

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET  
POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT  
SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE**



**UNIVERSITE DE JIJEL**

**FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET INFORMATIQUE**

**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

Série : .....

**Mémoire présenté pour obtenir le diplôme de**

**Master en physique**

**Spécialité : Physique des matériaux**

**par :**

**M<sup>lle</sup> Wafa GUELIL**

**Intitulé**

**Synthèse et caractérisation d'un matériau  
semiconducteur à base de nickel**

**Soutenu le : 27/07/2021**

**Devant le jury composé de :**

<b>Président :</b>	<b>N. Brihi</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. de Jijel</b>
<b>Rapporteur :</b>	<b>S. Douafer</b>	<b>M.C.A</b>	<b>Univ. de Jijel</b>
<b>Examineur :</b>	<b>F. Zehani</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. de Jijel</b>

**Année Universitaire 2020-2021**

# Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'université MSBY de Jijel dans la perspective de l'obtention d'un master en physique. Avant tout, mes remerciements vont à Dieu le puissant pour la volonté, le courage et la patience qu'il nous a donné pour arriver à ce stade.

Je dis merci à **Mme Douafer S.**, M.C.A à l'université MSBY de Jijel pour avoir dirigée ce travail. Ce dernier qui n'aurait pu voir la lumière sans sa disponibilité. Je lui dis merci pour ses remarques, ses conseils et les nombreuses discussions fructueuses qui m'ont toujours été très précieuses.

Je remercie vivement **M. Brihi N.**, professeur à l'Université de Jijel, qui nous a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Je remercie également **M<sup>elle</sup> Zehani F.** professeur à l'Université de Jijel, d'avoir acceptée d'examiner ce modeste travail.

J'adresse aussi mes vifs remerciements à l'équipe du laboratoire pédagogique du département de physique de l'université de Jijel pour m'avoir facilitée les conditions du travail au sein du laboratoire.

Mes sincères remerciements vont également à mes chers collègues doctorantes : Rima et Imen pour leurs aides et surtout leurs soutiens moraux durant la période de réalisation de ce mémoire.

Enfin, un grand merci va à tous qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

# Dédicace

Je dédie ce modeste travail, à ma très chère Mère : *DAWYA* et mon père :  
AMMAR pour leur soutien et sacrifices, Je vous aime.

Je le dédie aussi :

A mes frères : ZAKARIA, SAMI et AMINE.

A ma sœur : IBTISSEM.

A toute ma famille.

A tous mes amis.

A tous mes enseignants et à tous mes collègues de la  
Promotion 2021

***WAFA***

# Liste des figures et des tableaux

## *LISTE DES FIGURES*

<b>Figures</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>I.1</b>	<i>Structure de bandes d'énergie des matériaux ; a) Conducteur, b) Semi-conducteurs et c) Isolants.</i>	5
<b>I.2</b>	<i>Bilan électronique pour un semiconducteur intrinsèque. a. Diagramme des bandes d'énergie b. Densités d'états énergétiques c. Distributions de Fermi-Dirac d. Densités énergétiques de porteurs (les densités de porteurs n et p).</i>	5
<b>I.3</b>	<i>Structure spinelle : La maille élémentaire peut être divisée en petits cubes ; site A, sites B, et les atomes O (grands cercles) sont montrés en deux cubes</i>	8
<b>I.4</b>	<i>Tableau périodique des éléments</i>	11
<b>I.5</b>	<i>Schéma de la structure wurtzite (a) et de la structure zincblende (b).</i>	12
<b>I.6</b>	<i>Comparaison entre la représentation polyédrale de la coordination tétraédrique a) de la structure zinc blende et b) de la structure wurtzite.</i>	12
<b>I.7</b>	<i>Structure zinc blende (sphalérite) des composés binaires II -VI.</i>	14
<b>I.8</b>	<i>Transitions optiques a) directe et b) indirecte.</i>	16
<b>I.9</b>	<i>Processus d'absorption.</i>	19

## Liste des figures et des tableaux

<b>I.10</b>	<i>Variation de la mobilité des électrons et des trous dans le silicium à 300K en fonction de la concentration d'impuretés ou de dopants. La mobilité décroît avec le niveau de dopage. Notons que c'est la concentration totale d'impuretés dans le cristal qui doit intervenir en pratique (d'après Beadle, Plummer, and Tsai).</i>	20
<b>CHAPITRE 2</b>		
<b>II.1</b>	<i>Produits des principales évolutions du sol-gel.</i>	25
<b>II.2</b>	<i>Représentation schématique d'un faisceau de rayons X diffracté par un réseau cristallin.</i>	35
<b>II.3</b>	<i>Principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.</i>	37
<b>II.4</b>	<i>Schéma générale de spectrophotomètre U-visible doubles fiscaux.</i>	38
<b>CHAPITRE 3</b>		
<b>III.1</b>	<i>Organigramme de synthèse de <math>\text{NiCr}_2\text{O}_4</math> par voie nitrate.</i>	44
<b>III.2</b>	<i>Agglomération carbonée obtenue après combustion.</i>	45
<b>III.3</b>	<i>Organigramme de synthèse de <math>\text{NiCr}_2\text{O}_4</math> par voie auto-combustion.</i>	45
<b>III.4</b>	<i>Organigramme de synthèse du spinelle <math>\text{Al}_2\text{NiO}_4</math> par voie nitrate.</i>	46
<b>III.5</b>	<i>Mode de transport d'électrons à travers l'électrode SC.</i>	48
<b>III.6</b>	<i>Spectre DRX de <math>\text{NiCr}_2\text{O}_4</math> synthétisé par voie nitrate.</i>	51
<b>III.7</b>	<i>Spectre DRX de <math>\text{NiAl}_2\text{O}_4</math> synthétisé par voie nitrate.</i>	51
<b>III.9</b>	<i>Spectre infrarouge de <math>\text{NiAl}_2\text{O}_4</math> élaboré à 1000°C.</i>	53

## Liste des figures et des tableaux

<b>III.10</b>	<i>Variation de la conductivité électrique en fonction de <math>1000/T</math>.</i>	54
<b>III.11</b>	<i>Variation de la réflectance diffuse en fonction de <math>\lambda</math> pour <math>\text{NiCr}_2\text{O}_4</math>.</i>	55
<b>III.12</b>	<i>Variation de la réflectance diffuse de <math>\text{NiAl}_2\text{O}_4</math>.</i>	56
<b>III.13</b>	<i>Transition optique directe de <math>\text{NiAl}_2\text{O}_4</math> et <math>\text{NiCr}_2\text{O}_4</math> (<math>n= 2</math>).</i>	56

# Liste des figures et des tableaux

---

## *LISTE DES TABLEAUX*

<b>Tableaux</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>I.1</b>	<i>Distances interatomiques dans le spinelle <math>AB_2O_4</math> en fonction de paramètre de maille <math>a</math> et de paramètre <math>u</math> (<math>u</math> est défini dans la maille élémentaire, l'origine en site <math>A</math> ; <math>R_0</math> est le rayon de l'ion oxyde)</i>	9
<b>I.2</b>	<i>Dénomination et caractéristiques des familles de spinelles.</i>	9
<b>II.1</b>	<i>Dénomination et caractéristiques des familles de spinelles.</i>	33
<b>III.1</b>	<i>Température de frittage des oxydes utilisés.</i>	47
<b>III.2</b>	<i>Tailles des cristallites et surfaces spécifiques pour <math>NiCr_2O_4</math> et <math>NiAl_2O_4</math></i>	52

# Nomenclature

---

## Nomenclature

<i>Symbole</i>	<i>Désignation</i>	<i>Unité</i>
SC	Semiconducteur	
BV	Bande de valence	eV
BC	Bande de conduction	eV
$E_g$	Bande interdite (Gap)	eV
$E_a$	Energie d'activation	eV
T	Température	K
$t^+$	Trou	
$e^-$	Electron	
DRX	Diffraction des rayons X	
$\beta$	Largeur à mi-hauteur du pic le plus intense (DRX)	Rad
$\theta$	Angle de diffraction du pic le plus intense (DRX)	Rad
IR	Intra rouge	
D	Taille du cristallite	Nm
$S_{sp}$	Surface spécifique	$m^2/g$
R	Reflectance	
$\lambda$	Longueur d'onde	Nm
$h$	Constante de Planck	J.s
c	Vitesse de la lumière	m/s
A	Coefficient d'absorption	$cm^{-1}$
$\nu$	Nombre d'onde	$cm^{-1}$
$\rho_{exp}$	Densité expérimentale	$g/cm^3$
M	Masse atomique	g/mol
$\mu$	Mobilité	$m^2/vs$

# Nomenclature

---

$N_0$	Nombre total des porteurs de charge	sites/cm <sup>3</sup>
$N_A$	Nombre effectif des porteurs de charge	sites/cm <sup>3</sup>
K	Constante de Boltzmann	J.K <sup>-1</sup>
$\epsilon_0$	Permittivité du vide	F/cm
I	Intensité du courant électrique	A
N	Nombre de moles	Mol
UV	Ultraviolet	
$\sigma$	Conductivité électrique	( $\Omega\text{cm}$ ) <sup>-1</sup>
$V_{fb}$	Potentiel de la bande plate	V

# **Table des matières**

# Table des matières

	<b>Page</b>
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Nomenclature	
Introduction générale	1
<b>CHAPITRE I: Etude bibliographique sur les matériaux</b>	
<b>I.1 Introduction</b>	3
<b>I.2 Généralités sur les matériaux</b>	3
<b>I.2.1 Conducteurs</b>	3
<b>I.2.2 Semiconducteurs</b>	4
<b>I.2.3 Isolants</b>	4
<b>I.3 Types de matériaux semiconducteurs</b>	5
<b>I.3.1 Semiconducteurs intrinsèques</b>	5
<b>I.3.2 Semiconducteurs extrinsèques</b>	6
<i>a. Semiconducteur type 'n'</i>	6
<i>b. Semiconducteur type 'p'</i>	6
<b>I.4 Etude cristallographique</b>	7
<b>I.4.1 Structure Spinelle</b>	7
<i>a. Description de la structure cristalline</i>	9
<i>b. Propriétés physiques des spinelles</i>	10
<b>I.4.2 Structure zinblende</b>	10
<b>I.4.3 Structure wurtzite</b>	11
<b>I.5 Propriétés des matériaux semiconducteurs</b>	13
<b>I.5.1 Propriétés structurales</b>	13
<i>a. Structure cristalline</i>	13
<i>b. Système cristallin</i>	14
<i>c. Equation d'état</i>	14

# Table des matières

<b>I.5.2 Propriétés optiques</b>	15
<i>a. Processus d'absorption</i>	16
<i>b. Absorption dans un semiconducteur à gap direct</i>	17
<i>c. Absorption dans un semiconducteur à gap indirect</i>	17
<i>d. Coefficient d'absorption</i>	17
<b>I.5.3 Propriétés électroniques</b>	18
<i>a. Conductivité des semiconducteurs</i>	18
<i>b. Structure de bande d'énergie</i>	20
<b>CHAPITRE II : Méthodes de synthèse et de caractérisations des semi-conducteurs</b>	
<b>II.1 Introduction</b>	23
<b>II.2 Méthodes de synthèse</b>	23
<b>II.2.1 Elaboration par voie physique</b>	23
<b>II.2.2 Elaboration par voie chimique</b>	24
<i>a. Voie sol-gel</i>	24
<i>b. Voie Co-précipitation</i>	26
<i>c. Voie Auto combustion</i>	28
<i>d. Voie nitrate-citrate</i>	29
<i>e. Voie hydrothermale</i>	30
<i>f. Imprégnation</i>	30
<i>g. Synthèse par réaction à l'état solide</i>	31
<b>II.3 Méthodes de caractérisation</b>	34
<b>II.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)</b>	34
<b>II.3.2 Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier IR</b>	36
<b>II.3.3 Spectrophotométrie UV-visible</b>	37
<b>CHAPITRE III : Techniques Expérimentales</b>	

# Table des matières

<b>III.1 Introduction</b>	43
<b>III.2 Synthèse des semiconducteurs</b>	43
<b>III.2.1 Produits chimiques</b>	43
<b>III.2.2 Préparation des semiconducteurs</b>	43
<i>a. Synthèse de <math>\text{NiCr}_2\text{O}_4</math> par voie Nitrate</i>	43
<i>b. Synthèse de <math>\text{NiCr}_2\text{O}_4</math> par auto-combustion</i>	44
<i>c. Synthèse de <math>\text{NiAl}_2\text{O}_4</math> par voie Nitrate</i>	46
<b>III.3 Préparation des pastilles</b>	47
<b>III.4 Préparation des électrodes de travail</b>	48
<b>III.5 Techniques de caractérisations utilisées</b>	49
<b>III.5.1 Analyses radio cristallographiques</b>	49
<b>III.5.2 Analyse par spectroscopie infra rouge</b>	49
<b>III.6 Mesures physiques</b>	50
<b>III.7 Résultats et discussion</b>	50
<b>III.7.1 Analyse par diffraction des rayons X</b>	50
<b>III.7.2 Spectroscopie infrarouge</b>	52
<b>III.7.3 Mesure de la conductivité électrique</b>	53
<b>III.7.4 Détermination des propriétés optiques</b>	54
<b>Conclusion générale</b>	58
<b>Références bibliographiques</b>	61

# **Introduction générale**

# Introduction générale

---

Parmi les éléments les plus répandus dans les alliages modernes, on cite le nickel, Ni, l'addition de nickel dans les alliages permet d'obtenir des matériaux de résistance mécanique plus élevée comme les aciers de construction ainsi des matériaux résistants non seulement à la corrosion tel que les aciers inoxydables, mais aussi résistants à chaud comme les aciers réfractaires, superalliages [1,2].

Le nickel, Ni, est un métal de transition. Il possède trois isotopes (on dit isotope stable d'un élément chimique est un isotope qui n'a pas de radioactivité décelable) [3]. Les alliages de Nickel résistants à chaud sont à base de nickel ou de cobalt, durcis par précipitations ou de carbures qui renforcent la tenue à chaud de leur matrice [4-6].

Généralement, la technique de préparation des matériaux sous forme de poudre joue un rôle majeur sur leurs propriétés. Par conséquent, il est très important d'étudier les propriétés physiques (structurales, optiques,..etc) de ces matériaux.

L'objectif de ce travail est la synthèse de deux matériaux semiconducteurs ( $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) de type spinelle, et leur caractérisation structurale électrique et optique.

Ce mémoire comprend trois chapitres, après une introduction générale, une étude bibliographique sur les matériaux semiconducteurs ; leurs propriétés structurales, électroniques et optiques fait l'objet du premier chapitre.

Le second chapitre a été consacré à un rappel sur les méthodes de synthèses physiques et chimiques des matériaux semiconducteurs, ainsi que les techniques de caractérisations de leurs propriétés.

Dans le dernier chapitre, nous abordons notre étude par les résultats et discussion sur l'élaboration ainsi que la caractérisation physique des matériaux synthétisés.

Nous finirons cette étude par une conclusion générale qui regroupe nos résultats finaux.

**Chapitre I :**  
**Etude bibliographique sur**  
**les matériaux**  
**semiconducteurs**



### I.1 Introduction

Ces deux dernières décennies, l'industrie du semiconducteur a connu une nouvelle révolution avec le développement des semi-conducteurs. Ces composés ont permis l'apparition de nouveaux appareils électroniques tels que les transistors RF de nos téléphones portables, les diodes électroluminescentes pour les afficheurs, les diodes lasers de nos lecteurs de DVD.... [1].

Dans ce chapitre, nous allons donner quelques notions relatives aux matériaux semiconducteurs types intrinsèques et extrinsèques, suivis par un rappel théorique sur leurs propriétés structurales (y compris la structure spinelle, le réseau réciproque...), leurs propriétés optiques et puis de la structure de bandes et ces effets sur les propriétés électroniques.

### I.2 Généralités sur les matériaux

En physique du solide, la théorie de bandes est une modélisation de valeur d'énergie discrète comprise dans certains intervalles, séparés par des bandes d'énergies interdites. Cette modélisation conduit à parler de bande d'énergie ou de structure de bande. Selon la façon dont ces bandes sont réparties, il est possible d'expliquer les différences de comportement électriques entre un isolant, un semiconducteur et un conducteur (voir figure I.1). Lorsque la température tend vers 0K, on distingue donc 3 cas selon le remplissage des bandes et la valeur du gap [2].

#### I.2.1 Conducteurs

Les matériaux conducteurs sont caractérisés par des électrons de valence complètement délocalisés et une très bonne conductivité électrique. Les conducteurs conduisent aussi bien le courant électrique que la chaleur. Ils sont caractérisés par des atomes ayant des électrons de valence faiblement liés à l'atome [3]. Ces électrons de valence peuvent facilement se détacher du réseau cristallin et devenir des électrons libres. Par conséquent, leur bande interdite n'existe pas car les bandes de valence et de conduction chevauchent.

Les meilleurs conducteurs sont le cuivre, l'argent, l'or et l'aluminium, ayant des résistivités de l'ordre de  $10^{-8} \Omega \text{ m}$  [4].

### I.2.2 Semiconducteurs

Ce type de matériau ayant une énergie de gap plus faible que l'isolant ( $\sim 1\text{eV}$ ), une bande de conduction légèrement peuplée d'électrons et une bande de valence légèrement dépeuplée. Ces deux bandes d'énergies caractéristiques (voir figure I.1) séparées par un "gap" ou bande interdite ( $IB$ ). Ces deux bandes sont définies respectivement pour la plus haute et la plus basse en énergie comme bande de valence ( $VB$ ) et bande de conduction ( $CB$ ) [5, 6].

La bande de conduction est vide et le gap est plus faible (de l'ordre de 0.1 à 3.5 eV) donc le solide possède un comportement isolant à température nulle, tandis qu'une élévation de température permet de faire passer des électrons de la bande  $BC$ . La conductivité augmente avec la température selon une loi exponentielle donnée par la relation :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_C}{RT}\right) \quad (\text{I-1})$$

$\sigma_0$  : Facteur pré exponentiel ( $\text{S m}^{-1}$ ).

$\Delta H_C$ : Enthalpie de conduction ( $\text{kJ/mol}$ ).

$R$  : le constant des gaz parfait ( $\text{J K}^{-1} / \text{mol}$ ).

$T$  : la température ( $\text{K}$ ).

### I.2.3 Isolants

Dans ce type de matériaux, la bande de conduction est vide et le gap est grand, pouvant aller jusqu' à 10 eV, le solide ne contient, alors aucun électron capable de participer à la conduction. Ils sont des matériaux dont la résistivité est typiquement supérieure à  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ , c'est le cas du verre, du mica, de silice ( $\text{SiO}_2$ ), ils ne conduisent pas le courant électrique sous conditions normales. La majorité des bons isolants sont des matériaux composés de plusieurs éléments, contrairement aux conducteurs [7]. Les électrons de valence sont fortement rattachés aux atomes avec des liaisons de covalence très fortes comme le carbone diamant ainsi, la bande interdite ( $E_g > 4 \text{ eV}$ ) augmente avec la force de la liaison et peut atteindre  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  [8].

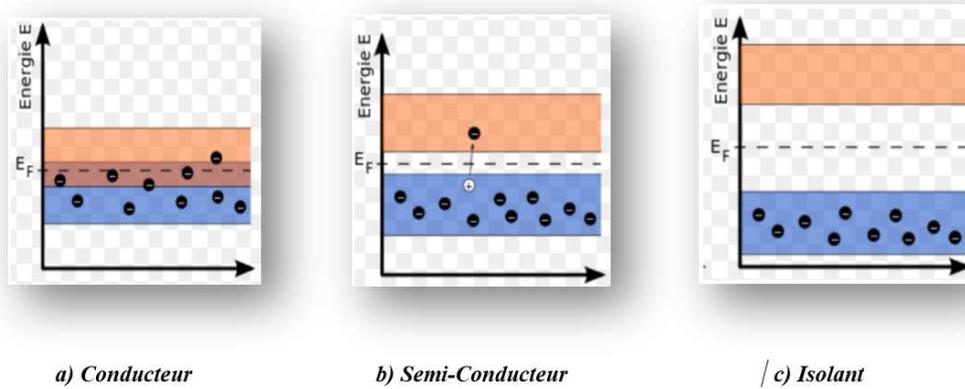


Figure I.1 : Structure de bandes d'énergie des matériaux ; a) Conducteur, b) Semi-conducteurs et c) Isolants

### I.3 Types de matériaux semiconducteurs

#### I.3.1 Semiconducteurs intrinsèques

Ces matériaux sont des semiconducteurs très purs, bien cristallisés et présentent un réseau cristallin parfaitement périodique tout en ayant un taux d'impuretés très faible (moins de 1 atome d'impureté pour  $10^{13}$  atomes de l'élément semi-conducteur). Ils se comportent comme des isolants à très basse température ainsi, leur conductivité augmente en augmentant la température. On dit, un semi-conducteur intrinsèque si le nombre d'électrons,  $n$ , dans la bande de conduction est égal au nombre de trous,  $p$ , dans la bande de valence [2].

On résume sur la figure (I.2) la structure de bandes et les distributions de porteurs des charges dans un semiconducteur intrinsèque.

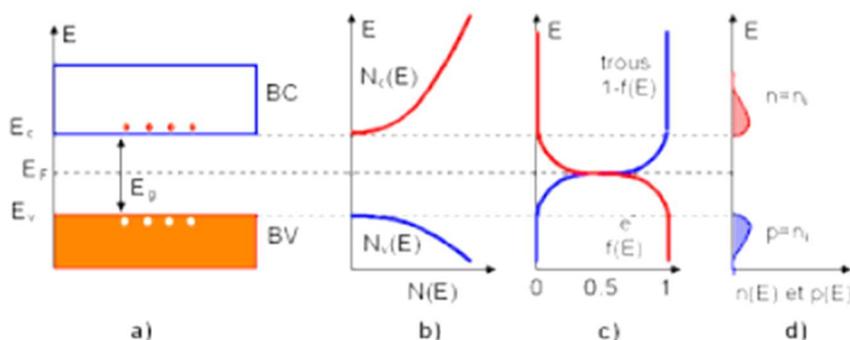


Figure I.2 : bilan électronique pour un semiconducteur intrinsèque. a. Diagramme des bandes d'énergie b. Densités d'états énergétiques c. Distributions de Fermi-Dirac d. Densités énergétiques de porteurs (les densités de porteurs  $n$  et  $p$ ).

Le niveau de Fermi intrinsèque,  $F_E$ , est localisé au voisinage du milieu de la bande interdite. Le taux d'impuretés,  $y$ , est très faible.

### I.3.2 Semiconducteurs extrinsèques

Si un semiconducteur intrinsèque est dopé par des impuretés spécifiques, on obtient un semiconducteur extrinsèque, tout en gardant le degré de pureté initial nettement supérieur au taux du dopage [9]. Selon la nature des atomes introduits on peut distinguer :

- Si le nombre d'électrons devient très supérieur au nombre de trous et le semiconducteur est *de type n*,
- Et si le nombre de trous devient très supérieur à celui des électrons et le semiconducteur est *de type p*.

#### *a. Semiconducteur type 'n'*

Les électrons sont des porteurs majoritaires et les trous des porteurs minoritaires. Les dopants de type n sont connus comme donneurs, car ils sont des éléments ou des composés avec cinq électrons de valence ou plus qui donneront un électron après que les quatre autres forment des liaisons covalentes avec les matériaux intrinsèques dans lequel ils ont été placés.

Dans ce type de semi-conducteurs, la conductivité électrique peut être attribuée aux électrons de la bande de conduction, qui sont les transporteurs principaux, les trous qui participent dans une moindre mesure à la conductivité sont les transporteurs secondaires [10].

#### *Semiconducteur type 'p'*

Les dopants de type P, ou accepteurs, sont des éléments ou des composés ayant trois au moins d'électrons de valence et acceptent des électrons.

Les matériaux de type p ont des trous comme porteurs majoritaires et des électrons comme porteurs minoritaires. La conduction est assurée donc par les porteurs majoritaires qui sont les trous [10].

### I.4 Etude cristallographique

#### I.4.1 Structure Spinelle

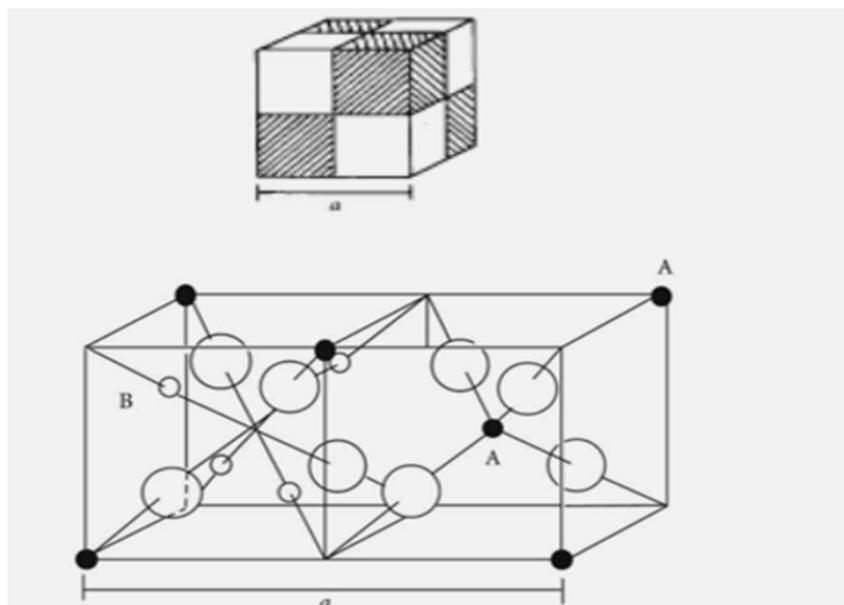
Les premiers qui ont déterminés pour la première fois la structure spinelle étaient Bragg et Nishikawa en 1915 [11], par la suite la description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs [12], dont la maille unitaire est une maille rhomboédrique contenant deux groupes formulaires  $AB_2O_4$ .

Dans le cas des oxydes de type spinelle, les anions  $O^{2-}$  forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques et octaédriques. Les sites tétraédriques seront désignés par la notation A et les sites octaédriques par la notation B.

Par la suite, nous décrivons la plus petite maille multiple cubique qui contient 32 atomes d'oxygène, et qui définissent 32 sites B et 64 sites A. Seulement 8 sites A et 16 sites B sont occupés par des cations. La plus petite maille cubique contient donc 8 groupes formulaires de type  $AB_2O_4$ .

On note que  $a$ , le paramètre de cette maille cubique. Pour décrire la structure, on divise la maille de paramètre  $a$  en 8 cubes, appelés octants, d'arêtes  $a/2$ . La figure I.3 montre les positions des cations et des anions dans deux octants adjacents. Les anions d'oxygène sont positionnés de la même façon dans tous les octants : ils forment les sommets d'un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête  $a/4$ . Les sites A occupés se situent au centre d'un octant sur deux, ainsi que sur la moitié des sommets de tous les octants. Les sites A forment dans la maille cubique deux sous-réseaux cubiques à faces centrées traduits l'un par rapport à l'autre de  $3a/4$  le long de la direction  $[111]$ .

Les sites B occupés se situent dans un octant sur deux. Comme les atomes d'oxygène, ils sont situés au quart de la diagonale de l'octant en partant de quatre des huit sommets de l'octant. Ils forment un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête  $\frac{a}{4}$  [12].



**Figure I.3 :** Structure spinelle : La maille élémentaire peut être divisée en petits cubes ; site A, sites B, et les atomes O (grands cercles) sont montrés en deux cubes.

On donne dans le tableau (I.1), les distances interatomiques en fonction du paramètre de maille  $a$  et du paramètre de déformation. Les rayons moyens des cations affectent essentiellement le paramètre de la maille  $a$ , alors que le rapport entre le rayon de cation tétraédrique et octaédrique détermine principalement la valeur de  $u$ . Le paramètre de maille peut être donné par l'expression :

$$a_{cal} = \frac{8(tetbond)}{3\sqrt{3}} + \frac{8(octbond)}{3} \quad (I-2)$$

Cette expression donne jusqu'à 96.7% des variations de paramètre de maille dans 149 oxydes spinelles .

## CHAPITRE I : Etude bibliographique sur les matériaux semiconducteurs

**Tableau I.1** : Distances interatomiques dans le spinelle  $AB_2O_4$  en fonction de paramètre de maille  $a$  et de paramètre  $u$  ( $u$  est défini dans la maille élémentaire, l'origine en site  $A$  ;  $R_0$  est le rayon de l'ion oxyde) [13].

Tétra-tétra distance $A-A$	$a\frac{\sqrt{3}}{4}$
Tétra-octa distance $A-B$	$a\frac{\sqrt{11}}{8}$
Octa-octa distance $B-B$	$a\frac{\sqrt{2}}{4}$
Tétra- $O$ distance $A-O$	$a\sqrt{3}(u-0.25)$
Octa- $O$ distance $B-O$	$a [3u^2-0.75u+\frac{43}{64}]^{1/2} \approx a(\frac{5}{8} - u)$
$O-O$ arête du tétraèdre $O-O$	$a\sqrt{2}(2u-0.5)$
$O-O$ arête octaédrique partagée $O-O$	$a\sqrt{2}(1-2u)$
$O-O$ arête octaédrique non partagée $O-O$	$a[4u^2-3u+\frac{11}{16}]^{1/2}$
Rayon tétraédrique	$a\sqrt{3}(u-0.25)-R_0$
Rayon octaédrique	$a [3u^2-0.75u+\frac{43}{64}]^{1/2} - R_0 \approx a(\frac{5}{8} - u)$

### a. Description de la structure cristalline

Les composés de structure cristalline de type spinelle ont pour formule générale  $AB_2O_4$ . Les cations  $A$  et  $B$  peuvent présenter différents degrés d'oxydation. Ainsi, pour préserver l'électro-neutralité de la composition, trois familles de phases spinelles sont distinguées (voir tableau I.2).

**Tableau I.2** : Dénomination et caractéristiques des familles de spinelles.

Nom de la famille	Degré d'oxydation cation	
	A	B
2/3	2+	3+
4/2	4+	2+
6/1	6+	1+

### *b. Propriétés physiques des spinelles*

Les propriétés physiques des spinelles dépendent non seulement des types de cation dans la maille, mais également de leurs distributions dans les sites disponibles dans le cristal.

Il est ainsi d'importance majeure de comprendre quels facteurs influencent l'occupation de site.

Dans plusieurs études qui s'intéressent aux structures spinelles, il s'est avéré que différents cations de métal pourraient substituer dans la structure spinelle, avec la substitution selon les rayons ioniques des ions entre 0.4 et 1Å (à l'exception d'Ag<sup>+</sup>). La préférence d'un ion d'occuper les sites tétra ou octaédriques se justifie par des considérations diverses et il existe des préférences caractéristiques [14]. Les plus marquées sont celles des ions Zn<sup>+2</sup> et Cd<sup>+2</sup> pour les sites 27 tétraédriques [15]; et celles des ions Ni<sup>+2</sup> et Cr<sup>+3</sup> pour les sites octaédriques. En fait, la compréhension et la prévision de la distribution de cation dans les spinelles ont été parmi les problèmes les plus persistants en cristallographie.

#### **I.4.2 Structure blende de zinc**

Le groupe spatial de la blende de zinc correspond F43m [16]. Il possède deux atomes dans la cellule unité en position : (0, 0, 0) et (1/4, 1/4, 1/4) définies comme base cartésienne.

La structure cristalline (ZB) est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées (voir figure I.4), le premier étant constitué d'un élément de la colonne III (Ga, In, ...) du tableau périodique de Mendeleïev (voir tableau périodique sur la figure I.5), et le deuxième est un élément de la colonne V (As, P, ...).

Les deux sous réseaux étant décalés du quart de la diagonale principale. C'est-à-dire  $a \times \sqrt{\frac{3}{4}}$ , où  $a$  représente le paramètre de maille. La distance entre atomes deuxièmes proches voisins est :  $\frac{1}{\sqrt{2}} a$ .

Une particularité importante de la blende de zinc est qu'elle ne possède pas de centre de symétrie d'inversion en raison de la disposition des couches atomiques suivant [111].

## CHAPITRE I : Etude bibliographique sur les matériaux semiconducteurs

En conséquence, les structures électroniques seront non dégénérées pour un vecteur d'onde  $k$  quelconque et présenteront des propriétés d'anisotropie optiques par rapport aux axes cristallographiques.

La figure I.5 montre une représentation simplifiée du tableau périodique de Mendeleïev permettant de connaître les composés et les alliages possibles.

Par exemple : Al : le nombre d'électron de valence est 3 électrons. P : le nombre d'électron de valence est 5 électrons. Donc  $Al+P = AlP$  : est un semiconducteur car la somme des électrons des deux espèces (Al et P) est égale à 8 électrons.

Periodic Table of the Elements

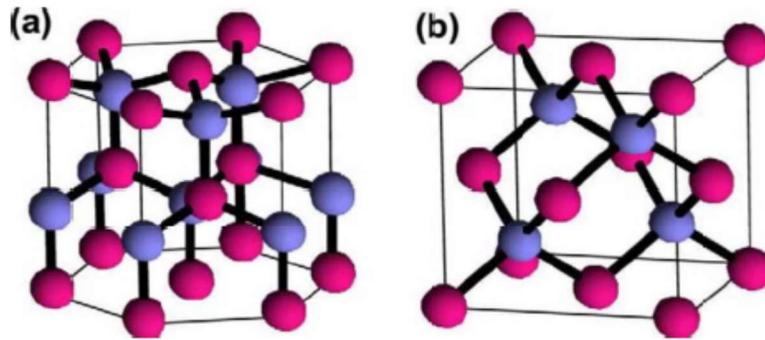
Normal boiling points are in °C.  
SP = Triple Point  
Pressure is listed if not 1 atm.  
Allotrope is listed if more than one allotrope.

Legend:

- Alkali Metal
- Alkaline Earth
- Transition Metal
- Basic Metal
- Semimetal
- Nonmetal
- Halogen
- Noble Gas
- Lanthanide
- Actinide

### I.4.3 Structure wurtzite

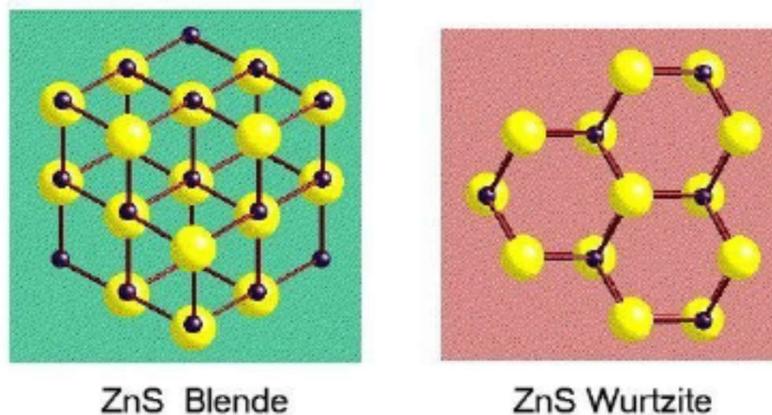
Le groupe spatial de la structure wurtzite est  $P6_3mc$  [17]. Cette structure possède quatre atomes dans la cellule unité en position :  $(0,0,0)$  et  $(2/3, 1/3, 1/2)$  pour les anions et  $(0, 0, 5/8)$  et  $(2/3, 1/3, 1/8)$  pour les cations, coordonnées définies dans une base hexagonale. Elle présente une symétrie hexagonal de base avec un paramètre de maille,  $c$ , correspond à la hauteur du prisme et un paramètre de maille,  $a$ , correspond au côté de l'héxagonal de base.



**Figure I.5:** Schéma de la structure wurtzite (a) et de la structure zincblende (b).

La structure wurtzite résulte d'un empilement de couches compactes de type *ABAB* selon la direction  $[001]$  (voir figure (I.6.a)). Le réseau cristallin complet peut être représenté par deux réseaux hexagonaux compacts décalés de  $(0,0,3/8)$ .

Dans les cristaux *III – V*, on peut imaginer la polarité des ions de charge opposée comme un réseau de moments dipolaires. Ces moments ne se compensent pas en wurtzite et donne lieu aux propriétés piézoélectriques et champs de polarisation induits observés pour les nitrures d'éléments *III*.



**Figure I.6 :** Comparaison entre la représentation polyédrale de la co- ordination tétraédrique a) de la structure zinc blende et b) de la structure wurtzite.

Les semi-conducteurs de la famille *III – V* présentent un grand intérêt en raison de leurs propriétés :

- Ils sont robustes.
- Ils possèdent une conductivité thermique élevée.

- Leur point de fusion est élevé.
- Ils ont une bande interdite directe.

Ces matériaux sont principalement utilisés en microélectronique pour des circuits intégrés, dans les cellules photovoltaïques et dans les dispositifs optoélectroniques tels que les diodes électroluminescentes (LED en anglais) [18].

### I.5 Propriétés des matériaux semiconducteurs

#### I.5.1 Propriétés structurales

Les propriétés structurales sont importantes dans l'étude des différentes propriétés physiques (élastiques, électroniques, optiques et les phonons) d'un matériau d'un point de vue microscopique. Dans cette partie, on étudie la structure cristalline, le système cristallin et l'équation d'état.

Les matériaux semiconducteurs sont exclusivement des solides cristallins. Leurs propriétés électroniques, optiques, mécaniques et thermiques sont donc liées à la géométrie particulière qui représente l'arrangement des atomes au sein du matériau: le réseau cristallin [19].

##### *a. Structure cristalline*

La structure d'un matériau correspond au motif d'arrangement de ses éléments constitutifs. Il existe deux états de matériaux solides, l'état amorphe dans lequel l'arrangement des atomes est aléatoire (verres) et l'état cristallisé où les atomes sont arrangés régulièrement aux nœuds d'un réseau périodique (cristaux ioniques, cristaux covalents, métaux et cristaux moléculaires).

L'état cristallin est engendré par la répétition périodique d'atome ou de groupement d'atomes (de même nature ou de nature différente) appelé motif du cristal ou maille, suivant les trois directions de l'espace et qui permet, par translation, de générer la structure cristalline.

Le résultat est un ensemble ordonné de noyaux et d'électrons liés entre eux par des forces essentiellement coulombiennes .

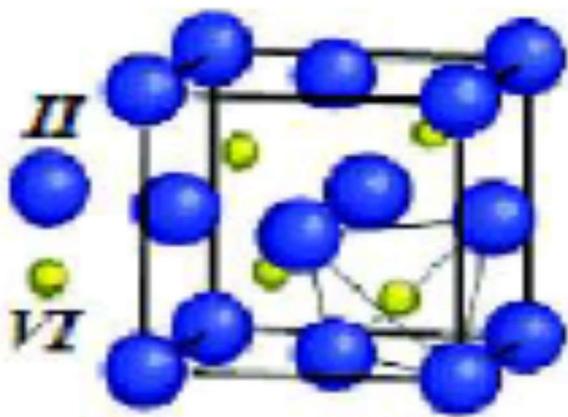
## CHAPITRE I : Etude bibliographique sur les matériaux semiconducteurs

Généralement, les semiconducteurs se cristallisent dans l'une des structures suivantes : Structure Diamant, structure Zinc Blende (cubique), structure Wurtzite (hexagonale) et structure Rocksalt (NaCl) [1].

### *b. Système cristallin*

Dans les conditions d'équilibre de pression et de température, les composés *II - VI* se cristallisent dans la structure zinc blende (*B3*).

Le réseau cristallin des composés *II - VI*, est cubique à faces centrées, où une base constituée des atomes *II* et *VI* aux positions (0,0,0) et (1/4,1/4,1/4) est associée à chaque noeud. Autour de chaque atome, on trouve quatre atomes équidistants de l'autre espèce disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier. La structure zincblende est illustrée sur la figure I.4[20].



**Figure I.7:** Structure zinc blende des composés binaires *II - VI*.

### *c. Equation d'état*

L'équation d'état est un moyen d'évaluer le paramètre de maille,  $a$ , le module de compressibilité,  $B$ , et sa dérivée par rapport à la pression  $B'$  par la méthode abinitio. Le calcul se fait en ajustant l'équation d'état  $P(V)$  ou  $E(V)$  des données expérimentales ou théoriques suivant le modèle de Birch Murnaghan [21] :

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-7/3} - \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-5/3} \right] + \left[ 1 + \frac{3}{4}(B_0 - 4) \left\{ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} - 1 \right\} \right] \quad (\text{I-3})$$

## CHAPITRE I : Etude bibliographique sur les matériaux semiconducteurs

---

où  $P, B_0$  et  $B'_0$  sont respectivement la pression, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression au volume d'équilibre  $V_0$ .

Les semiconducteurs (*III – V*) peuvent se présenter sous deux phases cristallographiques: wurtzite (*WZ*) et zinc blende (*ZB*). Ces phases dépendent des conditions thermodynamiques, par exemple pour les nitrures d'éléments *III* la structure (*WZ*) est la plus stable thermodynamiquement en raison de la petite taille de l'anion.

### I.5.2 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des semiconducteurs font intervenir non seulement dans la répartition des états permis pour les électrons, mais également dans les divers processus par lesquels les électrons peuvent changer de niveaux d'énergie. Ces propriétés optiques des semiconducteurs sont fortement liées à leur structure électronique à cause des transitions entre les différents états électroniques.

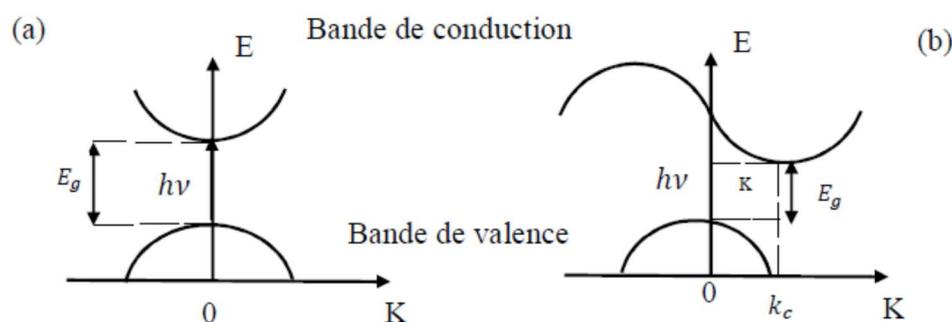
Comme toute interaction, l'interaction (électron / photon) se fait en conservant l'énergie et le vecteur d'onde, dont le vecteur d'onde du photon étant très inférieur à celui des électrons, les transitions optiques directes entre la bande de valence et la bande de conduction apparaissent verticales dans le diagramme de bande des électrons.

La nature du gap joue un rôle fondamental dans l'interaction du semi-conducteur avec un rayonnement électromagnétique et par suite dans le fonctionnement des composants optoélectroniques. Les semi-conducteurs présentent des propriétés optoélectroniques remarquables qui leur confèrent une place tout à fait importante dans la technologie moderne pour cela il est utile de calculer leurs propriétés optiques.

Pour un semiconducteur à bande interdite indirecte (voir figure I.8.b), les transitions optiques à travers le gap ne peuvent avoir lieu que grâce à une interaction supplémentaire, par exemple celle d'un phonon. Sous l'effet d'un faisceau lumineux de photon d'énergie  $h\nu > E_g$ , il y aura une excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction en générant une paire ( $e^-/p^+$ ) dans la zone où se produit l'absorption de rayonnement, la longueur d'onde  $\lambda$  de la lumière excitatrice doit être inférieure à la longueur d'onde seuil  $\lambda_s$  :

$$\lambda_s(nm) = \frac{1240}{E_g(ev)} \quad (I-4)$$

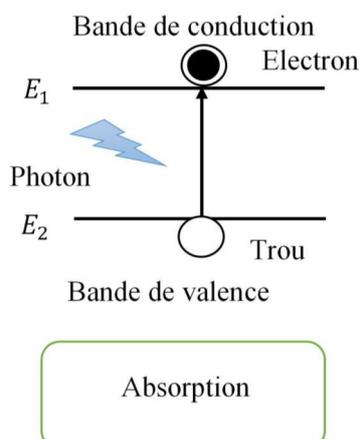
Les matériaux semiconducteurs sont classés en deux catégories, ceux à faible bande interdite ( $< 3$  eV), qui absorbent des photons dans le domaine du visible, et ceux à large bande interdite ( $> 3$  eV), qui absorbent dans l'ultraviolet [22].



**Figure I.8 :** Transitions optiques a) directe et b) indirecte.

**a. Processus d'absorption**

L'absorption optique (voir figure I.9) dans les semiconducteurs est expliquée par un échange d'énergie des photons incidents vers les électrons de la bande de valence, provoquant leur excitation vers les niveaux d'énergie de la bande de conduction [23].



*Figure I.9: Processus d'absorption*

### ***b. Absorption dans un semiconducteur à gap direct***

Quand le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence coïncident dans l'espace des vecteurs d'onde  $k$ , il s'agit d'un gap direct, les transitions inter-bandes s'effectuent verticalement, et sont donc radiatives (figure (I.8.a)).

### ***c. Absorption dans un semiconducteur à gap indirect***

Dans le processus d'absorption indirecte, la largeur minimale de la bande interdite fait intervenir des électrons et des trous séparés par un vecteur d'onde non négligeable (figure (I.8.b)). Dans ce cas une transition directe correspondant à la largeur minimale de la bande interdite ne peut satisfaire à la condition de conservation du vecteur d'onde, ce processus fait intervenir en plus de l'électron et du photon, un phonon [23].

### ***d. Coefficient d'absorption***

L'interaction entre les photons et les électrons se traduit par le coefficient d'absorption, qui est relié au nombre de photons absorbés par unité d'épaisseur de matériau en fonction de la longueur d'onde l'intensité de l'onde électromagnétique traversant le semiconducteur est donnée par [24]:

$$I = I_0 \exp(-az) \quad (I-5)$$

Avec :

$\alpha$  : est le coefficient d'absorption du semi-conducteur

$I_0$  : L'intensité du faisceau incident

$Z$  : la profondeur

### **❖ Semiconducteurs à gap direct**

Dans les semi-conducteurs à gap direct, le coefficient d'absorption des photons d'énergie supérieur au gap  $h\nu > E_g$ , est donné par:

$$(\alpha h\nu)^n = C(h\nu - E_g) \quad (\text{I-6})$$

Où  $n = \frac{1}{2}$  ou 2 pour transition indirecte ou directe respectivement.

### ❖ Semiconducteurs à gap indirect

Dans les semiconducteurs à gap indirect, le coefficient d'absorption relatif à l'absorption d'un phonon d'énergie  $E_{ph}$  s'écrit [25] :

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_{ph})^2}{e^{E_{ph}/kT} - 1} \quad (\text{I-7})$$

Le coefficient d'absorption relatif à l'émission d'un phonon d'énergie  $E_{ph}$  s'écrit :

$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_{ph})^2}{1 - e^{-E_{ph}/kT}} \quad (\text{I-8})$$

## I.5.3 Propriétés électroniques

### a. Conductivité des semiconducteurs

La conductivité joue un rôle très important dans l'étude de matériaux semiconducteurs, spécialement dans le cas de semiconducteurs à gap indirect car leur épaisseur sera plus grande que celle d'un semiconducteur à gap direct et cela, pour absorber toute la lumière incidente. Ainsi, les électrons et les trous photo-générés devront parcourir plus de distance afin d'atteindre une interface (avec un autre matériau ou avec un électrolyte dans le cadre de ces travaux) [26].

La conductivité électrique est donnée par :

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p = q\mu_n n + q\mu_p p \quad (\text{I-9})$$

Avec  $n$  et  $p$  : concentration en électrons et en trous, en  $\text{cm}^{-3}$ , qui se déduit de la densité d'états et de la probabilité d'occupation.

$q$  : la charge élémentaire

$\mu_n$  et  $\mu_p$  : mobilité des électrons ( $n$ ) et des trous ( $p$ ), en  $\text{cm}^2/\text{v.s}$

La mobilité est liée à la masse effective ( $m^*$ ) par la relation [26] :

## CHAPITRE I : Etude bibliographique sur les matériaux semiconducteurs

---

$$\mu = \frac{q \times \tau}{m^*} \quad (\text{I-10})$$

Avec  $\tau$  le temps de relaxation (ou durée moyenne de parcours).

Dans un métal chaque atome est susceptible de fournir un voire 2 ou 3 électrons à la bande de conduction. Ces électrons ne peuvent être rattachés à aucun atome particulier et sont donc libres de se mouvoir à l'intérieur du cristal ; ce sont les électrons libres.

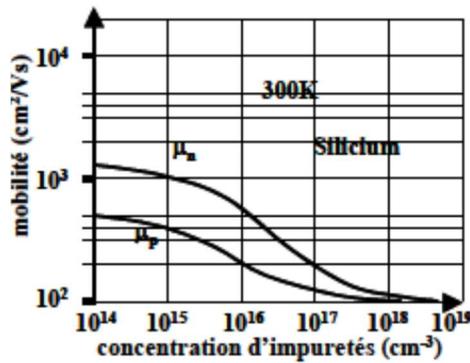
A la température ambiante et en l'absence de champ électrique les électrons sont animés de mouvements aléatoires dus aux collisions avec les atomes. Le déplacement moyen de l'ensemble des électrons est nul dans ce cas. Si l'on applique un champ électrique  $E$  à l'intérieur du métal la vitesse moyenne des électrons sera non nulle et sera proportionnelle au champ électrique pour de faibles valeurs de celui-ci [27]; on a alors:

$$v = \mu E \quad (\text{I-11})$$

$\mu$  est appelée la mobilité des électrons et s'exprime en  $\text{m}^2/\text{v.s}$ .

Ce déplacement d'électrons va engendrer un courant dit courant d'entraînement. La mobilité est liée au libre parcours sans choc, il est évident que toute perturbation du réseau cristallin va entraîner une modification de la mobilité. Tout particulièrement, l'ajout d'atomes dopants crée des distorsions dans le cristal et affecte la mobilité qui diminue lorsque le niveau de dopage augmente.

La figure (I.10) montre la variation des mobilités des électrons et des trous en fonction du niveau de concentration d'impureté ou de dopage, dans le silicium. Notons que c'est la quantité totale d'atomes dopants qui intervient et non pas le dopage effectif (après compensation éventuelle). Dans un cristal de silicium quasi-pur à 300K, la mobilité des électrons est de  $1.350 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  et la mobilité des trous de  $480 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [28].



**Figure I.10 :** Variation de la mobilité des électrons et des trous dans le silicium à 300K en fonction de la concentration d'impuretés ou de dopants. La mobilité décroît avec le niveau de dopage. Notons que c'est la concentration totale d'impuretés dans le cristal qui doit intervenir en pratique (d'après Beadle, Plummer, and Tsai).

**b. Structure de bande d'énergie**

Dans un atome, un électron est soumis à un potentiel coulombien crée par le noyau et le nuage électronique qui est constitué par les autres électrons. Il ne peut occuper que des états quantiques bien définis et distincts les uns des autres. Ces états sont caractérisés par des niveaux d'énergie bien définis auxquels sont associées des fonctions d'onde. Chaque système quantique est caractérisé par des fonctions d'ondes qui sont les solutions de l'équation de Shrodinguer [29]:

$$\frac{2m}{h} (E - V)\Psi=0 \tag{I-12}$$

Dans le cas de l'atome isolé la solution de l'équation de Schrödinger n'existe que pour des valeurs discrètes d'énergie  $E_1, E_2, E_3, \dots E_n$ . Dans un solide cristallin, les noyaux sont disposés en réseaux réguliers, les orbitales sont remplacées par des ondes de Bloch et les couches sont remplacées par des bandes d'énergie permises séparées par d'autres bandes interdites.

Une bande permise comporte un nombre considérable de niveaux d'énergie comparable au nombre d'atomes dans le cristal.

## CHAPITRE I : Etude bibliographique sur les matériaux semiconducteurs

---

Les niveaux d'énergie des électrons de valence et le niveau d'énergie d'ionisation génèrent ainsi deux bandes d'énergies permises particulièrement intéressantes, la bande de valence et la bande de conduction, séparées par une bande dépourvue de niveaux permis, nommée bande interdite (voir figure I.1).

La particularité de ces bandes permises tient au fait que les électrons peuvent circuler librement dans toute la maille cristalline et ainsi générer des courants de conduction électrique (s'agissant d'électrons partagés par les atomes du réseau cristallin). La largeur de la bande interdite joue un grand rôle dans l'interprétation des propriétés électriques des matériaux [30].

La particularité de ces bandes permises tient au fait que les électrons peuvent circuler librement dans toute la maille cristalline et ainsi générer des courants de conduction électrique.

Les matériaux isolants sont très résistifs au courant électrique, leur conductivité  $\sigma$  est inférieure à  $10^{-6}$  S/m. Dans ces matériaux les électrons sont fortement liés aux atomes du réseau, ce qui nécessite beaucoup d'énergie pour les libérer.

Les matériaux conducteurs ont une faible résistance au courant, leur conductivité est supérieure à  $10^5$  S/m. Dans ces matériaux une partie des électrons possède une énergie suffisante pour se libérer presque totalement des forces d'interaction avec le réseau. Ils peuvent alors circuler facilement dans un champ électrique macroscopique.

Les matériaux semiconducteurs ont une conductivité intermédiaire entre les matériaux isolants et les matériaux conducteurs :  $10^{-6}$  S/m  $< \sigma < 10^5$  S/m. A zéro absolu de température, les matériaux semiconducteurs se comportent comme des isolants ; leur conductivité augmente avec la température contrairement aux matériaux conducteurs [31].

**Chapitre II :**  
**Méthodes de synthèse et  
de caractérisation des  
semiconducteurs**

### II.1 Introduction

Généralement, les propriétés des matériaux sont liées à la méthode dont ils sont synthétisés. En effet, selon la méthode de préparation utilisée, il est possible d'obtenir des matériaux de différentes morphologies et des phases de composition variables [1].

Dans ce chapitre, nous allons reporter la préparation des spinelles par deux méthodes de synthèse, ainsi que les techniques de caractérisation physico-chimiques pour l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux élaborés.

### II.2 Méthodes de synthèse

#### II.2.1 Elaboration par voie physique

La plupart des méthodes physiques d'élaboration de nanopoudres sont basées sur le principe suivant : vaporisation à haute température du matériau ou de précurseurs, suivi d'une condensation sur une paroi froide. Les sources de chaleur qui peuvent être utiles sont : les fours classiques, les fours solaires, les lasers..., elles sont mises en œuvre en atmosphère oxydante, inerte ou réductrice.

L'élaboration des nanoparticules peut être réalisée à partir d'une phase vapeur produite par le matériau par chauffage (fusion ou sublimation) ou par bombardement (faisceau d'électrons, laser), Or la vapeur du solide que l'on souhaite former est refroidie par collisions avec un gaz neutre et devient donc fortement sursaturante (condensation en gaz inerte). Le matériau est collecté sur une paroi froide, de façon à éviter la croissance ou la coalescence des amas. La plupart du temps, l'appareil d'élaboration dispose d'un sas réunissant la chambre de collecte des nano-poudres et le dispositif afin d'éviter toute pollution atmosphérique. Les poudres nanométriques sont en effet très réactives ; elles peuvent même dans certains cas être pyrophoriques.

Une autre voie d'obtention des nanopoudres consiste à utiliser l'action de micro-ondes sur des poudres de tailles micrométriques. Cette méthode a comme avantages d'être non polluante et adaptée à une production des poudres de toute nature.

### II.2.2 Elaboration par voie chimique

L'avantage des méthodes chimiques de type « Bottom-up » sont plus simple à mettre en œuvre, moins coûteuses et offrent un large éventail de paramètres permettant généralement un bon contrôle morphologique. On cite ci-dessous quelques méthodes de fabrication par voie chimique couramment utilisées :

sol-gel , co-précipitation, imprégnation, hydrothermal, auto-combustion.

#### *a. Voie sol-gel*

La méthode sol-gel a été décrite par Boschloo et Hagfeldt en 2001[2], elle consiste à fabriquer des matériaux céramiques, des poudres, des fibres et des films minces. Cette grande diversité, tant du côté des matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique, l'électronique, les biomatériaux, les senseurs (détection), les supports de séparation (chromatographie). Ce procédé présente l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée.

#### **Principe :**

*« La voie sol gel consiste à réaliser une solution stable (sol) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions (gel) au sein de laquelle réside le solvant initial. »*

Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes :

- L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation.
- La condensation - polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes [3].

L'élaboration des matériaux par le procédé sol-gel passe par quatre étapes :

1<sup>ère</sup> étape : mise en solution des précurseurs de base ;

2<sup>ème</sup> étape : gélification ;

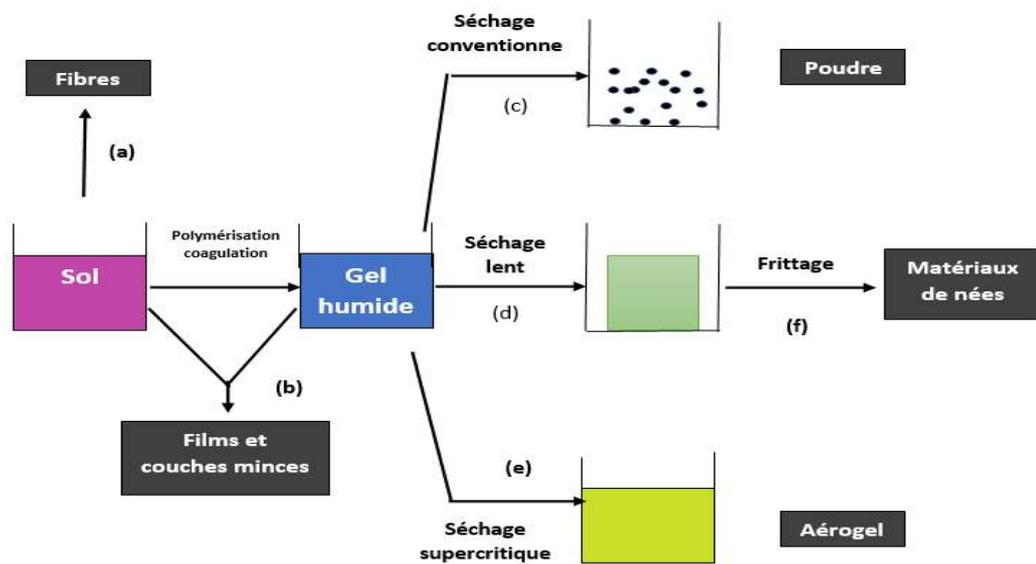
3<sup>ème</sup> étape : séchage ;

4<sup>ème</sup> étape : éventuellement, un traitement thermique [4,5].

Suivant la nature des précurseurs, on distingue deux voies :

- 1- La voie organique, où le précurseur est un alcoxyde dissout dans un solvant organique. Le facteur qui contrôle la gélification est le taux d'eau ajoutée.
- 2- La voie aqueuse, où le précurseur est un sel métallique en solution dans l'eau. Le facteur qui contrôle la gélification dans ce cas est le pH [5].

Les procédés sol-gel présentent donc une nouvelle approche permettant d'élaborer des poudres et des couches minces, à basse température, tout en contrôlant la taille, la dispersion et l'agrégation des particules.



*Figure II.1 : Produits des principales évolutions du sol-gel [6].*

### ➤ Avantages et inconvénients de la méthode sol - gel

Les avantages de cette méthode sont multiples, on cite les principaux avantages :

- 1- Simplicité du procédé et rapidité d'exécution.
- 2- Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées : couche mince, fibres, poudres fines et matériaux massifs.
- 3- Cette technique permet de contrôler efficacement la taille des particules et l'homogénéité de la distribution des particules.

- 4- Ce procédé est réalisé à des températures plus basses que pour les autres procédés.
- 5- Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.

Par la suite, on cite les principaux inconvénients sont :

- 1- Coût des précurseurs alcoxyde très élevé.
- 2- Manipulation d'une quantité importante de solvants.
- 3- Faible rendement et produits de faible densité.
- 4- Résidus de carbone et autres composés, certains composés organiques étant dangereux pour la santé.

### ***b. Voie Co-précipitation***

Cette méthode est basée sur la précipitation simultanée de deux sels précurseurs, l'objectif étant d'obtenir un co-précipité homogène ; une agitation soutenue est donc nécessaire pour réaliser une répartition aléatoire des deux précurseurs dans le précipité [7].

En utilisant la technique de co-précipitation on peut obtenir de plus grandes quantités de poudres et à des tailles des grains nanométriques [8], c'est la technique la plus utilisée pour des productions industrielles.

#### **Principe :**

*« La Co-précipitation à partir d'une solution est l'une des procédés les plus anciens pour la préparation des poudres d'oxydes. Elle consiste en la préparation d'une solution aqueuse contenant le cation désiré, puis la mélanger avec une solution contenant l'agent précipitant. Le précipité est ensuite séparé du liquide par filtration, lavage, séchage et puis décomposition thermiquement pour aboutir au produit voulu [9].»*

Avec cette méthode deux étapes sont nécessaires :

- La première étape consiste à réaliser la précipitation de la poudre : c'est la partie chimie douce proprement dite. Elle permet soit l'obtention directe de l'oxyde attendu, soit l'obtention des précurseurs composés des oxydes ou des hydroxydes des métaux entrant dans la composition de l'oxyde attendu.

- La deuxième étape est, quant à elle, constituée d'un ou plusieurs traitements thermiques. Elle est nécessaire afin d'éliminer les résidus de synthèse adsorbés à la surface des grains et afin d'obtenir le composé voulu.

Il est nécessaire de maîtriser les vitesses des quatre étapes cinétiques intervenant lors de la co-précipitation d'un solide, afin de maîtriser la morphologie, la taille et la distribution de tailles des particules à l'issue de la co-précipitation, ces étapes sont :

1<sup>ère</sup> étape : La génération d'un précurseur apte à se condenser ;

2<sup>ème</sup> étape : La naissance de germes par condensation ;

3<sup>ème</sup> étape : La croissance de germes par condensation également ;

4<sup>ème</sup> étape : Le vieillissement des particules ;

Gouverner la cinétique de ces étapes peut se faire en contrôlant les paramètres : pH, concentration, température... [10,11].

### ➤ **Avantages et inconvénients de la technique co-précipitation**

La méthode de Co-précipitation est une méthode largement utilisée, car :

- 1- Elle ne demande pas de dispositifs compliqués.
- 2- La diffusion facile des réactifs,
- 3- La bonne homogénéité.

Cependant, elle présente aussi des inconvénients comme :

- 1- La difficulté de contrôler la stœchiométrie qui provient des produits de solubilité différents des réactifs. En pratique, on utilise le milieu basique concentré pour précipiter les ions réactifs.
- 2- En outre, pour éviter l'hétérogénéité locale ou le changement de pH, les réactifs sont toujours à faible concentration et ajoutés goutte à goutte au milieu basique agité par un agitateur magnétique.

### *c. Voie Auto -combustion*

Cette méthode, exothermique, repose sur les propriétés explosives de certain composé chimique tel que l'urée, le nitrate d'ammonium, la glycine ou un surfactant (Decyl trimethyl ammonium) [12]. La synthèse des catalyseurs par cette méthode est basée sur la réaction de combustion entre un combustible (un surfactant) et un comburant (nitrates et l'oxygène de l'air).

Dans la technique d'auto-combustion sol-gel, les sels métalliques oxydants et l'agent de combustion (carburant) sont essentiels au processus de combustion. Les nitrates métalliques et l'acide oxalique sont utilisés comme sels oxydants et comme carburant de combustion. La technique sol-gel auto-combustion s'est avérée extrêmement simple, rapide et économique de point de vu énergie, pour la synthèse de poudres ultrafines de spinelle [13].

#### **Principe :**

*« La méthode sol-gel est basée sur la gélification et la combustion ultérieure d'une solution aqueuse contenant des sels et du combustible organique, donnant un produit volumineux et moelleux de grande surface. Des sels métalliques oxydants, tels que les nitrates métalliques, et un agent de combustion (carburant), tel que l'acide oxalique, l'acide polyacrylique ou l'urée peuvent être utilisés [14]. »*

En raison de la bonne capacité de chélation des ions métalliques et des basses températures de décomposition, l'acide citrique est adapté à l'obtention de précurseurs d'oxydes de métaux de transition.

Ce procédé utilise une solution au cours de la phase initiale du processus de préparation, de sorte que les réactifs sont bien dispersés et dans un état réactif beaucoup plus élevé, fournissant un mélange réactionnel homogène. Le carburant organique joue un rôle important, formant des mélanges complexes avec des ions métalliques empêchant la précipitation de composés hydroxylés [15]. La combustion peut être considérée comme une réaction d'oxydo-réduction induite thermiquement. L'énergie issue de la réaction exothermique entre oxydant et réducteur peut être suffisamment élevée pour former de fines particules [16].

### ➤ **Avantages du processus auto-combustion**

Les méthodes de combustion sol-gel présentent un certain nombre d'avantages par rapport aux autres procédés [14, 15, 17]:

- 1- Processus à faible coût et qui s'effectue à basse température.
- 2- Meilleur contrôle de la stoechiométrie.
- 3- Taille cristalline des poudres à base d'oxydes est invariablement de l'ordre du nanomètre.
- 4- Possibilité d'obtention d'oxydes multi composants monophasés et de grande surface spécifique.

### ➤ **Inconvénients du processus auto-combustion**

En face des avantages cités auparavant, certains points font inconvénient à ce procédé, essentiellement :

- 1- La contamination par les résidus carbonés, agglomération de particules, contrôle médiocre de la morphologie des particules.
- 2- Possibilité de réaction de combustion violente nécessitant une production spéciale.

#### *d. Voie nitrate-citrate*

Le but de cette technique est de préparer une solution initiale dans laquelle le ou les cations sont complexés de manière la plus stable possible. Il est en effet essentiel d'éviter toute précipitation de sels durant la synthèse. Les complexes que nous souhaitons former sont des "chélates".

Les agents chélatants les plus couramment utilisés sont les polyphosphates ou les acides carboxyliques, comme par exemple l'acide citrique. Dans ce cas, le ligand déplace certaines molécules de la sphère de coordination du métal pour établir des liaisons de coordination beaucoup plus stables. Pour une solution de nitrates, l'acide citrique se comporte comme un réducteur vis-à-vis des ions nitrates qui constituent la source d'oxydant. La voie nitrate-citrate est par exemple limitée par l'auto-combustion qui n'est pas uniforme. Des zones sont partiellement calcinées, générant des inhomogénéités de composition et des variations de granulométrie de la poudre [18].

### *e. Voie hydrothermale*

La technique hydrothermale est un processus qui a fait ses preuves pour la préparation des particules fines d'oxyde de taille inférieure à 100 nm [19]. Elle est basée sur des réactions qui se produisent en présence d'un équilibre entre l'eau liquide et l'eau vapeur sous une température et une pression élevées ( $T > 100^{\circ}\text{C}$  et  $P > 1$  bar). Le traitement hydrothermal permet de cristalliser des matériaux céramiques dont la vitesse de cristallisation est trop lente dans les conditions standards ou de précipiter des phases qui ne sont pas stables dans ces conditions.

Aussi, ces techniques sont largement utilisées dans les procédés industriels pour la dissolution de la bauxite et la préparation des aluminosilicates (zéolites). Cette méthode de synthèse mène directement aux poudres d'oxydes avec une distribution granulométrique étroite évitant l'étape de calcination et ceci à basse température ( $< 350^{\circ}\text{C}$ ). Elle présente d'autres avantages supplémentaires tels que les faibles coûts d'instrumentation, de précurseurs et d'énergie.

#### ➤ **Avantages de la méthode hydrothermale :**

Les poudres produites possèdent :

- 1- Une bonne homogénéité chimique et géométrique ;
- 2- Elles sont très peu agglomérées ce qui facilite leur mise en suspension pour l'étalement des films épais.

#### ➤ **Inconvénients de la méthode hydrothermale :**

- 1- Malheureusement, certains précurseurs, non solubles, ne peuvent pas être utilisés, ce qui limite le choix des compositions des poudres.
- 2- De plus, le maintien d'une pression est un inconvénient majeur de ce procédé.

### *f. Imprégnation*

La méthode d'imprégnation est la technique la moins onéreuse et la plus facile à développer à l'échelle industrielle [20-22]. Elle consiste à imprégner le support, généralement un oxyde réfractaire stable mécaniquement et thermiquement, par la phase active. L'opération principale de cette technique est le mouillage du support solide, en suspension dans l'eau, par des solutions de sels précurseurs de la phase active, suivie d'un séchage et d'une calcination. Chacune de ces étapes a son importance pour la détermination de la texture finale du matériau [23].

La préparation des catalyseurs par imprégnation est la méthode la moins onéreuse et a priori la plus facile à développer à l'échelle industrielle.

### **Principe :**

*« Cette technique consiste à imprégner le support. Généralement un oxyde réfractaire stable mécaniquement et thermiquement par la phase active. L'opération principale de cette préparation est le mouillage du support solide en suspension dans l'eau, par les solutions des sels précurseurs de la phase active suivie d'un séchage et d'une calcination, Chacune de ces étapes à son importance pour la texture du catalyseur ».*

On peut considérer deux types d'imprégnations :

#### ➤ **Voie sèche**

Cette technique d'imprégnation associe le mouillage des particules solides de support en lit fluidisé par la pulvérisation d'une solution ou d'une suspension contenant le précurseur métallique et le séchage de ces particules en lit fluidisé. A la fin de l'opération d'imprégnation en voie sèche, la calcination du produit peut se faire dans le même appareil par de simples modifications des conditions opératoires [24].

#### ➤ **Voie humide**

Lors de l'imprégnation en voie humide, le support est immergé dans la solution de précurseur, la solution pénètre alors dans les pores du support par capillarité ou par diffusion; puis le solide imbibé est récupéré et séché. A la fin de l'étape d'imprégnation, la dispersion du précurseur au sein du support dépend essentiellement du phénomène d'adsorption, c'est à dire de l'interaction métal/surface) [25].

### ***g. Synthèse par réaction à l'état solide***

C'est le mode de préparation le plus classique dans la synthèse des oxydes mixtes ; il est très utilisé dans l'industrie.

### **Principe :**

*« Le principe consiste à faire un mélange de plusieurs solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les*

*grains des solides, puis se produit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. En dépit d'une utilisation très répandue »[26].*

### **Inconvénients de la voie sèche :**

Cette méthode présente plusieurs inconvénients [27, 28] :

- Faible vitesse des réactions à l'état solide, cette vitesse dépend du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et temps de recuit)
- Mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie
- Inhomogénéité de la composition du produit final obtenu, la composition moyenne étant différente de la composition souhaitée.

### **Comparaison des différentes méthodes de synthèse**

On récapitule sur le tableau (II.2), les avantages, les inconvénients ainsi que les conditions expérimentales des différentes techniques de synthèse de spinelle.

On peut constater que quelques considérations générales s'appliquent à ces procédés chimiques, la synthèse peut s'opérer en phase solide, liquide ou gazeuse. Les synthèses en phase liquide ou solide demandent des quantités importantes de réactifs et de produits, enfin, en phase gazeuse, la production de nano-poudres est faible et dispersée dans un grand volume de gaz, les grandes productivités sont donc difficiles à atteindre.

Ces différentes méthodes de préparation des oxydes mixtes sont offertes par la chimie du solide. Les propriétés catalytiques de ces oxydes dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que la température de synthèse.

*Tableau II.1: Comparaison entre les différentes méthodes de synthèse.*

Méthode de synthèse	Condition expérimentales	Avantages	Inconvénients
Voie Solide	Traitement thermique de plusieurs heures à 1500°C-1600°C en présence d'un fondant	Economique rapide et facile à mettre en œuvre	Phase spinelle pas toujours pure, pas de contrôle morphologique, répartition inhomogène des éléments (ségrégation)
Co-Précipitation	Réaction en solution, en milieu très basique puis traitement thermique à 800-900°C	Economique, température de cristallisation relativement basse	Pas ou peu de control Morphologique
Voies hydrothermale et solvothermale	Réaction en autoclave sous haute pression(10-30MPa) et température moyenne(300-400°C)	Température de cristallisation très basse	Pas de contrôle morphologique, formation de poudres uniquement, Utilisation d'autoclave
Sol-Gel	Réaction en solution puis traitement thermique à 800-900°C	Possibilité de synthétiser des oxydes mixtes, contrôle de la morphologie	Précurseurs Couteux et le temps de réaction trop long
auto- combustion	Réaction en solution puis traitement thermique à température relativement basse (800-900°C)	Synthèse des oxydes mixtes de faible cout et réaction à temps couit	Contamination par les résidus carbonés. Agglomération de particules Dou contrôle difficile de la morphologie des particules.

## II.3 Méthodes de caractérisation

### II.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X [29,30] est une méthode de caractérisation structurale incontournable dans le domaine des matériaux. Cette méthode de caractérisation ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou poly cristallins). Elle permet notamment de déterminer la structure des matériaux étudiés, d'en différencier les phases, mais aussi de déterminer les contraintes résiduelles, la forme et la taille des grains.

#### Principe :

*« Le principe consiste à projeter un faisceau de rayons X sur un réseau constitué par les familles de plans (hkl). Ce faisceau est alors diffracté par l'échantillon à un angle spécifique, suivant la loi de Bragg [31]».*

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

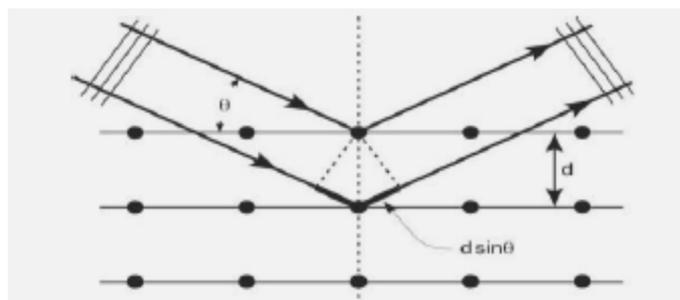
Avec :

d : distance interreticulaires entre deux plans d'indice de Miller h,k,l en Å ;

$\theta$  : angle de Bragg {angle entre le faisceau incident et le réseau de plan} ;

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau incident des rayons X en Å .

Dans ces conditions, chaque composé a un spectre de diffraction caractéristique (fiche d'identité répertoriée dite < fiche JCPDS>, du nom de la banque de données qui les rassemble).



**Figure II.2 :** Représentation schématique d'un faisceau de rayons X diffracté par un réseau cristallin.

L'analyse d'un diagramme de diffraction X permet :

- D'identifier la ou les phases, en comparant les valeurs observées des angles de diffractions du spectre obtenu, aux valeurs classées du fichier JCPDS et ou publiées dans les articles en commençant d'abord par les pics ayant les intensités les plus élevées.
- L'indexation des pics de diffraction, et calcul des distances interréticulaires observées  $d_{(hkl)}$  associées à leurs intensités  $I_{(hkl)}$
- De déterminer la taille des particules ou des cristallites des différents échantillons a été déterminé à partir de la raie la plus intense de la structure spinelle. En appliquant l'équation de Debye Sherer [32].

$$D = 0,9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (\text{II-2})$$

Avec :

D : la taille des cristallites du pic considéré, ((D) = nm) ;

$\lambda$  : la longueur d'onde en Å des rayons X ;

$\theta$  : l'angle de diffraction ;

$\beta$ : la largeur à mi-hauteur exprimée en radian ;

Afin d'évaluer cette dernière, on procède un affinement des profils de raies par des fonctions Gaussiennes à l'aide du logiciel Origin, qui a permis de calculer les paramètres de la maille cubique, en connaissant le groupe d'espace par l'expression suivante :

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{II-3})$$

### II.3.2 Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier

La technique 'Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier' est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans l'échantillon, à partir de la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques

La spectroscopie infrarouge est l'une des techniques spectroscopiques d'absorption, non destructives, les plus utilisées. Elle permet d'obtenir des informations sur les modes vibratoires de molécules, et en particulier, sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille [33].

Lorsque le faisceau lumineux incident possède une énergie voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. Et par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier les différentes liaisons métal-oxygène des matériaux comme les oxydes.

La spectrométrie infrarouge (*IR*) fournit une solution rapide à l'identification d'un composé organique. Il suffit de vérifier l'identité de chacune des bandes du spectre de référence et du spectre du produit étudié, tracés dans les mêmes conditions d'échantillonnage (gaz, liquide ou solide). Elle est utilisée principalement pour l'analyse quantitative d'une molécule. Elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière. La région de spectre IR s'étend de 0.75 à 300  $\mu\text{m}$  soit en nombre d'onde de 4000  $\text{cm}^{-1}$  à 670  $\text{cm}^{-1}$ . Chaque liaison d'une molécule vibre en permanence à une fréquence qui dépend de:

- type d'atomes de la liaison
- type de la liaison.

Seules les vibrations qui font varier le moment dipolaire de la molécule absorbent les radiations infrarouges.

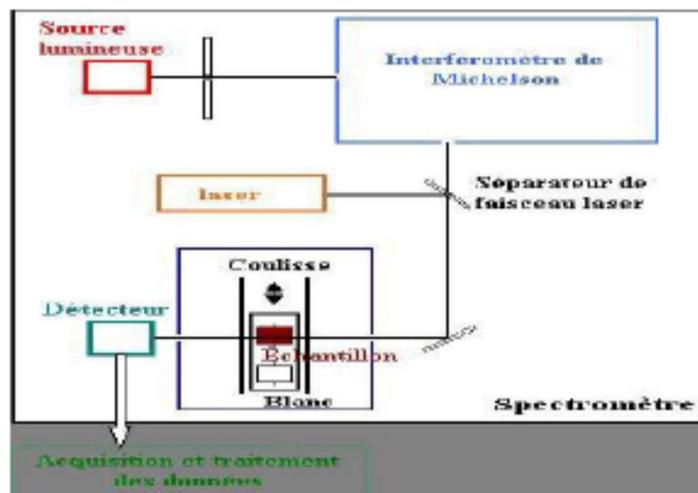


Figure II.3: Principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.

### II.3.3 Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique basée sur l'absorption de la lumière visible UV-Visible par le matériau étudié, puis le spectre d'absorption ou de transmission enregistré dans le domaine de l'ultra-violet et du visible permet de déterminer les caractéristiques optiques, ainsi l'étude des propriétés optiques des échantillons permet de déterminer le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [33].

C'est une technique optique non destructive qui permet de travailler sur de faibles quantités de substances. Elle s'applique à un très grand nombre de dosages. Elle renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et des tailles des cristallites, elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques.

#### Principe de la spectrophotométrie UV- Visible :

« Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie.

Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm. Un milieu homogène traversé par la lumière absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leurs énergies, les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu. »

L'analyse spectro-photométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la variation de la concentration du constituant de ce milieu. On détermine la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue.

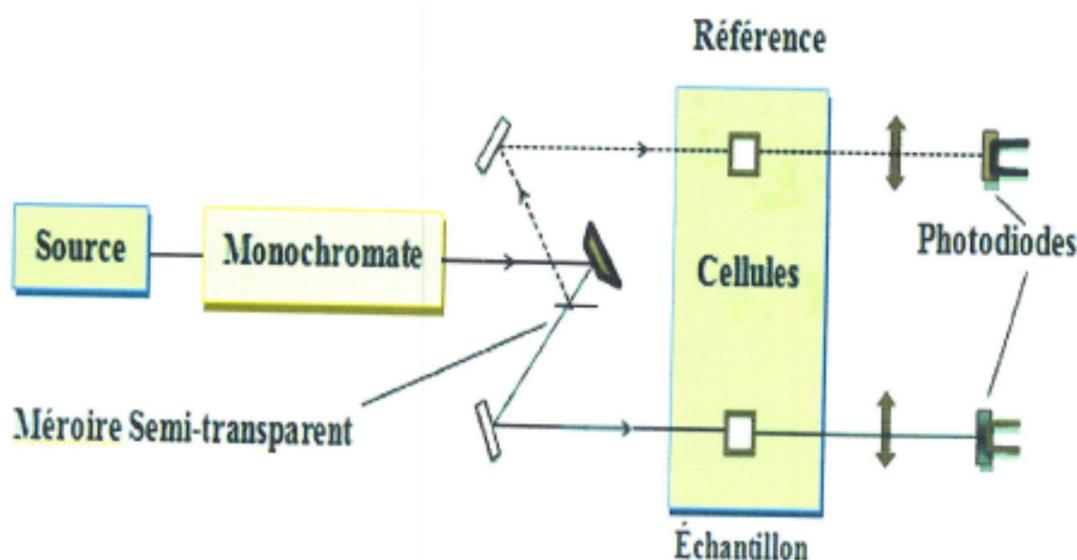


Figure II.4: Spectrophotomètre U-visible doubles faisceaux.

### ➤ Méthodes optiques de mesure du gap

Les semi-conducteurs sont transparents pour les photons d'énergie inférieure au gap. Ils sont donc d'abord des isolants, avec un gap entre les derniers états remplis et les premiers états vides (si l'on néglige les états d'impuretés). Mais, de même que pour leurs propriétés optiques des semi-conducteurs usuels, reposent sur l'existence d'états électroniques.

Ainsi, les excitations élémentaires du cristal seront au premier ordre des paires électron-trou à la longueur d'onde de la lumière excitatrice du semiconducteur, est associée une énergie correspondant à la bande interdite du semiconducteur et qui suit la relation I- 4(voir chapitre I) [34]

Les matériaux semi-conducteurs sont classés en deux catégories, ceux à faible bande interdite (< 3 eV) absorbant des photons dans le domaine du visible, et ceux à large bande interdite (> 5eV) absorbant dans l'ultraviolet, l'absorption du rayonnement s'effectue dans une zone superficielle d'épaisseur définie à partir de la loi d'absorption, exprimée par la relation de Beer Lambert [35] :

$$I(x) = I_0 \exp (-\alpha_{\lambda_0} x) \quad (\text{II-4})$$

Dont  $I_0$  représente l'intensité lumineuse incidente à la surface du semi-conducteur,  $I(x)$  sa valeur à la profondeur ( $x$ ) de la surface et  $\alpha$  le coefficient d'absorption optique en fonction de  $\lambda_0$ .

Le coefficient  $\alpha$  suit une variation en fonction de l'énergie ( $h\nu$ ) selon la relation de Pankow I-6 (voir chapitre I) [36].

Une transition optique est dite directe, si le maximum de la bande de valence coïncide avec le minimum de la bande de conduction ; ils possèdent la même valeur du vecteur d'onde ( $k$ ) Sur le diagramme E (K.) (voir figure I.12).

Dans le cas inverse, la transition électronique entre les deux bandes demande en d'un photon, un phonon  $n$  (quantum d'énergie de vibration du solide) et la transition est indirecte.

**Chapitre III :**  
**Techniques**  
**Expérimentales**

### III.1 Introduction

Dans ce chapitre, on s'intéresse à l'élaboration et la caractérisation de deux matériaux semiconducteurs, de type spinelle et à base de Nickel :  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  par voie nitrate. Pour cela, on a calculé les masses nécessaires à peser, ensuite on a adopté le protocole de synthèse par voie nitrate et auto-combustion pour le matériau  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , et le protocole de synthèse par voie nitrate pour l'oxyde  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . Finalement, on a caractérisé les propriétés structurales, électriques et optiques des deux matériaux par DRX, IR et UV-Visible.

### III.2 Synthèse des semiconducteurs

#### III.2.1 Produits chimiques

Les produits utilisés pour la synthèse des différents semi-conducteurs sont d'origine commerciale et n'ont pas fait l'objet de purification ou d'autres traitements préalables. Il s'agit de :

- $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ;
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ;
- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ;

#### III.2.2 Préparation des semi-conducteurs

##### *a. Synthèse de $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ par voie Nitrate :*

La quantité de  $\text{Cr}_2\text{NiO}_4$  désirée est de 4g.

- Les nitrates de nickel et du Chrome sont dissous dans l'eau avec les quantités adéquates (solution I et II).
- On mélange les deux solutions précédentes sous l'agitation magnétique et sous une température à  $120^\circ\text{C}$ , puis on augmente sa température jusqu'à  $350^\circ\text{C}$  pour éliminer la majorité du solvant et les nitrates.
- Le mélange sera séché sous une température située entre de  $300^\circ\text{C}$  et  $350$ , dans le but d'obtenir une poudre amorphe.
- A la fin, on fait la calcination (le recuit) pour avoir le produit final (poudre cristalline pure) :
  - La température de calcination soit de  $700 - 1000^\circ\text{C}$  pendant 3 heures.

L'organigramme de synthèse du matériau  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  [1] :

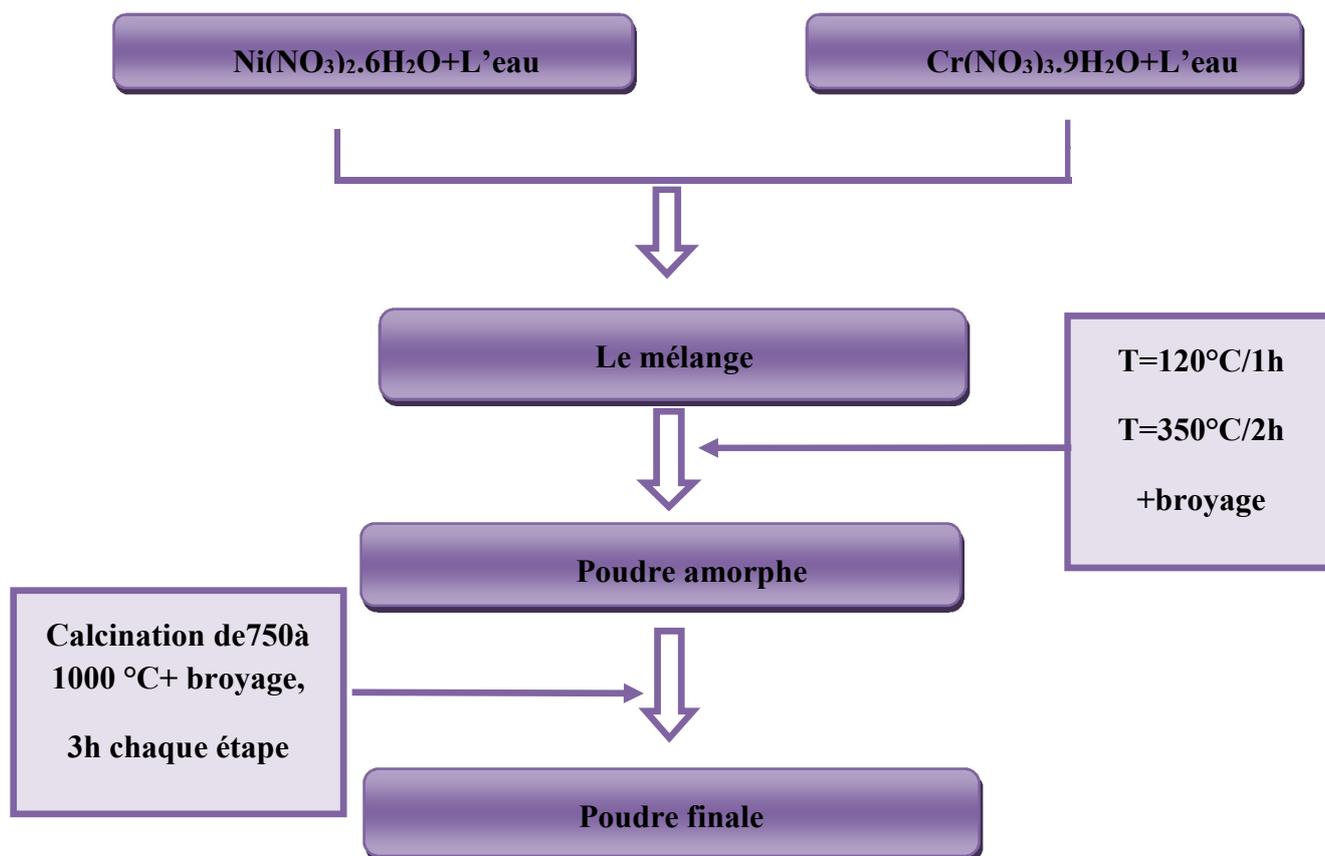


Figure III.1: Organigramme de synthèse de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  par voie nitrates.

### b. Synthèse de $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ par auto-combustion

La quantité de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  désirée à préparer est de 4g.

- Les nitrates de nickel et du Chrome sont dissous dans l'eau avec les quantités adéquates (solution I et II).
- On mélange les deux solutions précédentes sous l'agitation magnétique et sous une température à  $120^\circ\text{C}$ , puis, on ajoute un agent complexant organique sous agitation continue pendant une heure. Puis, on augmente la température jusqu'à  $350^\circ\text{C}$  jusqu'à combustion et l'obtention d'une agglomération carbonée (voir figure III.2).
- Le produit sera broyé pour obtenir une poudre amorphe.
- A la fin, on fait la calcination pour avoir notre produit final (poudre cristalline pure) : dont la température de calcination soit de  $750-1000^\circ\text{C}$  pendant 3 heures.



Figure III.2: Agglomération carbonée obtenue après combustion.

L'organigramme de synthèse de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  par auto-combustion est le suivant [2]:

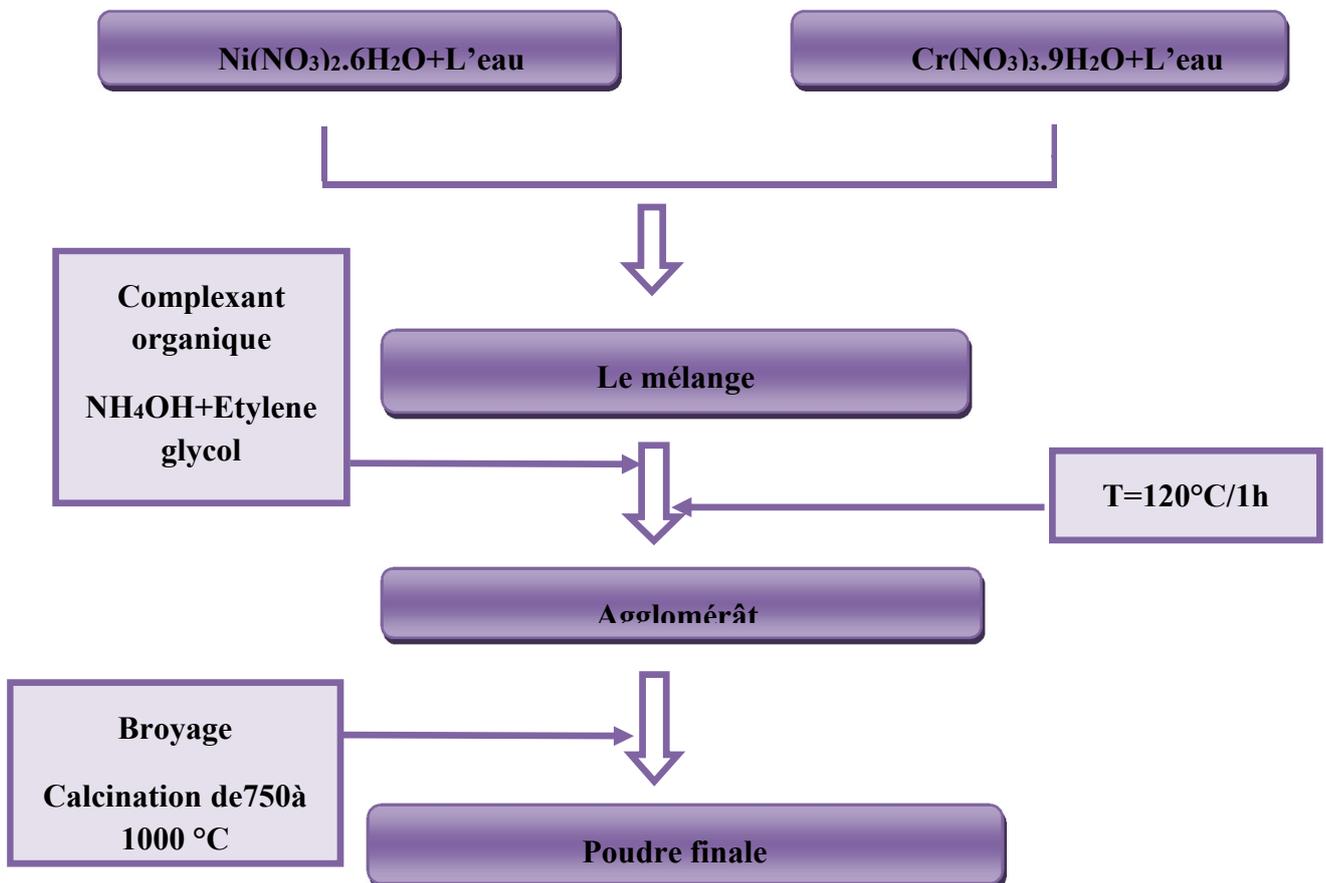


Figure III.3: Organigramme de synthèse de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  par voie auto-combustion.

### c. Synthèse de $NiAl_2O_4$ par voie Nitrate

La quantité du spinelle désirée est de 4 g.

- Les nitrates d'aluminium et de Nickel sont dissous dans l'eau avec les quantités adéquates.
- On laisse le mélange sous agitation vigoureuse, et à une température de  $120^\circ\text{C}$  pendant 1 heure et  $350^\circ\text{C}$  pour éliminer la majorité du solvant et les nitrates.
- La poudre obtenue sera broyée et traitée à hautes températures dans un four thermique électrique de  $1000^\circ\text{C}$  pendant 6 heures ensuite broyée.

L'organigramme de synthèse de  $NiAl_2O_4$  [3] est présenté ci-dessous:

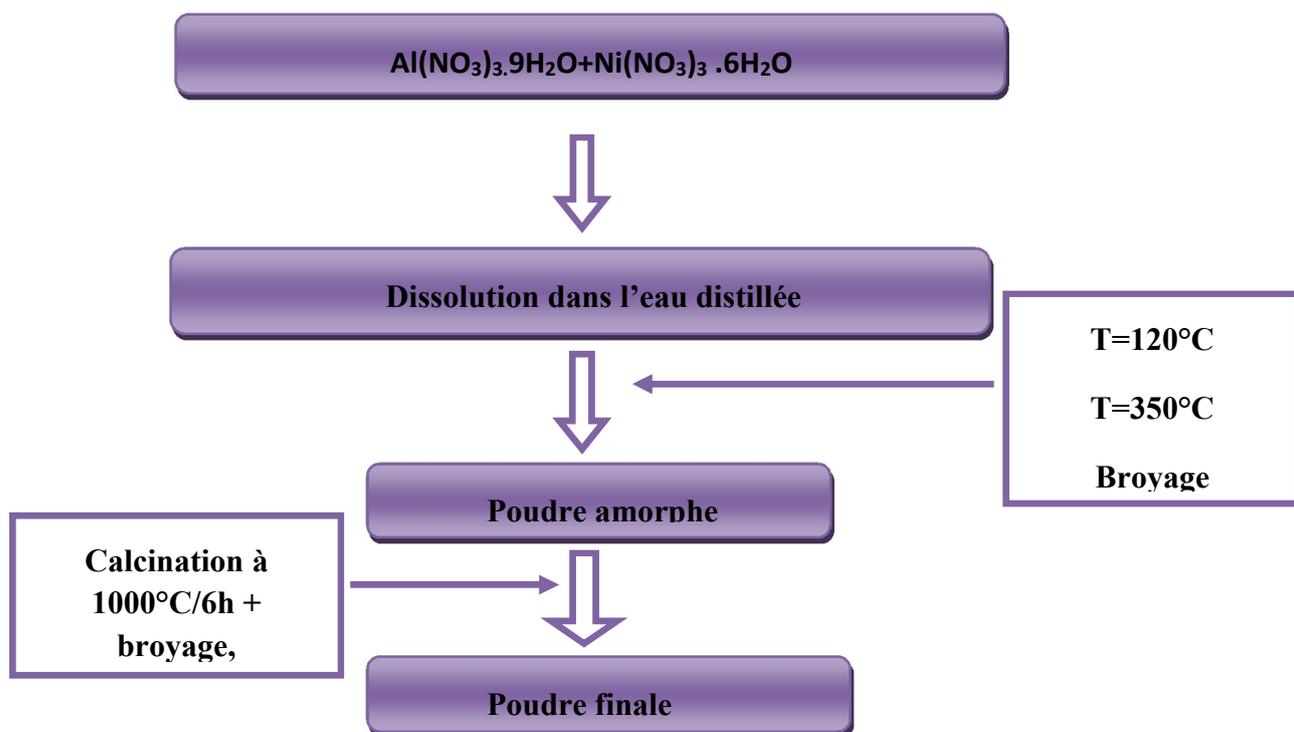


Figure III.4 : Organigramme de synthèse du spinelle  $NiAl_2O_4$  par voie nitrate.

### III.3 Préparation des pastilles

L'étude de certaines propriétés physiques des oxydes élaborés exige l'emploi des pastilles dures. Pour cela, l'oxyde est broyé ( $m \sim 600$  mg) est comprimé sous une pression de 3kbarsous forme de pastille ( $\varnothing = 12$  mm, épaisseur  $\sim 1$  cm). Dans le but d'augmenter sa compacité qui doit être supérieure à 75% et d'améliorer les propriétés mécaniques [4], les pastilles sont frittées à différentes températures qui sont représentées dans le tableau suivant:

*Tableau III.1: Température de frittage des oxydes utilisés.*

Oxyde	Température de frittage (°C)
$NiCr_2O_4$	1000 [5]
$NiAl_2O_4$	1000 [6]

Le rapport de la masse volumique expérimentale et la masse volumique théorique est taux de compacité  $c$  en %, qui est une caractéristique importante du frittage, ce dernier est calculé par la relation suivante [7] :

$$C = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{th}} \times 100 = \frac{mNV_m}{V_M^{thé}} \times 100 \quad (III-1)$$

Où :

$m$  : masse de l'échantillon (g) ;

$V$  : volume de la pastille ( $cm^3$ ) ;

$M$  : masse molaire du produit (g/mole) ;

$N$  :  $6.023 \times 10^{23}$  molécules/mole ;

$V_m$  : volume de la maille ( $cm^3$ ) ;

Le retrait ( $\sim 15\%$ ) est donné par le rapport entre le volume final et le volume initial après le frittage :

$$\frac{V_i - V_f}{V_i} \times 100 \quad (III-2)$$

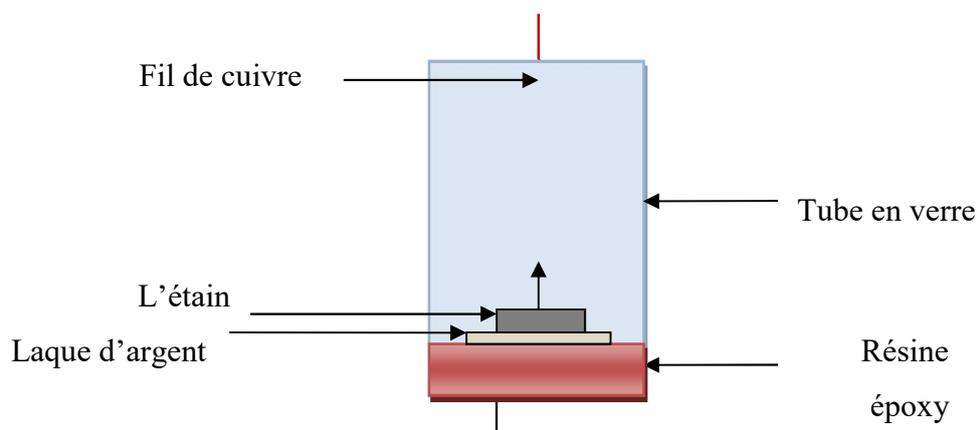
### III.4 Préparation des électrodes de travail

Les propriétés de transport sont étudiées pour les caractérisations électrochimiques et photo électrochimique, qui nécessite l'emploi de pastilles frittées dans les mêmes conditions de synthèse.

Les pastilles possèdent une compacité de l'ordre de 70-80% montrant une bonne tenue mécanique.

La laque d'argent est utilisée afin de minimiser la résistance de contact. Le contact électrique sur les pastilles est réalisé à l'aide d'un fil en cuivre soudé au moyen de l'étain sur la surface de la pastille peinte.

Pour la partie électrochimique, l'ensemble est isolé par la résine époxy dans un tube en verre de telle sorte que seule une face d'environ  $1 \text{ cm}^2$  soit en contact avec l'électrolyte (voir figure III.5).



*Figure III.5 : Mode de transport d'électrons à travers l'électrode SC [4].*

### III.5 Techniques de caractérisations utilisées

#### III.5.1 Analyses radio cristallographiques

Afin de caractériser les deux échantillons :  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , nous avons adopté le principe d'un diffractomètre (Philips PW 1710), avec une source de rayons X fixé et un détecteur en mouvement de rotation et qui tourne avec un angle de  $2\theta$  alors que le porte échantillon tourne avec un angle  $\theta$ . Cette analyse a été effectuée en utilisant un rayonnement  $K_\alpha$  d'une anticathode de cuivre ( $\lambda = 1.5406 \text{ nm}$ ). Ceux-ci pour identifier les phases formées, et indexer les pics et de calculer les paramètres de maille en les comparant à ceux des fiches ASTM tirées du logiciel PCDWIN.

L'analyse par la diffraction X nous a permis de contrôler la pureté des oxydes synthétisés et de confirmer que les atomes des produits cristallisés sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques. La relation empirique de Debye-Scherrer II-2 (voir chapitre II) estime la taille des cristallites (D).

La Surface spécifique est déduite à partir de la relation [8] :

$$S = \frac{6}{\rho_{\text{exp}} \times D} \quad (\text{III-4})$$

Où  $\rho_{\text{exp}}$  est la masse volumique expérimentale.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.2.

#### III.5.2 Analyse par spectroscopie infra rouge :

Le spectre IR a été réalisé à l'aide d'un spectromètre (IR Shimadzu Fourier Transforme infrared), sur une gamme de  $400$  à  $4500 \text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$  et 40 scans. L'échantillon a été conditionné sous forme de dispersion ( $1 \text{ tonne/cm}^2$ ) dans une pastille de KBr (3/100 en poids).

### III.6 Mesures physiques

- **Détermination de la bande interdite ( $E_g$ )**

Nous avons utilisé la réflectance diffuse pour la détermination du gap à l'aide d'un spectrophotomètre (Specord 200 Plus) pour les oxydes  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , qui fonctionne dans la gamme (190-1100 nm), il est équipé d'une sphère d'intégration et PTFE qui est utilisé comme référence.

Cette mesure permet d'obtenir la variation de la réflectance (%R) en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) dans le domaine (200-2000 nm) pour les deux matériaux qui sont (noirs).

La bande interdite ( $E_g$ ) de chaque oxyde ainsi que la nature de la transition optique sont déduites à partir du tracé de la courbe  $(\alpha h\nu)^n$  en fonction de l'énergie du photon incident ( $h\nu$ ) : la valeur de  $n=2$  correspond à la transition directe et la valeur  $n=1/2$  correspond à la transition indirecte.

### III.7 Résultats et discussion

#### III.7.1 Analyse par diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction X (DRX) (Figures III.6 et III.7) montrent que les échantillons synthétisés sont monophasés. Le spinelle  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  cristallise dans une symétrie cubique avec les paramètres de maille :  $a = b = c = 8,3147 \text{ \AA}$  qui sont en accord avec la fiche JCPDS N° 004-0763 (voir Annexe). Le spinelle  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  obtenu après calcination à 1000 °C, se cristallise dans une symétrie cubique avec les paramètres de maille :  $a = b = c = 8,0491 \text{ \AA}$  révèle l'existence d'une phase pure et homogène en accord avec la fiche JCPDS N° 010-0339 (voir Annexe).

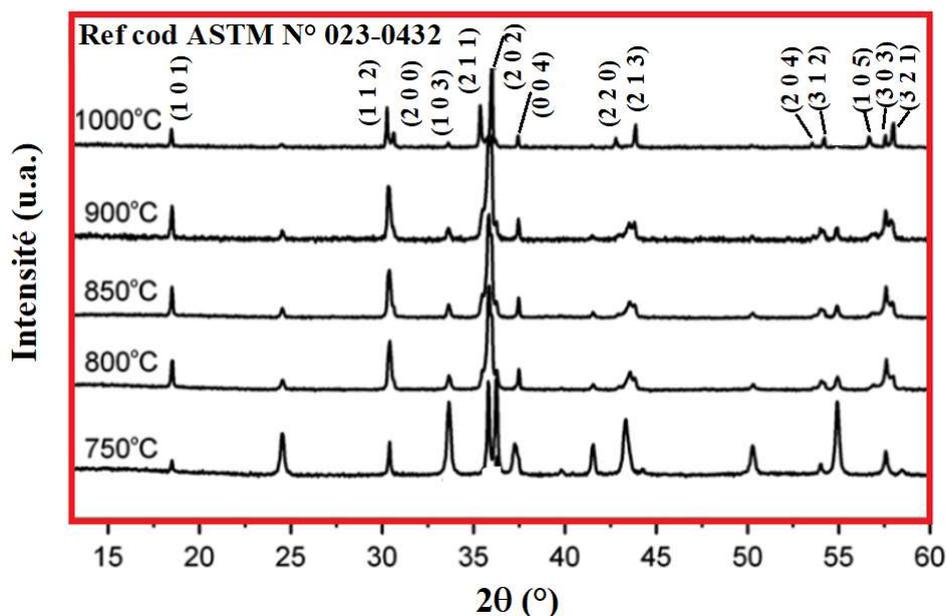


Figure III.6 : Spectre DRX de NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthétisé par voie nitrate.

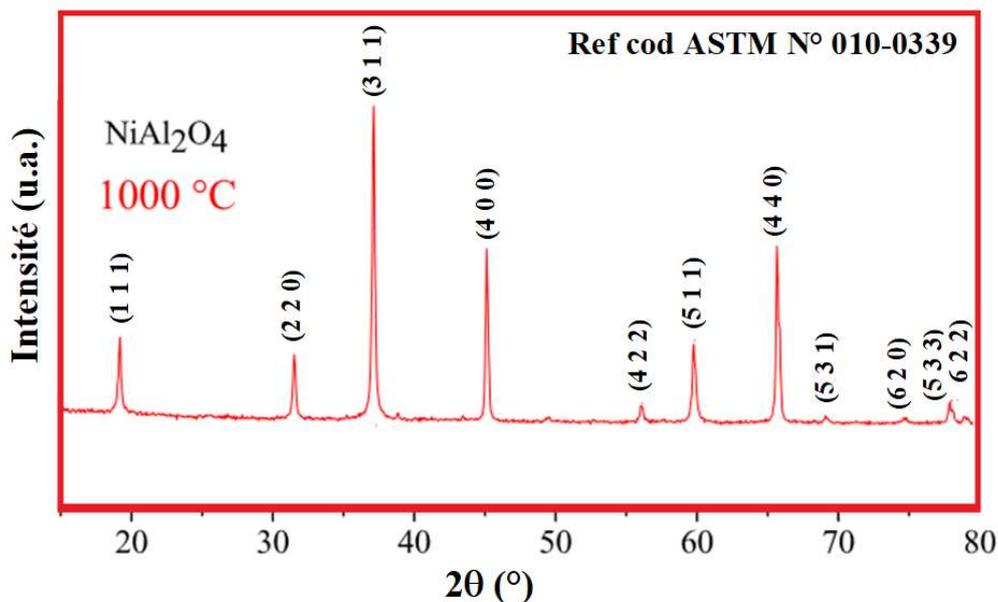


Figure III.7: Spectre DRX de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthétisé par voie nitrate.

Les tailles des cristallites ( $D = 51$  nm et  $D = 43,1$  nm) pour NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> respectivement élaborés à 1000 °C sont estimées à partir de la largeur du pic ( $\beta$ ) le plus intense du spectre DRX en utilisant la formule de Debye Scherrer  $\{D = 0,94 \lambda / (\beta \cos \theta)\}$  (voir chapitre II, relation II-2) . En supposant des particules sphériques et non poreuses, la surface spécifique ( $S_{SpNiCr_2O_4} = 20,4$  m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>,  $S_{SpNiAl_2O_4} = 34,05$  m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) est définie par la relation (III-4) citée avant.

## CHAPITRE III : Techniques Expérimentales

---

Sachant que les valeurs des masses volumiques expérimentales prises sont respectivement :  $\rho_{\text{NiCr}_2\text{O}_4} = 5,752 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{\text{NiAl}_2\text{O}_4} = 4,98 \text{ g/cm}^3$ .

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.2

**Tableau III.2:** Tailles des cristallites et surfaces spécifiques pour  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$

	Tailles des cristallites D (nm)	Surface spécifique S ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
<b>NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	51.4 nm	20.4 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
<b>NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	43.8 nm	30.05 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$

### III.7.2 Spectroscopie infrarouge

Dans le but de confirmer la phase des deux matériaux ;  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , nous avons effectué l'analyse infra rouge pour les deux produits, comme illustrent les figures III.8 et III.9.

A partir des spectres IR, on constate que les pics centrés à 605 et 508  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux bandes de vibrations  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et Ni-O dans le matériau  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  et les pics centrés à 588 et 608  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et Ni-O dans  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , qui sont respectivement en accord avec la littérature [9].

La bande d'absorption localisée à 3500  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la fonction OH, attribuée aux molécules d'eau adsorbées.

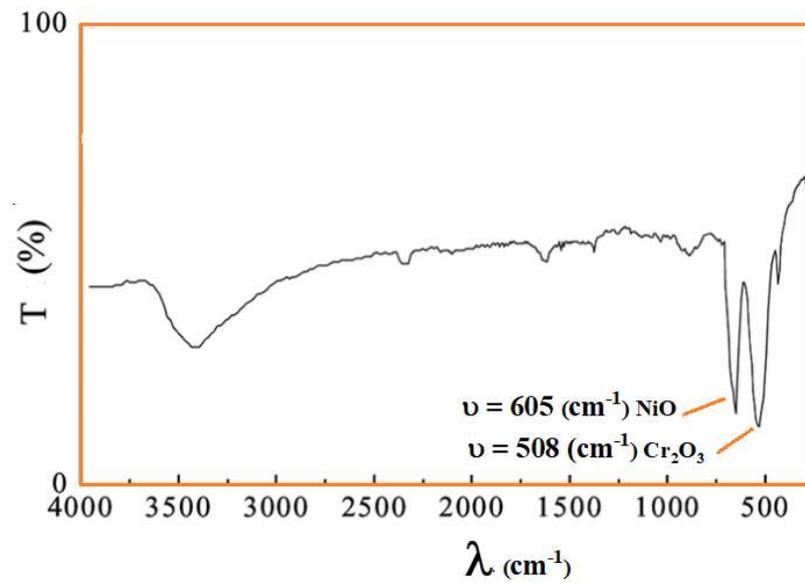


Figure III.8: Spectre infrarouge de  $NiCr_2O_4$  élaboré à  $850^\circ C$ .

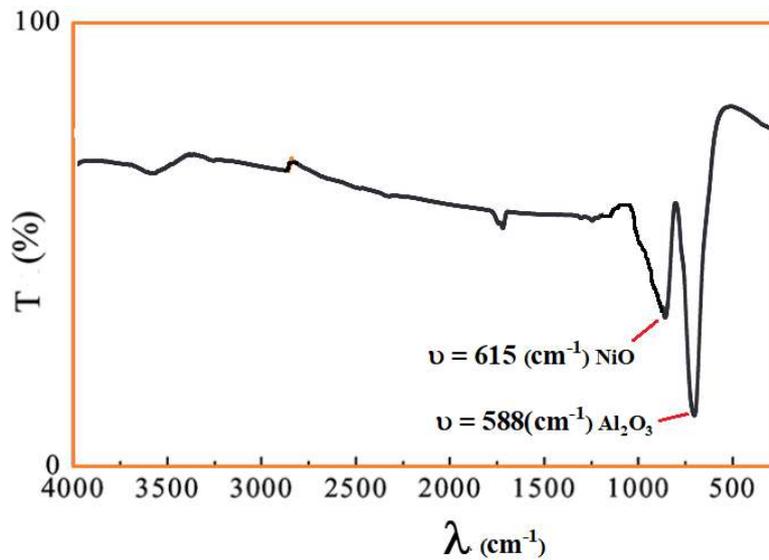


Figure III.9: Spectre infrarouge de  $NiAl_2O_4$  élaboré à  $1000^\circ C$ .

### III.7.3 Mesure de la conductivité électrique

Les conductivités électriques,  $\sigma$ , ont été mesurées au moyen du dispositif décrit précédemment en utilisant la formule suivante :

$$\sigma = \sigma_o \exp(-E_a / RT) \quad (III-6)$$

avec :

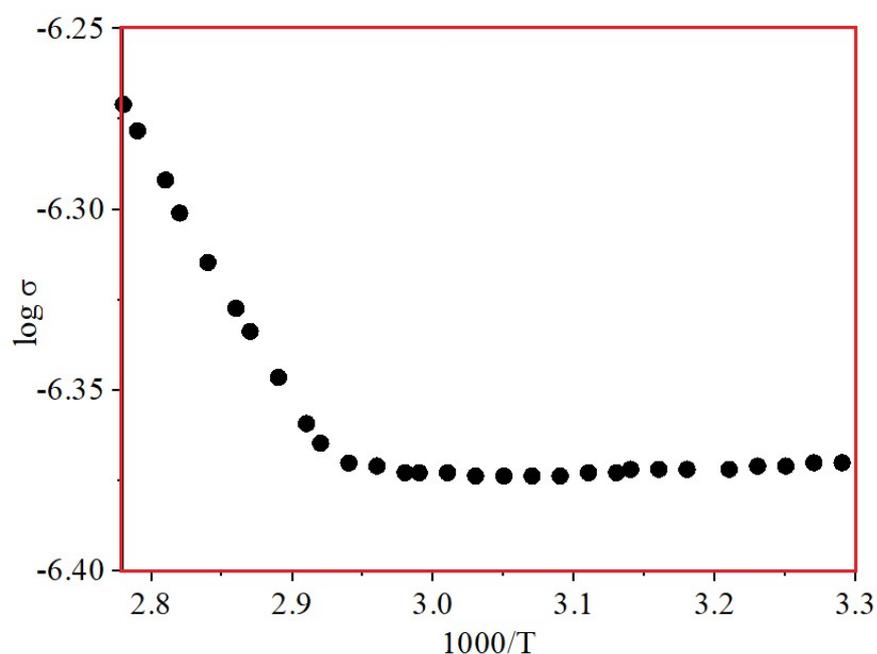
$\sigma$  : la conductivité électrique du matériau ;

$E_a$  : L'énergie nécessaire pour le saut d'électrons par polarons entre sites octaédriques à arrêtes communes;

$R$  : la constante du gaz parfait ;

$T$  : la température en K.

Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure (III.10), à partir de cette figure, on constate que la variation thermique de la conductivité,  $\sigma$ , révèle un comportement du semiconducteur pour  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , car son évolution obéit à une loi de type Arrhenius [10] avec une énergie d'activation  $E_a = 0,28$  eV.



*Figure III.10: Variation de la conductivité électrique en fonction de 1000/T.*

Par conséquent l'augmentation de la conductivité,  $\sigma$ , avec la température ne peut être attribuée qu'à l'augmentation de la mobilité des électrons qui sont thermiquement activés.

### III.7.4 Détermination des propriétés optiques

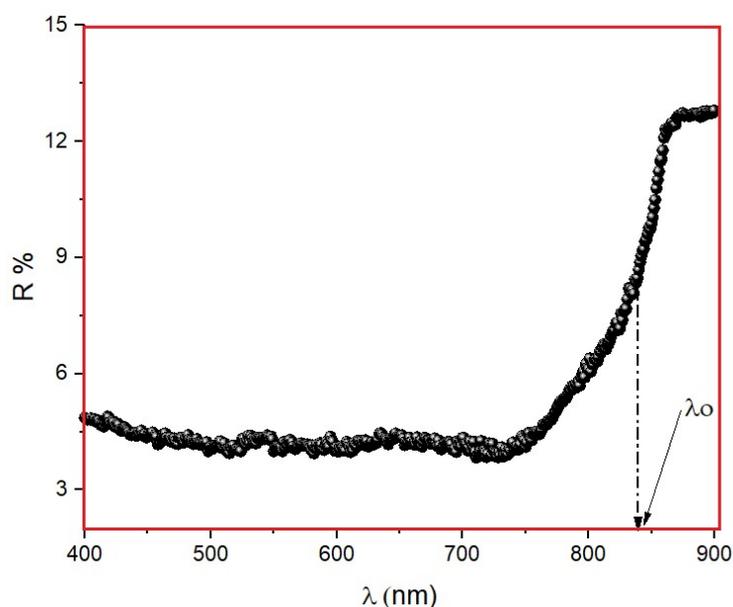
Les spectres de réflectance diffuse, RD, des matériaux  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  sont illustrés sur les figures (III.11 et III.12), et qui sont enregistrés dans le domaine (300-1200 nm).

### CHAPITRE III : Techniques Expérimentales

Les courbes dérivées des spectres, RD, permettent de déterminer la largeur de la bande interdite ( $E_g$ ) qui correspond au point d'inflexion ( $\lambda_o$ ), voir chapitre II, relation (II- 4).

Cependant pour connaître le type de transition, on utilise la relation de Pankov [11]. La variation du coefficient d'absorption,  $\alpha$ , optique en fonction de l'énergie des photons incidents ( $h\nu$ ) s'exprime par la relation I-8 (voir chapitre I)

Le gap est déterminé par l'intersection de la partie linéaire de  $(\alpha h\nu)^n$  avec l'axe  $h\nu$  (voir figures III.11 et III.12). Le gap  $E_g$  (1.45 eV) est déterminée en extrapolant la partie linéaire de  $(\alpha h\nu)^2$  à  $h\nu=0$ , En raison de la couleur noire de l'oxyde  $NiCr_2O_4$ , cette valeur peut raisonnablement être considérée comme l'écart  $E_g$ , on peut dire que nous avons une transition directe grâce à cette valeur de  $E_g$  qu'elle est plus proche de celle estimée à partir du spectre de la réflectance (Figure III.11) calculer par la relation (III-9). De même pour  $NiAl_2O_4$  et pour  $n= 2$  (Figure III-13) nous avons trouvé un gap  $E_g$  (2.15 eV) qui confirme celle trouvé par réflectance diffuse pour ce produit (Figure III-12).



**Figure III.11:** Variation de la réflectance diffuse en fonction de  $\lambda$  pour  $NiCr_2O_4$ .

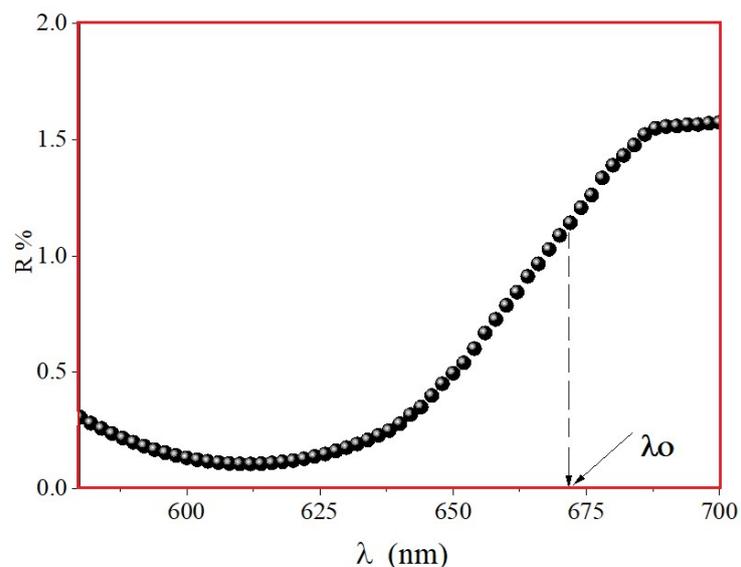


Figure III.12: Variation de la réflectance diffuse de  $NiAl_2O_4$ .

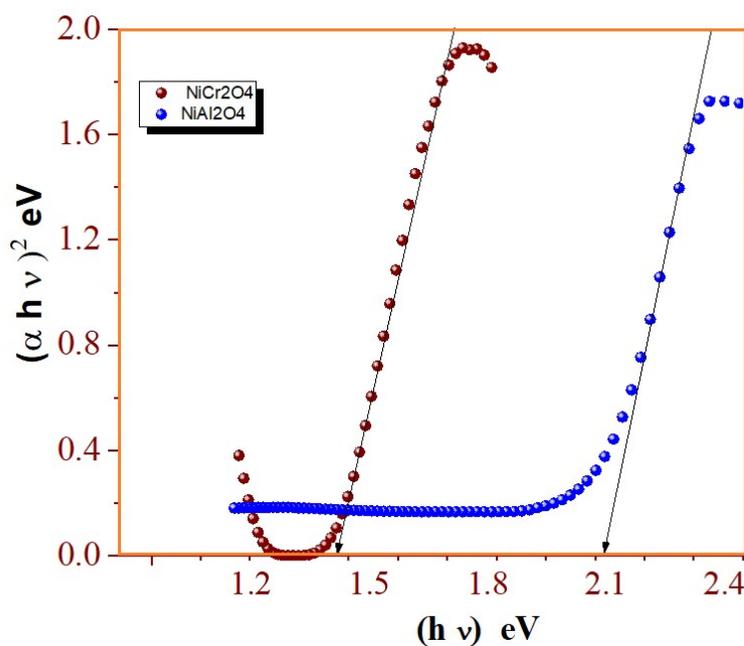


Figure III.13: Transition optique directe de  $NiAl_2O_4$  et  $NiCr_2O_4$  ( $n=2$ ).

A partir de la figure (III.13), qui illustre les transitions directes pour nos composés  $NiAl_2O_4$  et  $NiCr_2O_4$ , on peut conclure que l'énergie du gap du matériau  $NiCr_2O_4$  prouvée par sa coloration marron lors de la transition électronique, selon la relation (II.4) dans le chapitre II, avec  $\lambda = 821,2$  nm, qui est un domaine proche du visible. Concernant le matériau  $NiAl_2O_4$ , avec  $\lambda = 590,5$  nm dans le domaine visible.

# **Conclusion générale**

# Conclusion générale

---

Le travail présenté dans ce mémoire a porté sur l'élaboration et la caractérisation des propriétés physiques de matériaux type spinelle à base de nickel:  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  synthétisé par deux voies : voie nitrate et auto-combustion et  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  synthétisé par voie nitrate, afin de bien comprendre certaines de leurs propriétés.

Concernant le matériau  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , on l'a synthétisé par deux techniques : voie nitrate et auto combustion. Pour la voie sol-gel, les nitrates de nickel et du Chrome sont dissous dans l'eau avec les quantités adéquates. Ensuite, on a mélangé les deux solutions sous agitation magnétique et sous une température à  $120^\circ\text{C}$ , et puis on a augmenté sa température jusqu'à  $350^\circ$  pour éliminer la majorité du solvant et des nitrates. Le mélange sera séché sous une température située entre de  $300^\circ\text{C}$  et  $350^\circ\text{C}$ . A la fin, la calcination a été faite à  $1000^\circ\text{C}$ .

Pour le matériau  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  synthétisé par la technique auto-combustion, les nitrates de nickel et du Chrome ont été dissous dans l'eau avec les quantités adéquates. Ensuite, on a mélangé les deux solutions précédentes sous l'agitation magnétique et sous une température à  $120^\circ\text{C}$ , puis on a ajouté un agent complexant organique sous agitation continue pendant une heure, suivi par l'augmentation de sa température à  $350^\circ\text{C}$  jusqu'à obtenir l'agglomération désirée. Après avoir bien broyer le produit, la calcination a été faite en deux étapes à  $750^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$ .

Le matériau  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  a été synthétisé par la voie nitrate, les nitrates d'aluminium et de nickel ont été dissous dans l'eau avec les quantités adéquates. Ensuite, on a laissé le mélange sous agitation vigoureuse et à une température de  $120^\circ\text{C}$  pendant une heure à  $350^\circ\text{C}$  pour éliminer la majorité du solvant et les nitrates. Puis, la poudre obtenue a été broyée et traitée à hautes températures dans un four électrique de  $1000^\circ\text{C}$  pendant six heures ensuite broyée.

Afin d'étudier les propriétés structurale, optique et électrique des matériaux synthétisés, on a utilisé l'ensemble de techniques d'analyse suivant : la diffraction des rayons X, la spectroscopie infra-rouge (IF) et spectroscopie par réflectance UV-visible. Les principaux résultats ont été formulés comme suit

## Conclusion générale

---

- Les résultats de la diffraction des rayons X ont été prouvés la formation du spinelle  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  qui cristallise dans une symétrie cubique avec le paramètre de maille,  $a = 8,32\text{\AA}$
- Pour le spinelle  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , tous les pics sont indexés dans une symétrie cubique, avec les paramètres de maille  $a = 8,048\text{ \AA}$ . L'oxyde cristallise dans la structure spinelle.
- L'analyse infrarouge a montré que les pics centrés à  $508, 605\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux bandes de vibrations Ni-O et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pour le cas du composé  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  et à  $615$  et  $588$  correspondent aux bandes de vibrations Ni-O et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour le cas du composé  $\text{NiAl}_2\text{O}_3$  confirment les caractères métallique de nos produits.
- Les spectres de la réflectance diffuse pour les composés  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  sont enregistrés dans le domaine (300-1200 nm). Les courbes dérivées permettent de déterminer la largeur de la bande interdite ( $E_g$ ) qui correspond au point d'inflexion ( $\lambda_0$ ). Le gap  $E_g$  (1.45 eV) est déterminée en extrapolant la partie linéaire de  $(\alpha h\nu)^2$  à  $h\nu=0$  pour l'oxyde  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . De même pour  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , pour  $n= 2$ , la valeur de  $E_g = 2.15\text{ eV}$  est confirmé à partir de celle trouvée par réflectance diffuse pour le même produit.

# Annexe

---

## INDEXATION DES DIAGRAMMES DE POUDRE

### - Principes des méthodes utilisées

L'indexation consiste à retrouver le réseau réciproque à partir de la position des pics, donc à partir de la liste de  $d^*hkl$ . Les paramètres de maille sont calculés à partir du spectre de diffraction X (DRX) (Fig. III-1 et III-2) des spinelles  $NiCr_2O_4$  et  $NiAl_2O_4$  cristallisent dans une symétrie cubique par la résolution de l'équation distance inter-réticulaire :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Où h, k, et l sont les indices de Miller. Les paramètres de maille calculés pour les deux produits sont confort avec leurs fiches ASTM suivantes :

### **Name and formula**

Reference code:	00-010-0339
Compound name:	Nickel Aluminum Oxide
PDF index name:	Nickel Aluminum Oxide
Empirical formula:	$Al_2NiO_4$
Chemical formula:	$NiAl_2O_4$

### **Crystallographic parameters**

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fd3m
Space group number:	227
a (Å):	8.0480
b (Å):	8.0480
c (Å):	8.0480
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Calculated density (g/cm <sup>3</sup> ):	4.50
Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	521.27
Z:	8.00
RIR:	1.60

## **Subfiles and quality**

Subfiles: Common Phase  
Corrosion  
Educational pattern  
Inorganic  
NBS pattern  
Quality: Star (S)

## **Comments**

Color: Blue  
Creation Date: 01/01/1970  
Modification Date: 01/01/1970  
Color: Blue  
Optical Data: B=1.825  
Sample Preparation: Sample prepared at NBS, Gaithersburg, MD, USA, by heating coprecipitated hydroxides at 1300 C  
Analysis: Spectroscopic analysis showed <1.0% Na; <0.1% Co, Si; <0.01% Cr, Fe, Mg; <0.001% Ca, Mn  
Temperature of Data Collection: Pattern taken at 25 C.

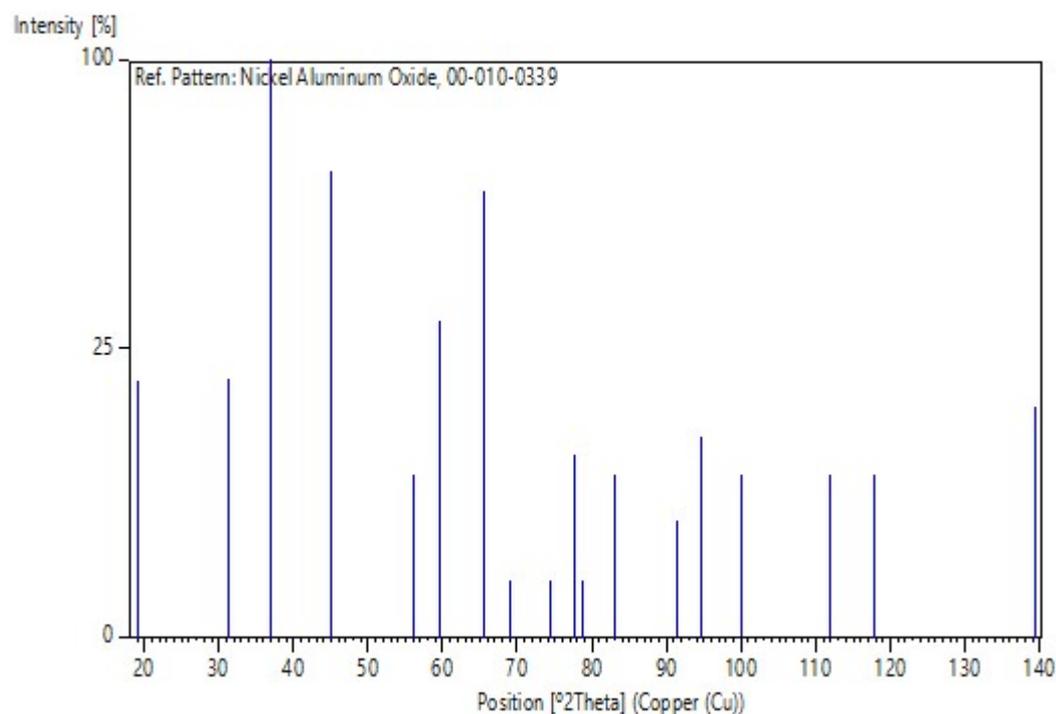
## **References**

Primary reference: *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 9, 42, (1960)*

## **Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	1	4.65000	19.071	20.0
2	2	2	0	2.84600	31.407	20.0
3	3	1	1	2.42700	37.010	100.0
4	4	0	0	2.01300	44.997	65.0
5	4	2	2	1.64150	55.973	8.0
6	5	1	1	1.54850	59.663	30.0
7	4	4	0	1.42320	65.537	60.0
8	5	3	1	1.36010	68.993	1.0
9	6	2	0	1.27390	74.411	1.0
10	5	3	3	1.22740	77.745	10.0
11	6	2	2	1.21340	78.814	1.0
12	4	4	4	1.16130	83.105	8.0
13	6	4	2	1.07530	91.509	4.0
14	7	3	1	1.04760	94.665	12.0
15	8	0	0	1.00610	99.926	8.0
16	7	5	1	0.92910	112.009	8.0
17	8	4	0	0.89980	117.758	8.0
18	8	4	4	0.82140	139.367	16.0

## **Stick Pattern**



### **Name and formula**

Reference code:	00-004-0763
Mineral name:	Nichromite, syn [NR]
Compound name:	Nickel Chromium Oxide
PDF index name:	Nickel Chromium Oxide
Empirical formula:	Cr <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub>
Chemical formula:	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

### **Crystallographic parameters**

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fd3m
Space group number:	227
a (Å):	8.3200
b (Å):	8.3200
c (Å):	8.3200
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	575.93
Z:	8.00
RIR:	-

**Status, subfiles and quality**

Status: Marked as deleted by ICDD  
Subfiles: Inorganic  
Mineral  
Quality: Blank (B)

**Comments**

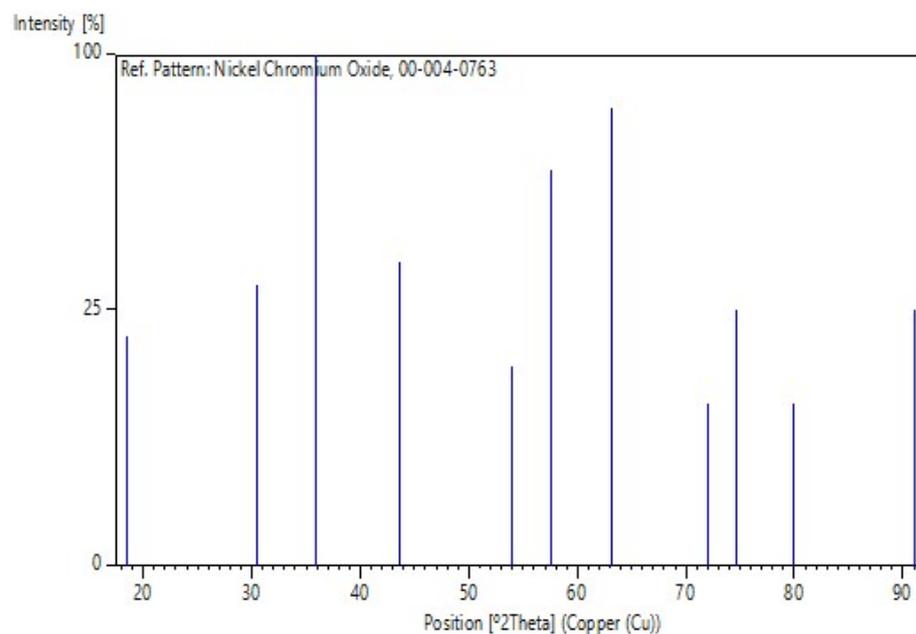
Creation Date: 01/01/1970  
Modification Date: 01/01/1970  
Deleted Or Rejected By: Deleted by 23-1271.

**References**

Primary reference: Trans. Mining and Metallurg. Eng., *Trans. Inst. Mining Metall.*, **180**, 534, (1949)

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	4.79000	18.508	20.0
2	2	2	0	2.93000	30.485	30.0
3	3	1	1	2.50000	35.892	100.0
4	4	0	0	2.07000	43.694	35.0
5	4	2	2	1.70000	53.888	15.0
6	5	1	1	1.60000	57.559	60.0
7	4	4	0	1.47000	63.204	80.0
8	6	2	0	1.31000	72.033	10.0
9	5	3	3	1.27000	74.679	25.0
10	4	4	4	1.20000	79.870	10.0
11	7	3	1	1.08000	90.998	25.0

**Stick Pattern**

# Références Bibliographiques

# Références bibliographiques

---

## Introduction générale

1. Cournot, J. (1927). Les alliages de Nickel non-sidérurgiques. *Revue de Métallurgie*, 24(12), 740-763.
2. Betteridge, W., & Franklin, A. W. (1956). Les progrès des alliages à base de nickel-chrome en service à haute température. *Revue de métallurgie*, 53(4), 271-284.
3. Cotrait, M., Gaultier, J., Polycarpe, C., Giroud, A. M., & Mueller-Westerhoff, U. T. (1983). Structure d'un complexe de métal de transition smectique: le bis  $\{[(\text{octyl-4 phényl})\text{-1 éthylènedithiolato-1, 2}](2\text{-})\text{-S, S}'\}$  nickel,  $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{NiS}_4$ . *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 39(7), 833-835.
4. Buchan, J. (1968). Influence de sollicitations cycliques sur les caractéristiques de rupture d'un alliage de nickel résistant à chaud. *Revue de Métallurgie*, 65(12), 885-889.
5. Bouffier, L. (2013). Modélisation de la fissuration à chaud lors du soudage de l'alliage base nickel IN600 (Doctoral dissertation, Université de Grenoble).
6. Peter, W., & Müller, H. (1963). Influence d'une déformation à froid et à chaud sur les propriétés des alliages à base de nickel résistant à haute température. *Revue de Métallurgie*, 60(4), 383-391.

## Chapitre I

1. Aubertin, Vincent et DELAGE, Fabien. Les lasers à semi-conducteur. *Photoniques*, 2011, no 51, p. 45-47.
2. Kittel, C., (1998). *Physique de l'état solide*, édition Dunod, Paris .
3. Mercier, J.P, Zambelli, G, Kurz, W. (1999) *Introduction à la science des matériaux*, 3<sup>o</sup> édition.
4. Berhail, Y. (2019). Etude par DFT des propriétés structurales, électroniques et élastiques de l'oxyde  $\text{HoMnO}_3$ . (mémoire de Master. Université Med Khider Biskra).
5. Martel, G. (2003). documentation I.D.I.L, l'Université de Rouen.
6. Sapoval, B., Hermann, C. (1990). *Copyright*, Paris, 117-1131.

## Références bibliographiques

---

7. Bonnelle, C., Blaise, G., Le Gressus, C., &Tréheux, D. (2010). Les isolants. Lavoisier, Paris.
8. Heines, A., Karpovski, M., Pilosof, M., Witcomb, M., & Rosenbaum, R. (1998). Conductivity of weakly insulating amorphous nickel–silicon films below the metal–insulator transition. *physica status solidi (b)*, 205(1), 237-240.
9. Derafa, A., Bouabellou, A. R., &Mangelinck, D. (2010). Contribution à l'étude du contact entre métal de transition et silicium: influence de l'état de surface, de l'orientation et de la barrière de diffusion (Doctoral dissertation).
10. Lévy, F. (1995). Physique et technologie des semiconducteurs (Vol. 18). PPUR presses polytechniques.
11. Nishikawa, S. (1915). Structure of some crystals of spinel group. *Proceedings of the Tokyo Mathematico-Physical Society. 2nd Series*, 8(7), 199-209\_1.
12. Casalot, A., Claverie, J., &Hagenmuller, P. (1973). Etude De La Conductivite Electrique Des Ferrites Oxyfluores A Structure Spinnelle. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 34(2), 347-354.
13. Alloul, H. (2007). Physique des électrons dans les solides: Structure de bandes, supraconductivité et magnétisme. I (Vol. 1). Editions Ecole Polytechnique.
14. Rafiq, M. A., Javed, A., Rasul, M. N., Nadeem, M., Iqbal, F., & Hussain, A. (2021). Structural, electronic, magnetic and optical properties of  $AB_2O_4$  (A= Ge, Co and B= Ga, Co) spinel oxides. *Materials Chemistry and Physics*, 257, 123794.
15. GHAMES, A. (2018). Synthèse, caractérisation et étude électrochimique d'une base de schiff 4, 4'-bis (acétylacétone) diphenyléthanediimine et ses complexes de Cu (II), Co (II), Cd (II) et Ni (II) (Doctoral dissertation). Université de Setif
16. BENZERFA, F. Z., & GUENFOUD, M. (2019). Etude AB\_initio des matériaux CdTe et ZnTe en vue d'application photovoltaïque (Doctoral dissertation, Université Ahmed Draia-ADRAR).
17. Beloufa, N., MEBARKI, D., CHERCHEB, Y., *et al.* First Principles Study Of Structural and Electronic, Properties of pur and fluorin-doped ZNO Etude de premier principe des propriétés structuraes et electriques du ZNO pur et dopé par le fuor.
18. Khawla, H. A. L. L. A. B. (2021). Matériaux pour l'optoélectronique: Propriétés et application (Doctoral dissertation, université de M'SILA).

## Références bibliographiques

---

19. Hajlaoui, C. (2014). Etude des propriétés structurales et électroniques des nanofils semiconducteurs III-V (Doctoral dissertation, INSA de Rennes).
20. Cardona, M. (1961). Fundamental Reflectivity Spectrum of Semiconductors with Zinc-Blende Structure. *Journal of Applied Physics*, 32(10), 2151-2155.
21. Katsura, T., & Tange, Y. (2019). A simple derivation of the Birch–Murnaghan equations of state (EOSs) and comparison with EOSs derived from other definitions of finite strain. *Minerals*, 9(12), 745.
22. Sébenne, C. (1963). Propriétés optiques des semiconducteurs dégénérés. *Journal de Physique*, 24(3), 216-220.
23. Tolbert, S. H., Herhold, A. B., Johnson, C. S., & Alivisatos, A. P. (1994). Comparison of quantum confinement effects on the electronic absorption spectra of direct and indirect gap semiconductor nanocrystals. *Physical review letters*, 73(24), 3266.
24. Lightner, G. E. (1966). A Null-Balance Vidicon Spectrophotometer. *Applied optics*, 5(3), 439-455.
25. Tolbert, S. H., Herhold, A. B., Johnson, C. S., & Alivisatos, A. P. (1994). Comparison of quantum confinement effects on the electronic absorption spectra of direct and indirect gap semiconductor nanocrystals. *Physical review letters*, 73(24), 3266.
26. Herrmann, J. M. (1976). Conductivité électrique et défauts de structure des oxydes semiconducteurs de type n-I.—Relation générale entre la conductivité électrique et la pression d’oxygène pour différents types de défauts. *Journal de Chimie Physique*, 73, 474-478.
27. Poincaré, H. (1906). *Sur la dynamique de l'électron* (pp. 129-176). *Circolo Matematico di Palermo*.
28. Beaudoin, Alexandre. Etude de la dynamique des porteurs dans des nanofils de silicium par spectroscopie térahertz. Université de Sherbrooke, (2013).
29. Lemieux, A., & Bose, A. K. (1969). Construction de potentiels pour lesquels l'équation de Schrödinger est soluble. In *Annales de l'IHP Physique théorique* (Vol. 10, No. 3, pp. 259-270).
30. Essick, J. M., & Mather, R. T. (1993). Characterization of a bulk semiconductor's band gap via a near-absorption edge optical transmission experiment. *American journal of physics*, 61(7), 646-649.

## Références bibliographiques

---

31. Lévy, F. (1995). *Physique et technologie des semiconducteurs* (Vol. 18). PPUR presses polytechniques.

### Chapitre II

1. Dufresne, S. (2011). Synthèse de nouveaux matériaux conducteurs comportant des unités aromatiques conjuguées et analyse de leurs propriétés physico-chimiques.
2. Boschloo, G., & Hagfeldt, A. (2001). Spectroelectrochemistry of nanostructured NiO. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(15), 3039-3044.
3. Mahroug, A. (2015). Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating. Application à la photodétection et au photocourant. Thèse de Doctorat. Université Mentouri-Constantine.
4. Bae, D. S., Han, K. S., & Choi, S. H. (1998). Preparation and thermal stability of doped TiO<sub>2</sub> composite membranes by the sol-gel process. *Solid State Ionics*, 109(3-4), 239-245.
5. Orel, Z. C., & Mušević, I. (1999). Characterization of vanadium oxide and new v/cr oxide films prepared by sol-gel process. *Nanostructured materials*, 12(1-4), 399-404.
6. Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (2013). *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press.
7. Lalanne, C. (2005). Synthèse et mise en forme de nouveaux matériaux de cathode pour piles ITSOFC: réalisation et tests de cellules (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I).
8. Zhang, Y., Andersson, S., & Muhammed, M. (1995). Nanophase catalytic oxides: I. Synthesis of doped cerium oxides as oxygen storage promoters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 6(4), 325-337.
9. Lü, W. (2002). Synthesis of nanosized BaSnO<sub>3</sub> powders.
10. Bourja, L., Bakiz, B., Benlhachemi, A., Ezahri, M., Villain, S., & Gavarrì, J. R. (2010). Synthesis and characterization of nanosized Ce<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> solid solutions for catalytic applications. *Journal of Taibah University for Science*, 4(1), 1-8.

## Références bibliographiques

---

11. Bae, D. S., Han, K. S., & Choi, S. H. (1998). Preparation and thermal stability of doped TiO<sub>2</sub> composite membranes by the sol–gel process. *Solid State Ionics*, 109(3-4), 239-245.
12. Yahi, N. (2019). Preparation et caractérisation des catalyseurs a base de nickel-reactivite catalytique en reformage sec du methane (Doctoral dissertation, Université Mouloud MAMMERRI).
13. Patil, K. C., Aruna, S. T., & Ekambaram, S. (1997). Combustion synthesis. *Current opinion in solid state and materials science*, 2(2), 158-165.
14. Fang, H., Hu, B., Wang, L., Lu, R., & Yang, C. (2008). Preparation of nanometer MgO by sol-gel auto-combustion. *Frontiers of Chemistry in China*, 3(2), 193-197.
15. Cannas, C., Musinu, A., Peddis, D., & Piccaluga, G. (2004). New synthesis of ferrite–silica nanocomposites by a sol–gel auto-combustion. *Journal of Nanoparticle Research*, 6(2), 223-232.
16. Taibi, M., Chakroune, N., Poul, L., Ammar, S., Jouini, N., Viau, G., & Fiévet, F. Elaboration et caractérisation de poudres ultra fines de métaux et d'oxydes par réduction ou hydrolyse dans les polyols.
17. Nassar, M. Y., Ahmed, I. S., & Samir, I. (2014). A novel synthetic route for magnesium aluminate (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles using sol–gel auto combustion method and their photocatalytic properties. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 131, 329-334.
18. Lalanne, C. (2005). Synthèse et mise en forme de nouveaux matériaux de cathode pour piles ITSOFC: réalisation et tests de cellules (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I).
19. Bekhti, W. (2015). Synthèse par voie hydrothermale et caractérisation des micro/nanostructures d'Oxyde de Zinc (Doctoral dissertation, Lyon 1).
20. Yang, R., Xing, C., Lv, C., Shi, L., & Tsubaki, N. (2010). Promotional effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> on Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>. *Applied Catalysis A: General*, 385(1-2), 92-100.
21. Calvino-Casilda, V., Martin-Aranda, R., Sobczak, I., & Ziolk, M. (2006). Modification of acid–base properties of alkali metals containing catalysts by the application of various supports. *Applied Catalysis A: General*, 303(1), 121-130.

## Références bibliographiques

---

22. Jiang, S. P. (2006). A review of wet impregnation—an alternative method for the fabrication of high performance and nano-structured electrodes of solid oxide fuel cells. *Materials Science & Engineering A*, 418(1-2), 199-210.
23. Le Page, J. F. (1978). *Catalyse de contact: conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels*. Editions Technip.
24. Desportes, S. (2005). *Imprégnation en voie sèche en lit fluidisé .Application à la synthèse de catalyseur supporté. ( PhD, Institut National Polytechnique de Toulouse) .*
25. Barthe, L. (2007). *Synthèse et dépôt de nanoparticules métalliques dans un support poreux par imprégnation en voie sèche dans un lit fluidisé: élaboration de catalyseurs supportés (Doctoral dissertation)*.
26. Lahlouhi,A., Lebbal, C ,. (2019). *Synthèse et caractérisation structurale de la solution solide  $(\text{Na}_{0.5}, \text{Bi}_{0.5})_x\text{Ba}_{0.9-x}\text{Mg}_{0.1}\text{TiO}_3$ .(Mémoire de master)*.
27. Smart, L,. Moore, E,. (1997). *Introduction à la chimie du solide*.Elsevier Masson .
28. Hammouche, A. (1989). *Contribution à l'étude de  $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_{(x)}\text{MnO}_3$  comme matériau d'électrode à oxygène à haute température (Doctoral dissertation, Grenoble INPG)*.
29. Sayed, L.Les Techniques d'analyse Partie TD (Fiches ASTM-JCPDS).
30. Eberharth,J.P.(1976) *Méthodes physiques d'études des minéraux et des matériaux solides*. Doin edit.
31. Cullity, B. D. (1956). *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing.
32. Bertaut, E. F. (1950). Raies de Debye–Scherrer et répartition des dimensions des domaines de Bragg dans les poudres polycristallines. *Acta Crystallographica*, 3(1), 14-18.
33. Tibermacine, W. (2019). *Etude structurale et propriétés des oxydes de structure spinelle  $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider de Biskra)*
34. Horak, J. (1970). Propriétés optiques du semiconducteurBiTeI. *Journal de Physique*, 31(1), 121-123.

## Références bibliographiques

---

35. Aoudia, K., Abdoune, C., & Benamara, M. (2020). Dépôt potentiostatique de films fins d'oxyde de cuivre ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) et étude de leurs propriétés photo-électrochimiques (Doctoral dissertation, université. A/Mira. Bejaia).
36. Pankove, J. I. (1971). Optical processes in semiconductors Prentice-Hall. New Jersey, 92.

### Chapitre III

1. Lenglet, M., d'Huysser, A., Arsène, J., Bonnelle, J. P., & Jorgensen, C. K. (1986). XANES, X-ray photo-electron and optical spectra of divalent nickel at the crystallographic transition in  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  and the  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  system: correlation with the Jahn-Teller effect. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 19(17), L363.
2. Ptak, M., Maczka, M., Gaęor, A., Pikul, A., Macalik, L., & Hanuza, J. (2013). Temperature-dependent XRD, IR, magnetic, SEM and TEM studies of Jahn-Teller distorted  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  powders. *Journal of Solid State Chemistry*, 201, 270-279.
3. Pettit, F. S., Randklev, E. H., & Felten, E. J. (1966). Formation of  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  by solid state reaction. *Journal of the American Ceramic Society*, 49(4), 199-203.
4. Douafer, S., Lahmar, H., Benamira, M., Messaadia, L., Mazouzi, D., & Trari, M. (2019). Chromate reduction on the novel hetero-system  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{SnO}_2$  catalyst under solar light irradiation. *Surfaces and Interfaces*, 17, 100372.
5. Enhessari, M., Salehabadi, A., Khanahmadzadeh, S., Arkat, K., & Nouri, J. (2017). Modified sol-gel processing of  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  nanoparticles; structural analysis and optical band gap. *High Temperature Materials and Processes*, 36(2), 121-125.
6. Okuno, C., Zhou, L., Guo, Y., Jia, L., Sakurai, M., & Kameyama, H. (2014). Effect of interfacial  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  layer and calcination temperature over anodic alumina supported Ni catalysts during steam reforming of methane. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 47(6), 623-629.
7. Lahmar, H., Rekhila, G., Trari, M., & Bessekhoud, Y. (2015). reduction on the novel heterosystem  $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{SnO}_2$  under solar light. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 34(3), 744-750.

## Références bibliographiques

---

8. Mbouga, N., &Goletti, M. (2012). Formulation d'insecticides en poudre par adsorption des huiles essentielles de *Xylopiiathiopica* et d'*Ocimumgratissimum* sur des argiles camerounaises modifiées (Doctoral dissertation, Montpellier, Ecole nationale supérieure de chimie).
9. Iaiche, S., &Djelloul, A. (2016). Etude des couches minces  $ZnAl_2O_4$ , corrélation élaboration-propriétés et application.
10. Tibermacine, W. (2019). Etude structurale et propriétés des oxydes de structure spinelle  $Ni_{1-x}FexAl_2O_4$  (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider de Biskra).
11. Pankov, V. M., Prokhin, V. L., Shkurkin, Y. G., Yakovlev, B. A., Glyanenko, A. S., Kotov, Y. D., &Kovalen, V. Y. (1996). X-ray semiconductor (CdTe) spectrometer for solar flare and preflare studies. *Radiophysics and quantum electronics*, 39(11), 1002-1005.

## ملخص

قمنا في البحث المنجز حاليا على تحضير وتوصيف مواد نصف ناقلة من نوع سبينل، ومن أجل هذا قمنا بتحضير المركبين  $NiCr_2O_4$  (بطريقتي النثرات والاحتراق الذاتي) و  $NiAl_2O_4$  (بالنثرات). نهدف من خلال هذا العمل دراسة الخصائص البلورية، الضوئية والكهربائية للمواد المحضرة، من أجل ذلك استخدمنا تقنيات تحليل مختلفة: انعراج الأشعة السينية DRX، تقنية ما دون الحمراء IR وتقنية الأشعة فوق البنفسجية UV-visible. لقد أكدت نتائج DRX أن العينتين تبلورتا في البنية التكعيبية. في حين أظهرت دراسة أطياف الأشعة تحت الحمراء أن القيم المتمركزة بين 500 و 1000  $cm^{-1}$  تتوافق مع نطاقات الاهتزاز التي تثبت الطابع المعدني للمركبين الناتجين، والتي تتوافق مع المراجع العلمية. وقد أظهرت القياسات الكهربائية أن ارتفاع الناقلية  $\sigma$  بارتفاع درجة الحرارة يمكن أن يعزى فقط إلى زيادة حركة الإلكترونات التي تم تنشيطها حراريا.

الكلمات المفتاحية:  $NiCr_2O_4$ ،  $NiAl_2O_4$ ، DRX، الفجوة الممنوعة، الناقلية الكهربائية.

# Résumé

Le travail actuel a porté sur l'élaboration et la caractérisation de matériaux semiconducteurs de type spinelle et à base de nickel. Pour cela, nous avons élaboré deux matériaux semiconducteurs :  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  (par voie nitrate et auto-combustion) et  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (par voie nitrate). Notre objectif était l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des matériaux synthétisés, pour ceci, nous avons utilisé diverses techniques d'analyse dont on cite : DRX, IR et UV-visible. Nos résultats des DRX, ont confirmé la formation des phases de nos produits. L'étude des spectres IR a montré que les pics centrés entre 500 et 1000  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux bandes de vibrations qui prouvent le caractère métallique des deux produits synthétisés et qui sont en accord avec la littérature. Les mesures électriques ont montré que l'augmentation de la conductivité,  $\sigma$ , avec la température ne peut être attribuée qu'à l'augmentation de la mobilité des électrons qui sont thermiquement activés.

**Mots clés :**  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , structure spinelle, DRX, gap et conductivité électrique.

# Abstract

In the present work, we have focused on the synthesis and characterization of spinel-type and nickel-based semiconductor materials. We have synthesized two materials  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  using nitrate and self-combustion, and  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  by only nitrate method. In the frame of this work, we aimed to study the structural, optical and electrical properties of the synthesized materials. We have used XRD, IR and UV-visible for experimental characterization. The XRD diffractograms confirmed the phases formation of our samples. The study of IR spectra has shown that the peaks centered between 500 and 1000  $\text{cm}^{-1}$  correspond to the vibration bands which prove the metallic character of the two synthesized products and which are in agreement with the literature. Electrical measurements have shown that the increase in conductivity,  $\sigma$ , with increasing temperature can be attributed only to the increasing of electrons mobility, which are thermally activated.

**Key words:**  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , DRX, Gap and electric conductivity