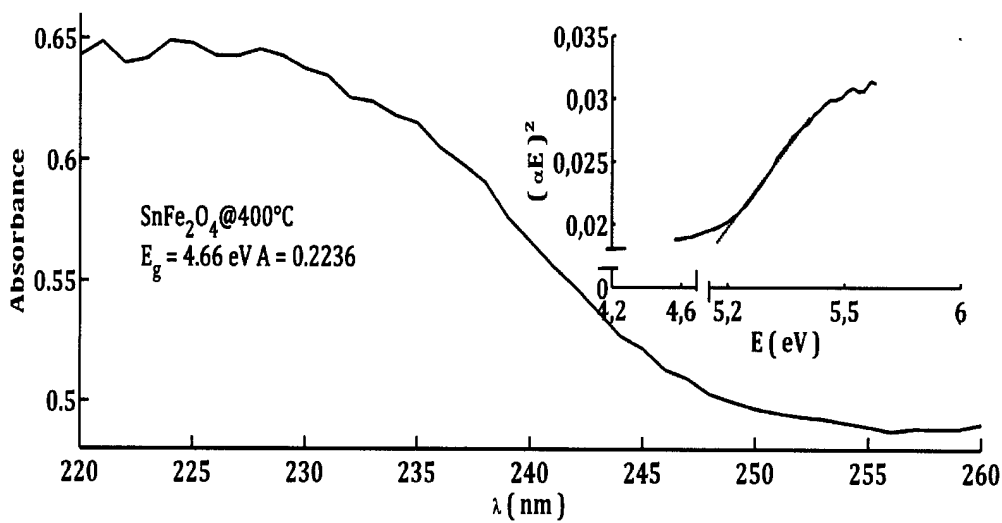


Figure 8

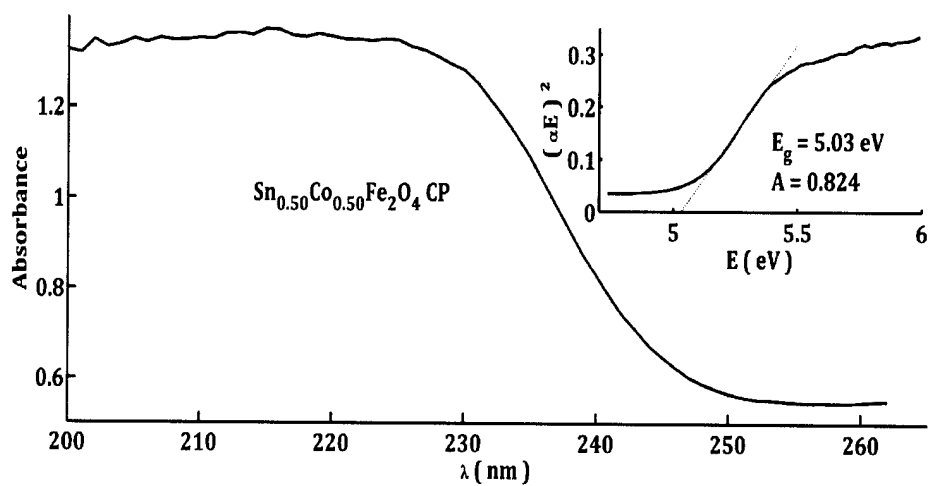


Figure 9

NE

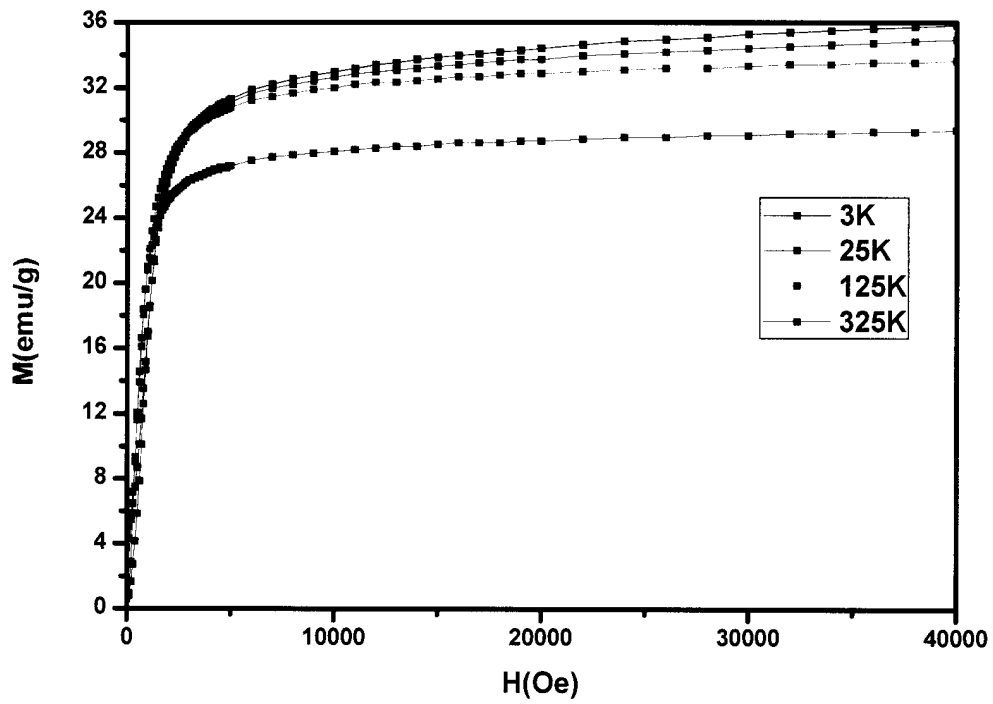


Figure 10

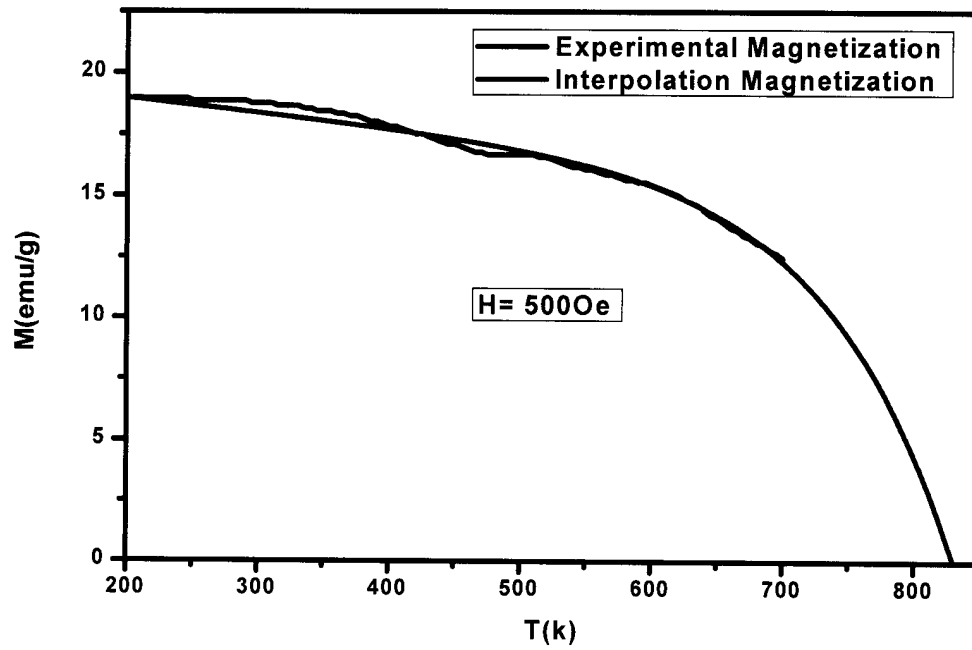


Figure 11

AE

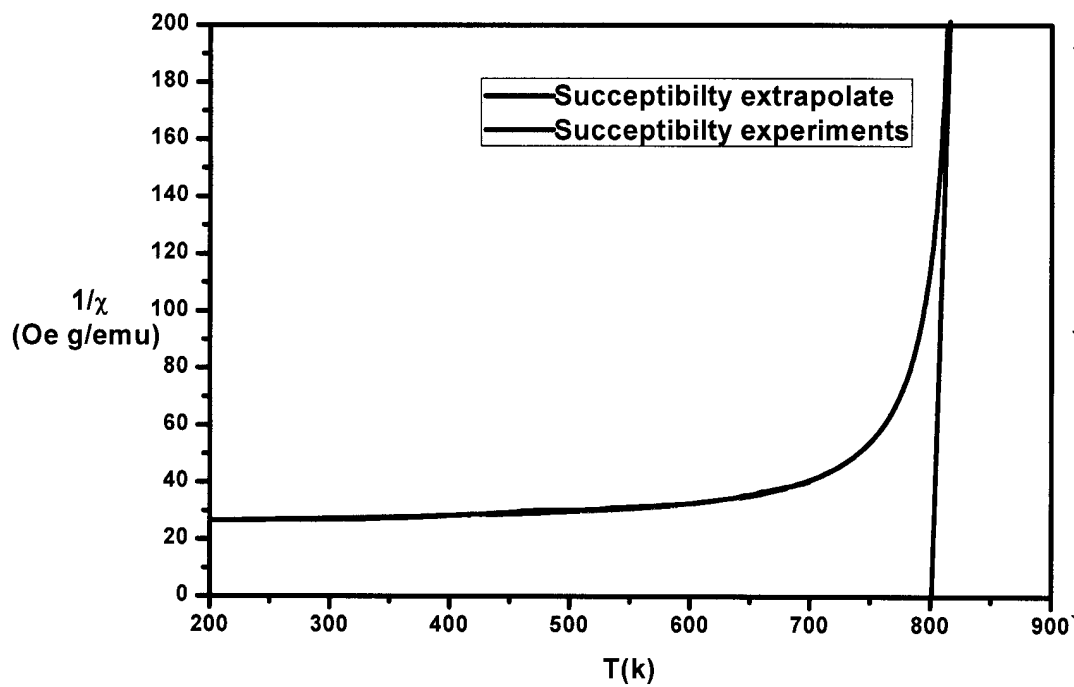


Figure 12

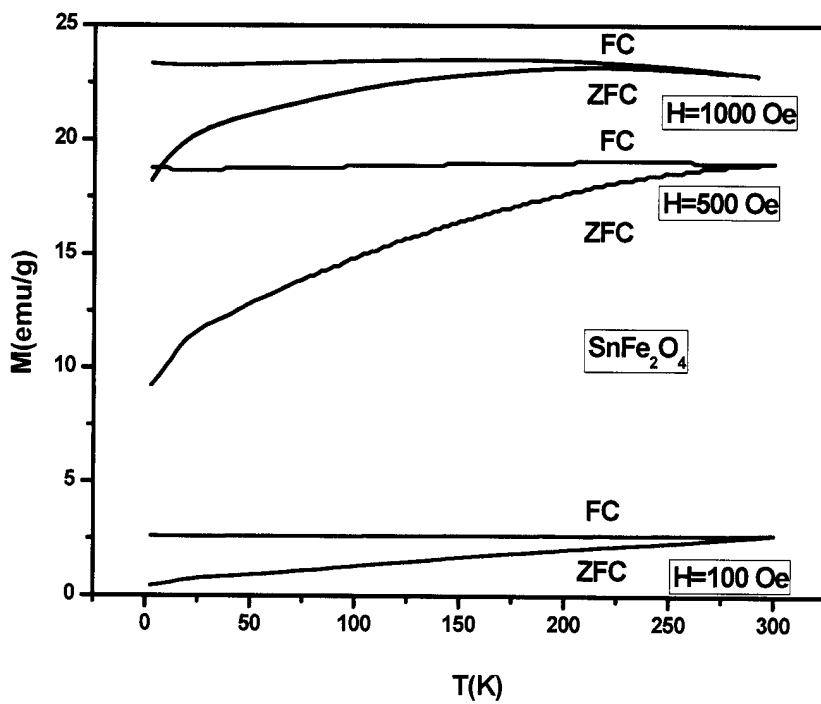


Figure 13

NE

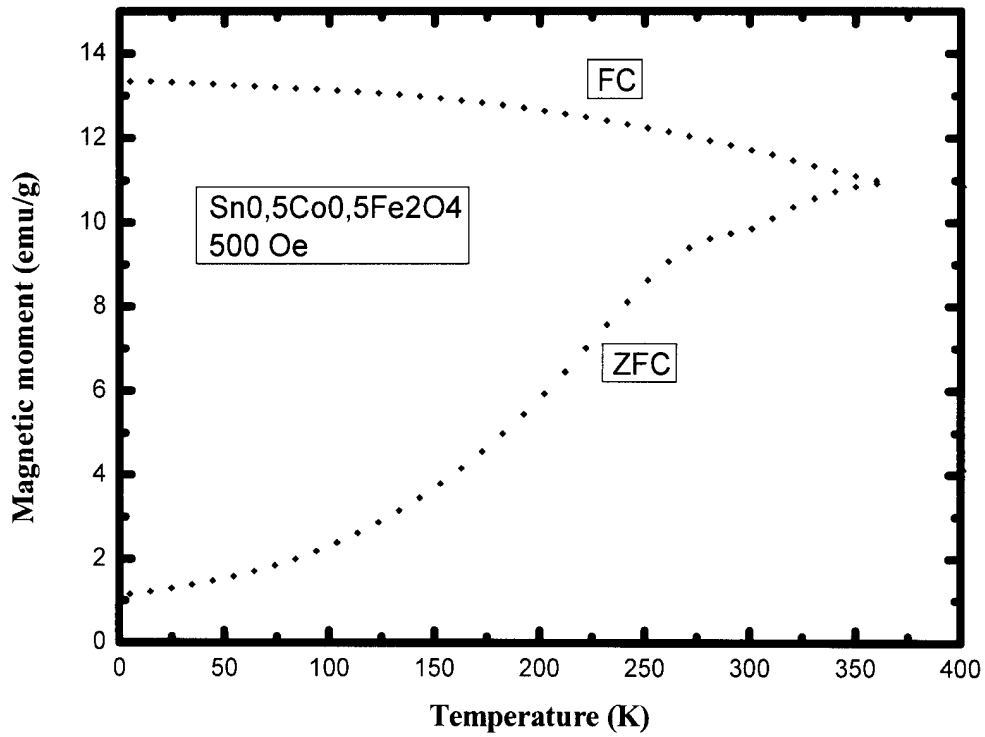


Figure 14

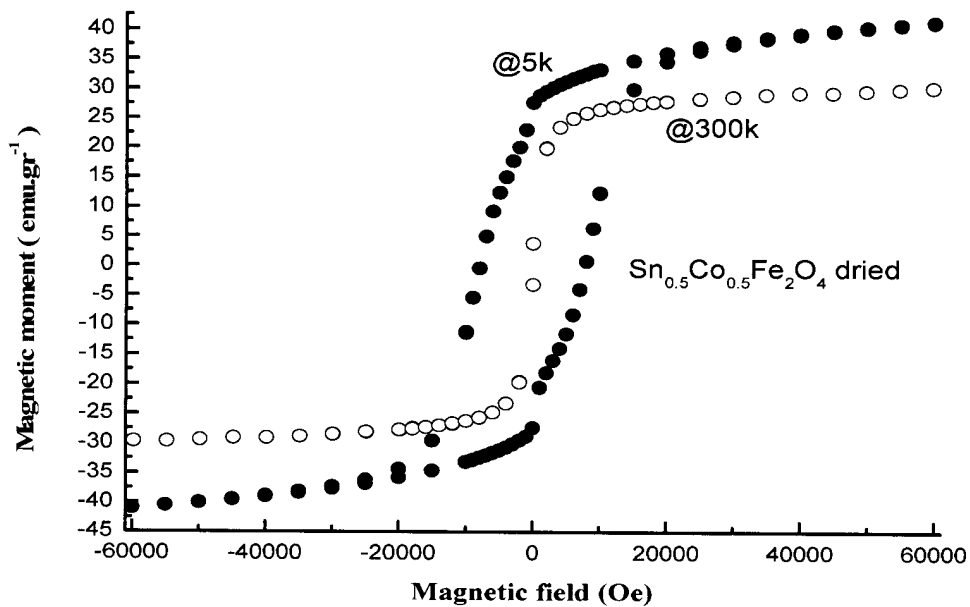


Figure 15

NE

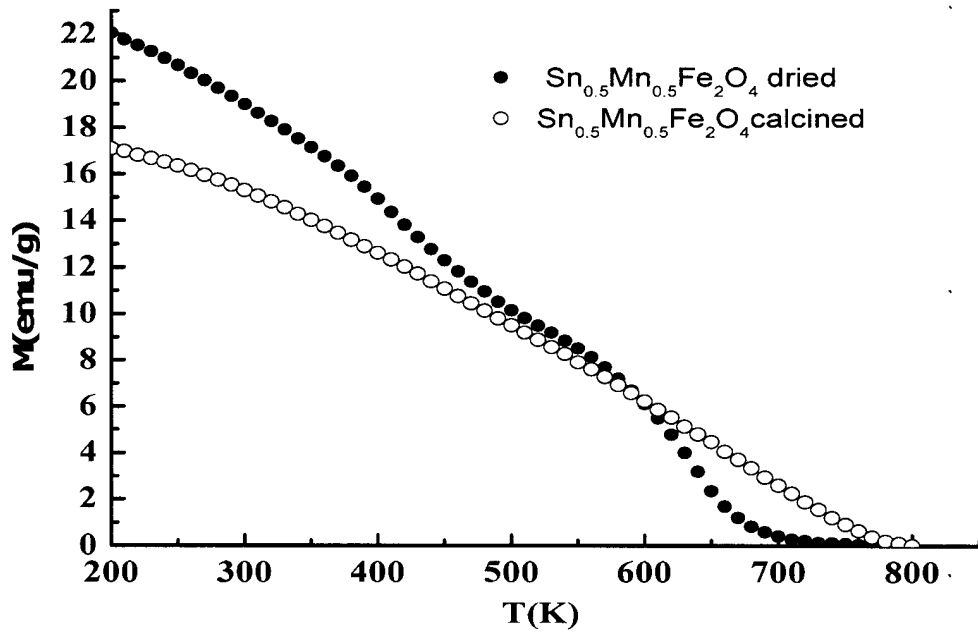


Figure 16

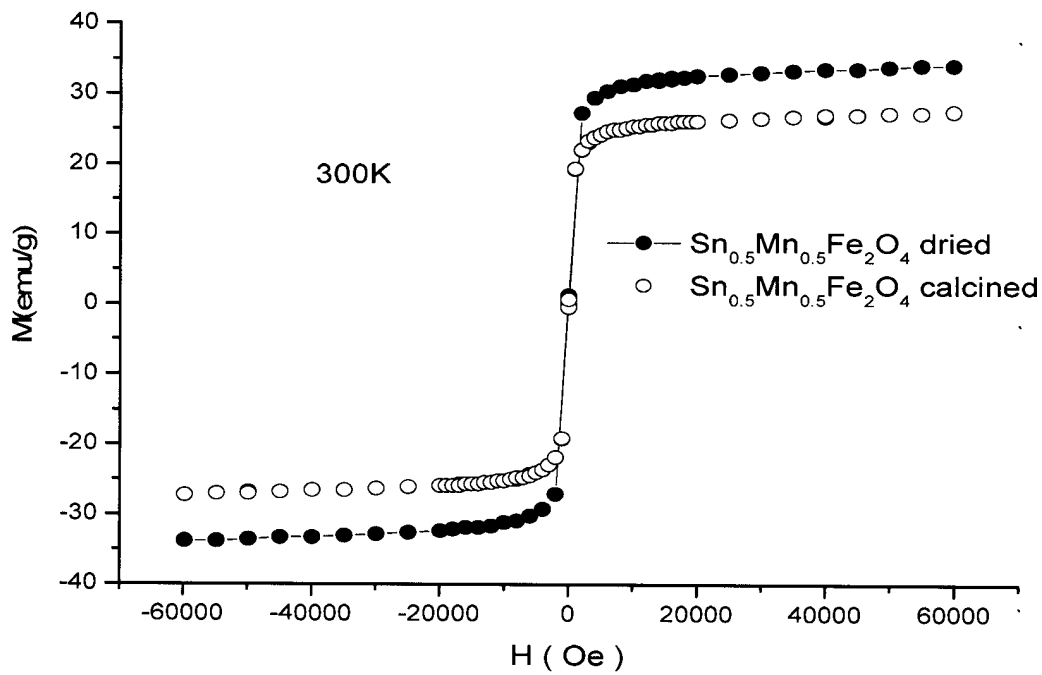


Figure 17

16

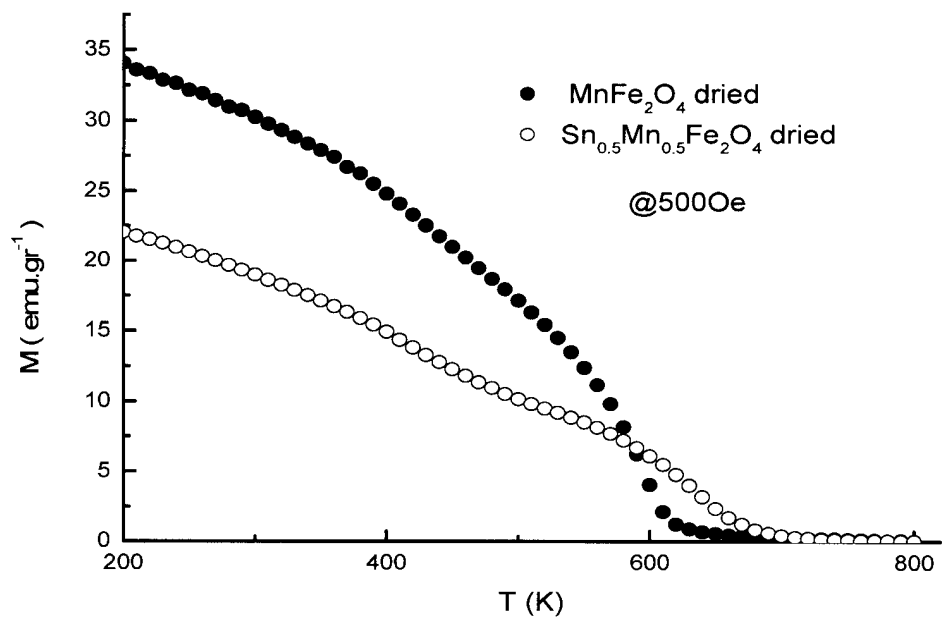


Figure 18

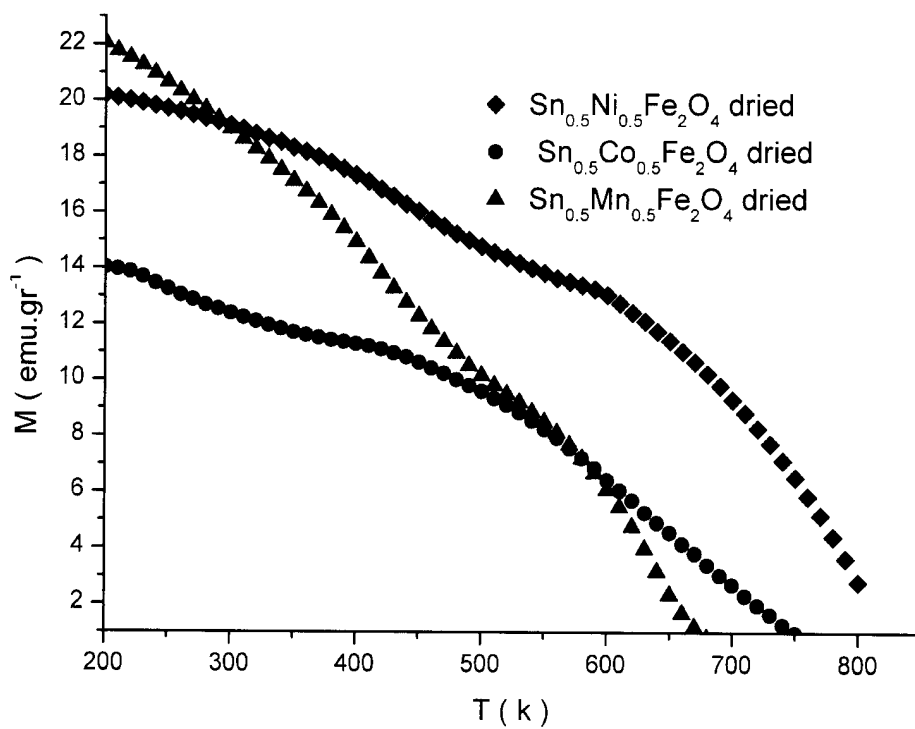


Figure 19

20

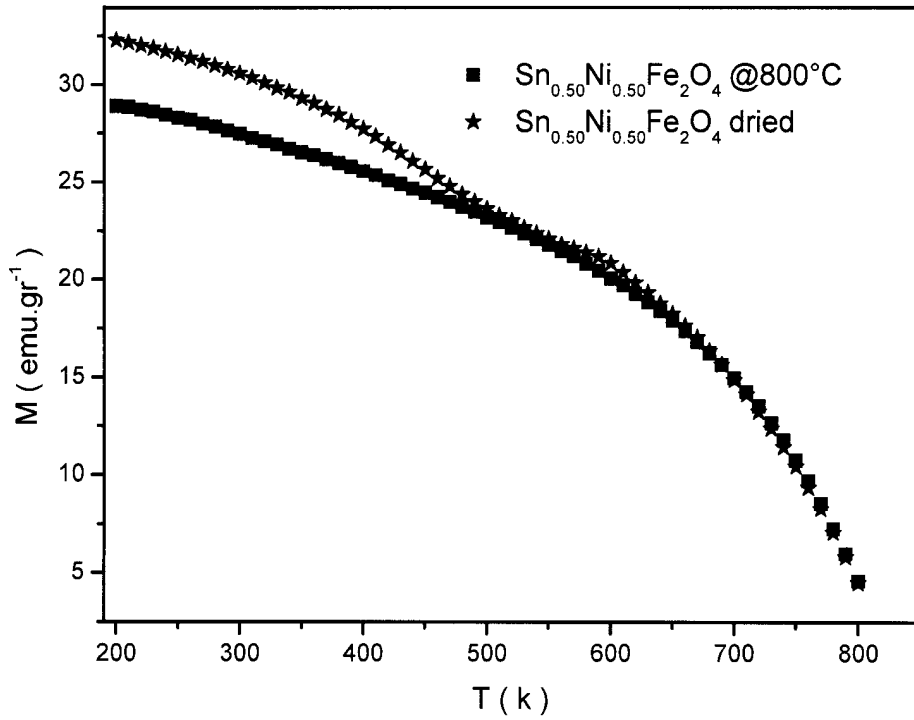


Figure 20

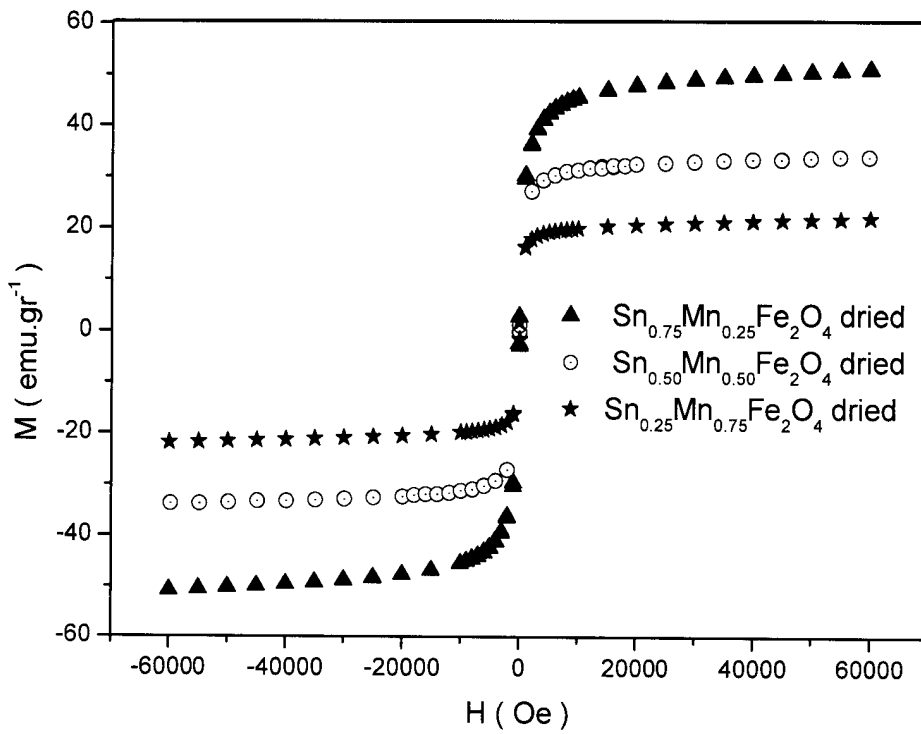


Figure 21

NE

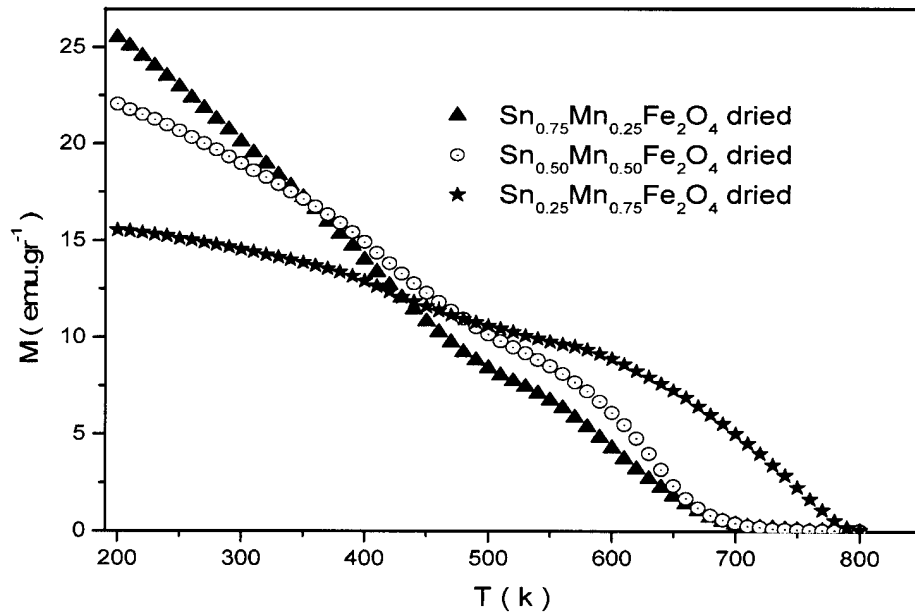


Figure 22

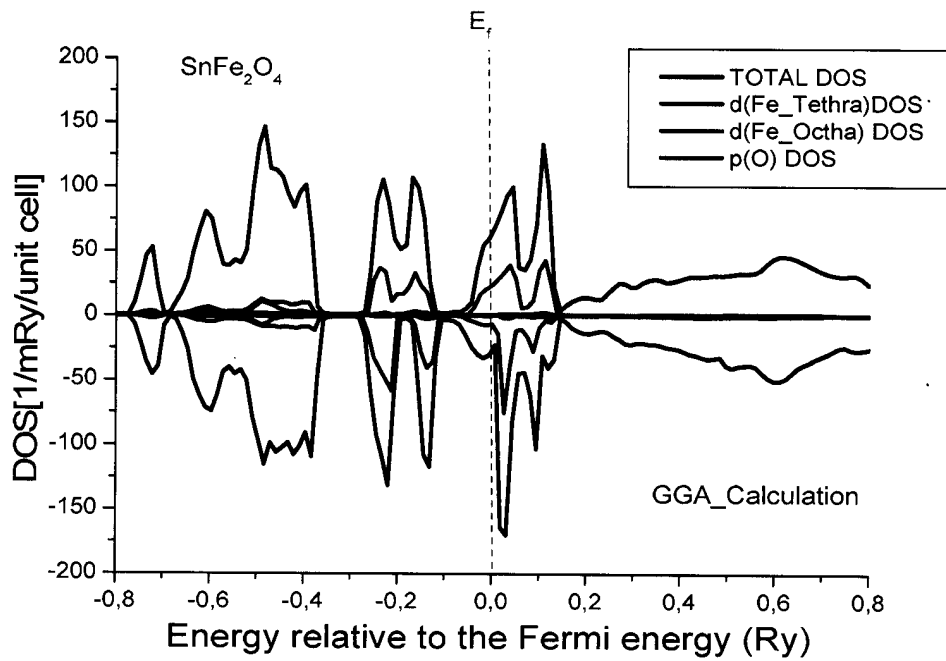


Figure 23

NE

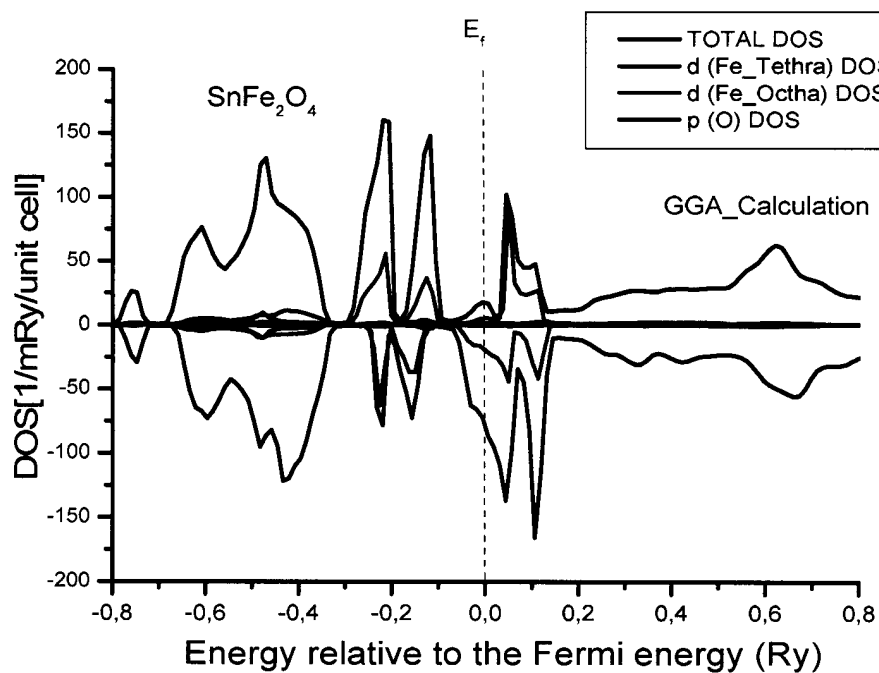


Figure 24

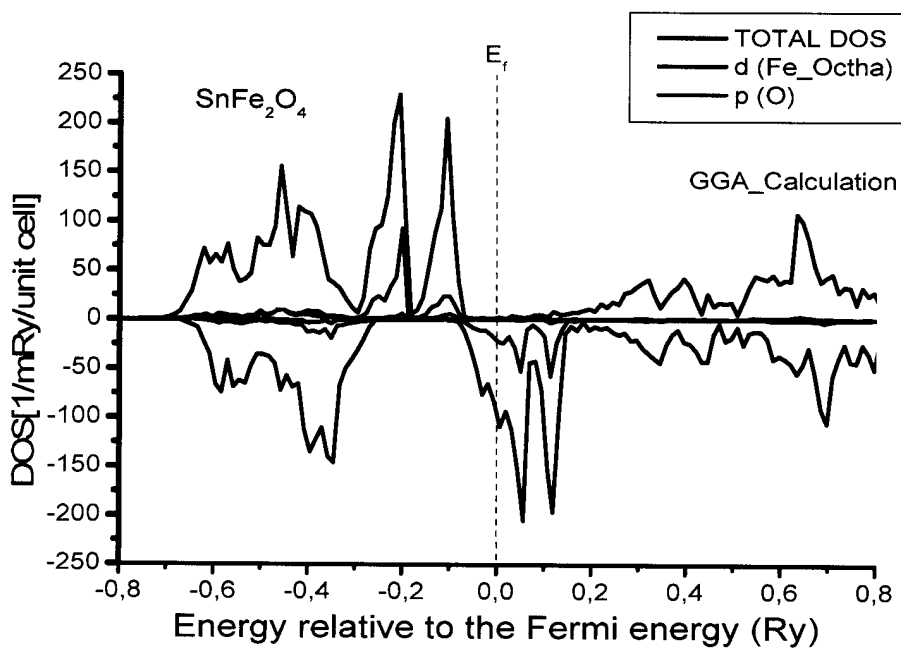


Figure 25

2E

sample	$\nu_1(\text{cm}^{-1})$	$\nu_2(\text{cm}^{-1})$	$K_o \text{ dynes cm}^{-1}$.10 ⁵	$K_t \text{ dynes cm}^{-1}$.10 ⁵
SnFe ₂ O ₄	397	560	1.03154	2.05777

Tableau .1

Sample	$D_{RX}(\text{nm})$	$a(\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$	U	$\rho_m(\text{g/cm}^3)$	$\rho_x(\text{g/cm}^3)$	P	$S(\text{m}^2/\text{g})$
SnFe ₂ O ₄	3.91	8.432	599.5	0.481	3.78	5.466	0.308	174.80

Tableau .2

Elements	site tétraédrique (A)	site octaédrique (B)	$d_{AO}(\text{Å})$	$d_{BO}(\text{Å})$
SnFe ₂ O ₄	Sn _{0,73} Fe _{0,27}	Sn _{0,27} ²⁺ Fe _{1,73} ³⁺	2.05	2.11

Tableau .3

Elem	Weight %	Atomic %(EDS)	Atomic % (calculé)
O (K),	21.2	55.7	57.14
Sn(L),	37.7	13.4	14.38
Fe(K)	41.1	30.9	28.57
Sn/Fe	0.92	0.44	0.5

Tableau .4

sample	$\tau(\text{ns})$ for 100Oe	$\tau(\text{ns})$ for 500 Oe	$\tau(\text{ns})$ for 1000 Oe	$\Delta E_a 10^{-6}$ (ergs) for 100 Oe	$\Delta E_a 10^{-6}$ (ergs) for 500 Oe	$\Delta E_a 10^{-6}$ (ergs) for 1000 Oe
SnFe ₂ O ₄	72	47.46	36.96	1006,32	1018,3	1030,28

Tableau .5

2 E

sample	T _B (K)
SnFe ₂ O ₄	295
Sn _{0.5} Co _{0.5} Fe ₂ O ₄	360
Sn _{0.5} Ni _{0.5} Fe ₂ O ₄	282
Sn _{0.5} Mn _{0.5} Fe ₂ O ₄	192

Tableau 6

	M _s (emu.gr ⁻¹)	M _r (emu.gr ⁻¹)	M _r /M _s	H _c (Oe)	T _c (k)
Sn _{0.5} Co _{0.5} Fe ₂ O ₄ séché	30.00	27.00	0.90	319.21	800
Sn _{0.5} Co _{0.5} Fe ₂ O ₄ calciné (400°C)	30.14	27.11	0.91	451.37	800

Tableau 7

Sn _{0.5} Co _{0.5} Fe ₂ O ₄ séché	M _s	M _r	M _s /M _r	H _c
@5k	40.96	34.74	0.848	8072.95
@300k	30.00	27.00	0.90	319.21

Tableau 8

	M _s (emu.gr ⁻¹)	M _r (emu.gr ⁻¹)	M _r /M _s	H _c (Oe)	T _c (k)
Sn _{0.5} Mn _{0.5} Fe ₂ O ₄ séché	33.80	32.06	0.95	45.72	700
Sn _{0.5} Mn _{0.5} Fe ₂ O ₄ -calciné (400°C)	27.27	25.60	0.94	24.88	800

Tableau 9

Systems	Moments (μ _B)	Polarisation at Fermi level	Type of coupling	Energy (Ry)
---------	---------------------------	-----------------------------	------------------	-------------

NE

SnFe_2O_4 100% inverse	Total = -0.13 $\text{Fe}_a = -3.29$ $\text{Fe}_b = 3.52$	<100%	FerrI	-36098.1438573
SnFe_2O_4 50% inverse	Total = 3.70 $\text{Fe}_a = -3.609$ $\text{Fe}_b = 3.559$	$\approx 100\%$	FerrI	-36098.3490057
SnFe_2O_4 100% normal	Total = -7.984 $\text{Fe}_a = \text{Fe}_b = -3.58$	100%	FerrO	-36098.6181447

Tableau .10

AK