

**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^{elle} Sarra Bouledjoudja

Intitulé

**Caractérisation structurale et optique de l'oxyde $ZnAl_2O_4$
préparé par voie Sol-gel**

Soutenue le : 12 /07/2022

Devant le jury :

Président	M.A. Lahmer	Prof	Univ. Mohammed Seddik Ben yahia de Jijel
Rapporteur	F. Meriche	Prof	Univ. Mohammed Seddik Ben yahia de Jijel
Examineur	H. Afer	MAA	Univ. Mohammed Seddik Ben yahia de Jijel

Année Universitaire 2021/2022

Dédicace

J'ai le grand honneur de dédie ce modeste travail à ceux qui ont tout sacrifié pour moi « mes chers parents ». Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.

A mes frères et soeur

Asma, Mohamed Amine & Moussa

A toute ma famille Bouledjouidja

*A mes chers amies : Amina, Dounia, Marwa, Wissam,
Zohra, Imane & Atidal*

A tous ceux qui sèment le bonheur sur mon chemin

À tous ceux que j'aime

Sarra

REMERCIEMENTS

Mes remerciements vont premièrement à Dieu, le tout puissant, qui m'a donnée la force, la volonté et surtout le courage pour pouvoir finir ce travail.

*Je remercie chaleureusement **Pr Faiza MERICHE** pour sa très bonne supervision et pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant la direction de ce travail et pour son aide précieuse ainsi que son soutien et sa vitalité. Ses conseils et sa présence permanente lors de la réalisation de ce travail.*

*Je suis très honoré et je remercie sincèrement **Pr LAHMAR Mohamed-Ali** et **Mme AFER Hasna** pour avoir accepté d'étudier ce travail et de faire partie du jury.*

*Je tiens à remercier sincèrement la doctorante **ACHOUI Souad** pour ses efforts et son aide précieuse dans la réalisation de ce travail.*

Je voudrais également remercier l'ensemble des enseignants du département de Physique, Faculté des Sciences Exactes et Informatique de l'Université de Jijel pour leur encadrement tout au long de mes cinq années de formation, et tous les étudiants de Master Physique spécialité « Physique des Matériaux » promotion 2022.



Sommaire

SOMMAIRE

Liste des figures	i
Liste des tableaux	iii
Introduction générale	1

Chapitre I : Généralités

I.1 Introduction	4
I.2 Généralités sur les oxydes mixtes	4
I.2.1 les structures des oxydes mixtes	5
I.2.2 Classification des oxydes mixtes	5
I.2.2.1 Classification chimique	5
I.2.2.2 Classification structurale	6
I.3 Description de la structure spinelle.....	7
I.3.1 La structure spinelle	8
I.3.2 Groupes d'espaces et symétrie ponctuelle	12
I.3.3 Les différents types des spinelles	14
I.3.3.1 Spinelle directe	14
I.3.3.2 Spinelle inverse	14
I.3.3.3 Spinelle mixtes ou intermédiaires	14
I.4 Les propriétés des oxydes spinelles	16
I.4.1 Les propriétés électronique	16
I.4.2 Les propriétés optique	18
I.4.3 Les propriétés magnétiques	18
I.5 Aluminate de zinc $ZnAl_2O_4$.....	19

I.5.1 Structure de $ZnAl_2O_4$	19
I.5.2 Applications de $ZnAl_2O_4$	19
Références bibliographiques	22

Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques de caractérisation

II.1 Introduction	26
II.2 Méthode de préparation des poudres	26
II.2.1 Synthèse par voie sèche (réaction à l'état solide)	26
II.2.2 Synthèse par voie humide	27
II.2.2.1 Méthode de Co-précipitation.....	27
II.2.2.2 Synthèse par la méthode Sol-gel	29
II.2.2.2.1 Mécanisme réactionnels sol-gel.....	29
II.2.2.2.2 Traitement thermique	30
II.2.2.2.3 Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel.....	31
II.3 Méthode de préparation du composé $ZnAl_2O_4$	31
II.4 Technique de caractérisation	35
II.4.1 Diffraction des rayons X.....	35
II.4.1.1 Principe de la diffraction des rayons X	35
II.4.1.2 Appareil utilisé	37
II.4.1.3 Analyse par diffraction des rayons X sur poudre	37
II.4.1.4 Détermination de la taille moyenne des cristallites.....	38
II.4.1.5 Détermination des distances inter-réticulaires et des paramètres de maille	39
II.4.1.6 Méthode de Rietveld pour l'analyse des diagrammes de DRX	40
II.4.1.6.1 Les facteurs d'accords utilisés dans les méthodes d'affinement	40
II.4.2 Spectroscopie UV-visible	42
II.4.2.1 Description	42
II.4.2.2 Principe.....	42

II.4.2.3 Mesure des paramètres optiques	43
II.4.2.3.1 Coefficient d'absorption	43
II.4.2.3.2 Gap optique.....	44
II.4.3 spectroscopie d'absorption infrarouge a transformé de Fourier (FTIR)	45
II.4.4 Microscopie électronique à balayage	45
II.4.4.1 Principe.....	46
II.4.4.2 Appareil utilisée.....	46
Références bibliographiques	48

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1 Introduction	53
III.2 Caractérisation structurale par la diffraction des rayons X	53
III.2.1 Affinement par FullProf	55
III.2.2 Estimation de la taille des cristallites et des contraintes internes.....	58
III .2.2.1 Méthode de Scherrer	59
III .2.2.2 Méthode de Williamson-Hall.....	59
III.3 Analyse par spectroscopie FTIR	61
III.4 Caractérisation optique (Spectroscopie UV-Visible)	62
III.4.1 Absorbance optique.....	63
III.4.2 Gap optique	64
III.5 Analyse par microscopie électronique à balayage.....	66
III.6 Conclusion.....	66
Références bibliographiques	68
Conclusion générale	70

Liste des figures et tableaux

Liste des Figures

Chapitre I

Figure I.1	Structure pyrochlore	6
Figure I.2	Structure spinelle	7
Figure I.3	Structure cubique idéal de la pérovskite ABO_3	7
Figure I.4	Illustration schématique de la structure spinelle AB_2O_4 ($ZnAl_2O_4$) montrant ; (a) une cellule unitaire avec cinq sites octaédriques (vert menthe) et sept sites tétraédriques (bleu lilas), (b) double tétraédrique et (c) coordonnées octaédriques	9
Figure I.5	La structure spinelle : la maille élémentaire peut être divisée en petits cubes ; sites A, Sites B, et les atomes O (grands cercles) sont montrés en deux cubes	10
Figure I.6	Environnement de l'atome d'oxygène.....	10
Figure I.7	Définition du paramètre de déformation u . 1/2 plan (-110) est montré, les atomes O sont déplacés le long de la direction [111] due à la présence de cations tétraédriques. Dans le cas idéal ; non déformé, $u = 0.375$	11
Figure I.8	Structure cristalline du spinelle $MgAl_2O_4$	13
Figure I.9	Variation du taux d'inversion λ avec la température de trempe pour $NiMn_2O_4$	15
Figure I.10	Structure électronique d'un solide.....	16
Figure I.11	Les trois types de matériaux selon la largeur du gap.....	17
Figure I.12	Représente la structure cristalline du spinelle normal $ZnAl_2O_4$ (groupe d'espace $Fd\bar{3}m$). Les cations Zn^{2+} et Al^{3+} sont répartis sur les positions de coordonnées tétraédrique (A) et octaédriques [B]	12

Chapitre II

Figure II.1	Différents types de séchage	30
Figure II.2	Cycle du traitement thermique suivi lors de la synthèse du composé $ZnAl_2O_4$	32
Figure II.3	Les différentes étapes de synthèse sol-gel du composé $ZnAl_2O_4$	33

Figure II.4	Les étapes de préparation de la poudre $ZnAl_2O_4$ par sol gel	35
Figure II.5	Famille de plans cristallins en condition de Bragg.....	36
Figure II.6	Diffractomètre de type PANALYTICAL EMPYREAN	37
Figure II.7	Illustration montrant la détermination de la largeur à mi-hauteur à partir du pic de diffraction des rayons X.....	38
Figure II.8	Schéma du principe de la spectroscopie UV-Vis	43
Figure II.9	Détermination du gap d'énergie	44
Figure II.10	Schéma du principe du fonctionnement du microscope électronique à balayage	47
Figure II.11	Appareil MEB de type TESCAN VEGA3	47

Chapitre III

Figure III.1	Diagramme de diffraction des rayons X du composé $ZnAl_2O_4$	54
Figure III.2	Schéma présentant la méthode de traitement du diffractogramme de DRX ...	55
Figure III.3	Affinement par Fullprof du diffractogramme du composé $ZnAl_2O_4$: croix rouge (spectre observé), trait plein noir (spectre calculé) ; en bas, des barres verticales représentant les positions de Bragg et la différence entre le diagramme calculé et celui observé	56
Figure III.4	Présentation en 3D de la Structure cristalline du composé $ZnAl_2O_4$	58
Figure III.5	Tracés de $\beta \cos \theta$ en fonction de $4 \sin \theta$ (diagramme de Williamson-Hall) ..	61
Figure III.6	Spectre infrarouge de la nanopoudre de $ZnAl_2O_4$	62
Figure III.7	Spectre d'absorption optique de l'échantillon $ZnAl_2O_4$	63
Figure III.8	Courbe $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie des photons (hv) pour le composé de $ZnAl_2O_4$	65
Figure III.9	Morphologie par MEB d'oxyde $ZnAl_2O_4$	66

Liste des Tableaux

Chapitre I

Tableau I.1	Rayon ionique de quelques ions.....	5
Tableau I.2	Les trois séries principales de spinelle	8
Tableau I.3	Distances interatomiques dans le spinelle AB_2O_4 en fonction de paramètre de maille a et le paramètre u	12
Tableau I.4	Les coordonnées des sites octaédriques et tétraédriques cationiques et anioniques dans la structure spinelle AB_2O_4	13
Tableau I.5	Energie de bande interdite des différents semi-conducteurs.....	18

Chapitre III

Tableau III.1	Positions des atomes utilisés pour l'affinement avec Fullprof.....	56
Tableau III.2	Résultats de l'affinement par le logiciel Fullprof : Paramètres de maille, positions atomiques, paramètres d'affinement, distribution des cations et les distances interatomiques	57
Tableau III.3	Montre les Valeurs de la taille des cristallites calculée par la relation de Scherrer et de Williamson-Hall ainsi que les valeurs des micro-contraintes pour le composé $ZnAl_2O_4$	60
Tableau III.4	Valeur de l'énergie du gap optique du composé $ZnAl_2O_4$ par la méthode de Tauc.....	65

Introduction Générale

Introduction générale

Beaucoup de domaines de l'industrie chimique moderne sont basés sur les oxydes métalliques mixtes [1] dont les oxydes de type spinelle en raison de leur grande stabilité, leur excellente activité d'oxydation et leur prix le moins cher. Ils ont diverses applications en raison de leurs propriétés électroniques, ferroélectriques, catalytiques, optiques et magnétiques. Les oxydes de type spinelle ($MgAl_2O_4$) ont la formule générale AB_2O_4 où A peut-être un métal alcalin, alcalino-terreux ou lanthanide, B est un élément trivalent ($Z_V=3$). Les ions métalliques au site A et/ou B peuvent être partiellement substitués par d'autres ions métalliques [2].

Parmi les nanomatériaux les plus étudiés ces dernières années, les spinelles nanométriques de type $ZnAl_2O_4$. Ce matériau est connu pour ses diverses propriétés physiques et ses applications technologiques potentielles [3]. Il est caractérisé aussi par une transmittance élevée dans le visible, d'excellentes propriétés électriques et gap d'énergie assez important qui en fait un matériau semi-conducteur. Par conséquent, il est utilisé dans de nombreux dispositifs tels que les piles solaires, les panneaux plats d'affichage, les dispositifs invisibles de sécurité et bien d'autres.

$ZnAl_2O_4$ est également d'un grand intérêt technologique grâce à sa combinaison de propriétés désirables ; notamment une résistance mécanique et une stabilité thermique élevées, une faible température de frittage, son hydrophobicité, etc [4, 5]. Cette richesse en caractéristiques lui ouvre un grand champ d'utilisation comme, matériau de haute température, catalyseur, support de catalyseur, pigments céramiques et revêtement de contrôle optique et thermique pour engins spatiaux [6, 7].

Pour la préparation du composé d'aluminate de Zinc ($ZnAl_2O_4$), la littérature mentionne plusieurs méthodes de synthèse parmi celles-ci la réaction à l'état solide dite la méthode à voie sèche. Elle nécessite une température élevée, une longue durée, et malheureusement, elle produit une granulométrie incontrôlée [8]. Pour de meilleurs résultats, on propose des voies alternatives telles que la méthode sol-gel, la co-précipitation, la microémulsion, la méthode hydro-thermique [9].

Dans le cadre de ce travail, des oxydes de type spinelle de formule ZnAl_2O_4 ont été synthétisés par la méthode Sol-gel, dans le but d'étudier ses propriétés structurales et optiques à l'aide de différentes méthodes de caractérisation : la diffraction des rayons X, infrarouge à transformée de Fourier, la spectroscopie UV-visible et le microscope électronique à balayage.

Après cette introduction, le mémoire s'organise autour de trois chapitres :

- ❖ Le premier chapitre présente une revue bibliographique de l'oxyde de type spinelle, de sa structure cristalline et de ses propriétés, ainsi que les principales applications de l'aluminate de zinc.
- ❖ Le deuxième chapitre présente un aperçu des différentes méthodes d'élaboration des spinelles, et le protocole expérimental de préparation de notre échantillon qui est basé sur la méthode Sol-gel, ainsi que les techniques de caractérisation physico-chimique utilisées dans ce travail.
- ❖ Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus concernant les propriétés structurales et optiques du composé spinelle ZnAl_2O_4 élaboré.

En fin, on termine par une conclusion générale de ce travail qui rassemble le résumé des résultats obtenus.

Références bibliographiques

- [1] R. Abazari and S. Sanati, « Perovskite LaFeO_3 nanoparticles synthesized by the reverse microemulsion nanoreactors in the presence of aerosol-OT: morphology, crystal structure, and their optical properties », *Superlattices and Microstructures* 64, 148-157 (2013).
- [2] ABDELLAOUI Chaima, « Synthèse de spinelle $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ par la méthode sol-gel pour un matériau cathode dans les piles à combustible », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra.
- [3] S. Mathur, M. Veith, M. Haas et al., « Single-source sol-gel synthesis of nanocrystalline ZnAl_2O_4 : structural and optical properties», *Journal of the American Ceramic Society* 84(9), 1921–1928 (2001).
- [4] X. Tian, L. Wan, K. Pan, C. Tian, H. Fu, K. Shi, « Facile synthesis of mesoporous ZnAl_2O_4 thin films through the evaporation-induced self-assembly method », *Journal of Alloys and Compounds* 488 (1), 320-324 (2009).
- [5] M. Zawadzki, «Synthesis of nanosized and microporous zinc aluminate spinel by microwave assisted hydrothermal method (microwave–hydrothermal synthesis of ZnAl_2O_4 »), *Solid State Sciences* 8 (1), 14–18 (2006).
- [6] Y. Wu, J. Du, K. Choy, L L. Hench, J. Guo, « Formation of interconnected microstructural ZnAl_2O_4 films prepared by sol–gel method », *Thin Solid Films* 472 (1-2), 150–156 (2005).
- [7] R. Ianős, S. Borcǎnescu, R. Lazǎu, « Large surface area ZnAl_2O_4 powders prepared by a modified combustion technique», *Chemical Engineering Journal* 240, 260-263 (2014).
- [8] P V.Gosavi and R B.Biniwale, «Pure phase LaFeO_3 perovskite with improved surface area synthesized using different routes and its characterization », *Materials Chemistry and Physics* 119 (1-2), 324 (2010).
- [9] M. Qin, Q. Shuai, G. Wu, B. Zheng, Z. Wang, H. Wu, « Zinc ferrite composite material with controllable morphology and its applications», *Materials Science and Engineering: B* 224, 125–138 (2017).

Chapitre I

Généralités

I.1 Introduction

Le spinelle est une céramique dont l'intérêt industriel repose sur l'ensemble de ses propriétés physico-chimiques. L'une des familles les plus intéressante et qui est toujours d'actualité est celle des aluminates de métaux de transition (de zinc, de nickel, de cuivre, etc...). La grande variété de leurs propriétés réside dans la méthode d'élaboration et le type de cations des métaux de transition utilisés, et en particulier à leur coordinence au sein de la structure cristalline [1].

I.2 Généralités sur les oxydes mixtes

Les oxydes mixtes sont des substances d'une grande importance pratique, ils constituent de nombreux minerais, ils interviennent dans de nombreuses réaction, et un certain nombre d'entre eux sont produits par l'industrie pour pouvoir utiliser certaines de leurs propriétés (oxydes réfractaires, pigments, propriétés catalytiques, acides, basiques, ... etc.) [2].

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxydes O^{2-} pour donner des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparations, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale.

Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telle que la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux [3].

I.2.1 Structures des oxydes mixtes

Certaines structures « parfaites », dites prototypiques, se rencontrent fréquemment parmi les oxydes métalliques. Pour toutes les structures des oxydes métalliques, le rayon de l'anion oxyde est supérieur à celui des cations (Tableau I.1). Il s'ensuit que les cations se logent toujours dans des sites cristallographiques (tétraédriques et octaédriques) du réseau des ions oxydes.

Ion	O ²⁻	Ti ⁴⁺	Ti ²⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Ca ²⁺
Rayon/nm	0.14	0.061	0.086	0.053	0.064	0.078	0.11

Tableau I.1: Rayon ionique de quelques ions.

Le rayon de O²⁻ est plus grand que les rayons des cations métalliques. Les ions des oxydes constituent un réseau cubique à faces centrées, définissant en particulier quatre sites octaédriques par maille. Les cations métalliques occupent chacun de ces sites.

I.2.2 Classification des oxydes mixtes

Deux classifications sont possibles. L'une fondée sur la réaction acido-basique des oxydes, l'autre sur leurs caractéristiques structurales.

I.2.2.1 Classification chimique

➤ Oxydes acides

Les oxydes d'acides sont formés à partir d'un non-métal lié par une liaison covalente à une molécule d'oxygène. Les oxydes d'acides par réaction avec l'eau formant un oxyacide, alors se comparer en tant que solution acide.

➤ Oxydes basiques

Ils sont formés avec un métal plus l'oxygène, les oxydes des éléments moins électronégatifs tendent à être basiques. Ils étaient aussi appelés autrefois anhydrides basiques ; car en ajoutant de l'eau, ils peuvent former des hydroxydes basiques. Ce sont des oxydes qui contiennent le moins d'oxygène [4].

➤ Oxydes amphotères (ou indifférents)

Ils possèdent un comportement basique au contact des acides et un comportement acide au contact des bases, ZnO donne un sel de zinc ZnCl₂ ou zincate (Na₂ZnO₂) suivant les cas.

➤ Oxydes salins

Ce sont ceux dans lesquels l'élément antagoniste de l'oxygène est considéré comme ayant deux nombres différents d'oxydation : Fe_3O_4 ou $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ oxyde de fer (II, III) que l'on a appelé oxyde salin ou ferrite ferreux [2].

I.2.2.2 Classification structurale

La classe des oxydes mixtes des métaux comporte plusieurs familles où ils ont des caractéristiques distinctes mais se convergent dans d'autre. Parmi les familles des oxydes mixtes, peut-être, les plus importants qui ont de larges application sont : les pyrochlores, les spinelles et les pérovskites.

- **Les pyrochlores:** De formule générale $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ où A est un cation du degré d'oxydation +3 et B au degré d'oxydation +4, par exemple $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Il s'agit le plus souvent, de composés à base de terres rares et de cations tétravalents [5].

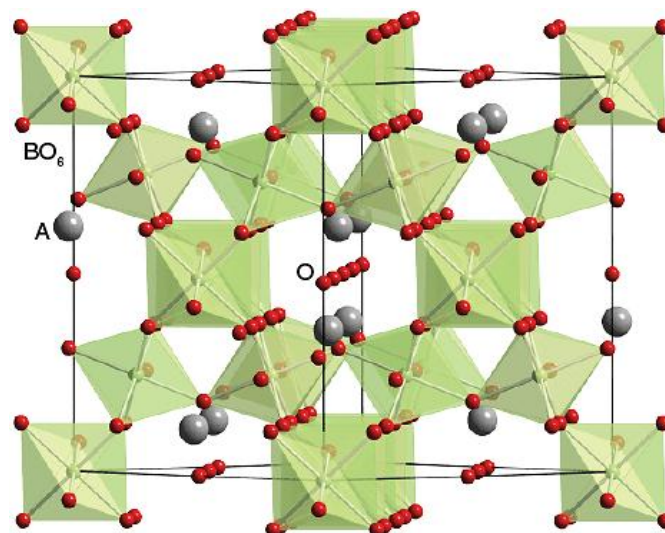


Figure I.1 Structure pyrochlore [6].

- **Les spinelles :** Des oxydes de formules AB_2O_4 où A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition. Il existe des spinelles formés des cations A^{2+} et B^{3+} comme le cas de MgAl_2O_4 et des spinelles formés des cations A^{4+} B^{2+} comme le composé MnCo_2O_4 [5].

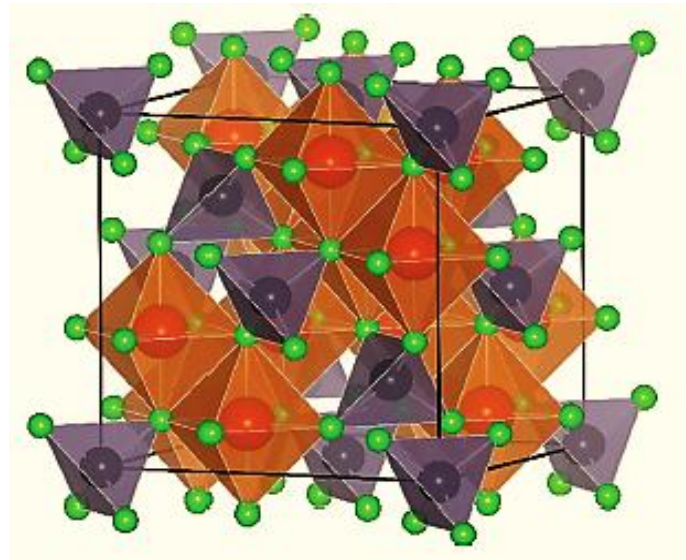


Figure I.2 Structure spinelle [7].

- **Les pérovskites** : Des oxydes de formule ABO_3 où A est un gros cation et B est un petit cation d'un métal de transition, exemple : $CaTiO_3$, $SrTiO_3$ [5].

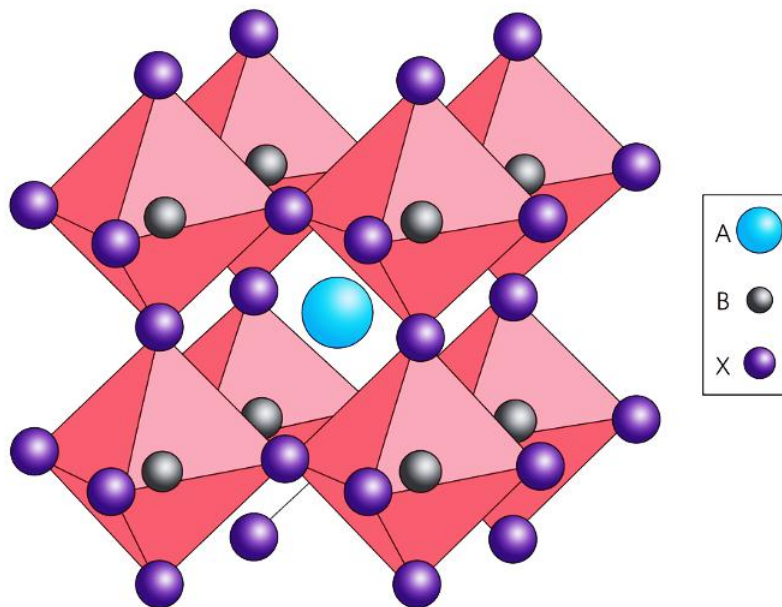


Figure I.3 Structure cubique idéal de la pérovskite ABO_3 [8].

I.2 Description de la structure spinelle

Le groupe des spinelles est composé d'oxydes doubles répondant à la formule générale $AO(B_2O_3)$ ou AB_2O_4 . Le métal bivalent A peut-être Mg, Fe, Zn, Mn, Co, Ni, et le métal trivalent B peut-être Al, Fe, Cr, V, Ga, In. Par ailleurs, des métaux quadrivalents peuvent entrer dans la

composition des spinelles naturels tels que Ti et Ge. Une grande variété de composition existe dans la nature ; les remplacements isomorphiques sont nombreux, mais les ions bivalents à grand rayon ionique tels que Ca, Ba, Sr, Pb, et les ions monovalents Na et K n'entrent pas en tant que constituants majeurs dans la composition de ces minéraux [9]. Le groupe des spinelles naturels se divise en plusieurs séries selon la nature de l'élément trivalent (B^{3+}), Et nous mentionnons trois séries principales : spinelles alumineux (Al^{3+}), spinelles ferrifères (Fe^{3+}), spinelles chromites (Cr^{3+}), comme indiqué dans le tableau suivant :

Spinelles alumineux	Spinelles ferrifères	Spinelles chromites
Spinnelle ($MgAl_2O_4$)	Magnétite ($FeFe_2O_4$)	Chromite ($FeCr_2O_4$)
Hercynite ($FeAl_2O_4$)	Magnésioferrite ($MgFe_2O_4$)	Magnésiochromite ($MgCr_2O_4$)
Gahnite ($ZnAl_2O_4$)	Jacobsite ($MnFe_2O_4$)	Manganochromite ($MnCr_2O_4$)
Galaxite ($MnAl_2O_4$)	Franklinite ($ZnFe_2O_4$)	Zincochromite ($ZnCr_2O_4$)

Tableau I.2 Les trois séries principales de spinelle [10].

I.2.1 Structure spinelle

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg (1915) et Nishikawa (1915) [11] ; une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs. Dans les oxydes de structure spinelle, les anions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées (cfc), définissant des sites cationiques tétraédriques et octaédriques. Les sites tétraédriques seront désignés par la notation A et les sites octaédriques par la notation B.

La maille primitive est une maille rhomboédrique contenant deux groupes formulaires AB_2O_4 . Comme elle n'est pas commode pour décrire la structure, nous décrivons dans la suite la plus petite maille multiple cubique. Cette maille contient 32 atomes d'oxygène, qui définissent 32 sites octaédriques et 64 sites tétraédriques. seulement 8 sites A et 16 sites B sont occupés par les cations. La plus petite maille cubique contient donc 8 groupes formulaires de type AB_2O_4 [12]. La figure I.4 (a) montre les illustrations schématiques de la cellule unitaire AB_2O_4 ($ZnAl_2O_4$) avec seulement cinq sites octaédriques et sept sites tétraédriques. Les figures I.4 (b) et (c) montrent les coordonnées du site tétraédrique et du site octaédrique respectivement.

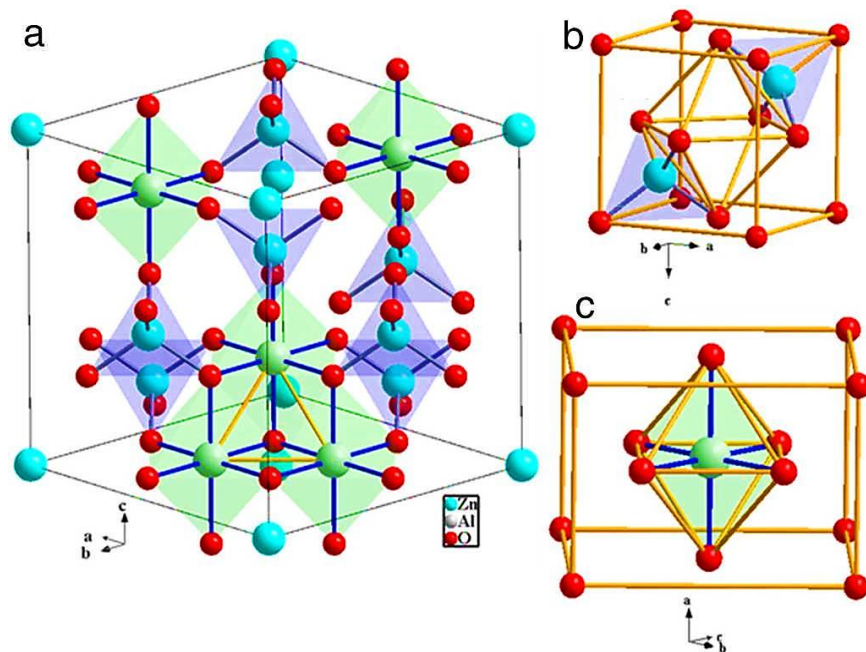


Figure I.4 Illustration schématique de la structure spinelle AB_2O_4 ($ZnAl_2O_4$) montrant ; (a) une cellule unitaire avec cinq sites octaédriques (vert menthe) et sept sites tétraédriques (bleu lilas), (b) double tétraédrique et (c) coordonnées octaédriques [13].

On note 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.5 montre les positions des cations et des anions dans deux octants adjacents. Les anions oxygène sont positionnés de la même façon dans tous les octants : ils forment les sommets d'un tétraèdre inscrite dans un cube d'arête $a/4$ [14]. 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 translattés l'un par rapport à l'autre de $a\sqrt{3}/4$ la long de la direction [111]. Les sites B occupés se situent dans un octant sur deux. Comme les atomes l'oxygène, ils sont situés au quart de la diagonale de l'octant en partent de quatre des huit sommets de l'octant. Ils forment un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête $a/4$.

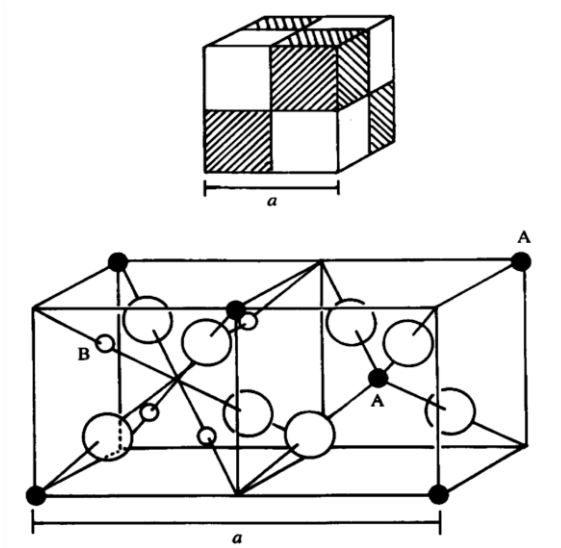


Figure I.5 Structure spinelle : la maille élémentaire peut être divisée en petits cubes ; sites A, Sites B, et les atomes O (grands cercles) sont montrés en deux cubes [15].

Les liaisons A–O sont dirigées dans les directions $[111]$, tandis que les liaisons B–O sont dirigées dans la direction $[100]$, $[010]$ et $[001]$. Selon la direction $[001]$, des plans ne contenant que des sites A alternent avec des plans ne contenant que des sites B. Le réseau formé par les atomes d'oxygène n'est cubique à faces centrées qu'en première approximation. Les sites A étant généralement trop petits par rapport au rayon ionique des cations des éléments de transition, il y a en général un déplacement des atomes d'oxygène le long des directions $[111]$ des tétraèdres vers les cubes contenant des sites B occupés. La figure I.6 ci-dessous montre ce déplacement en l'absence de $u=3/8$.

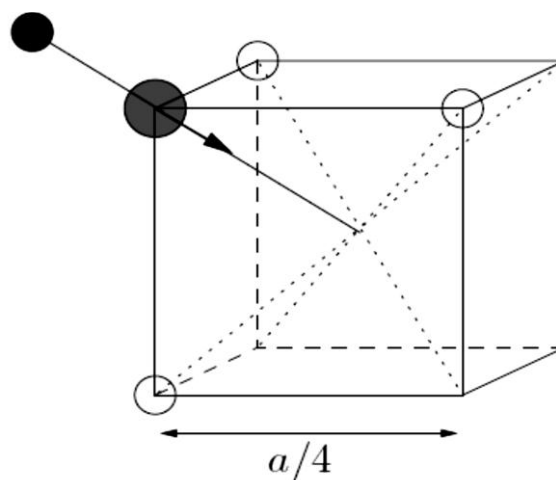


Figure I.6 Environnement de l'atome d'oxygène [16].

Généralement les atomes d'oxygènes (les anions) ne sont pas situés en position exacte du sous-réseau CFC. Leurs positions détaillées sont déterminées par un paramètre u , qui reflète des ajustements de la structure pour adapter les différences dans le rapport de rayons des cations dans les sites tétraédriques et octaédriques. Le paramètre interne u est défini dans la figure I.7, et a une valeur de 0.375 pour un arrangement idéal d'un empilement cubique compact d'atomes d'oxygènes, en considérant comme maille élémentaire celle représentée dans la figure I.4. Une définition alternative de ce paramètre peut être donnée en employant le centre de symétrie, situé à (0.125, 0.125, 0.125), comme origine de la maille élémentaire. Dans ce cas, la valeur idéale de u est 0.25.

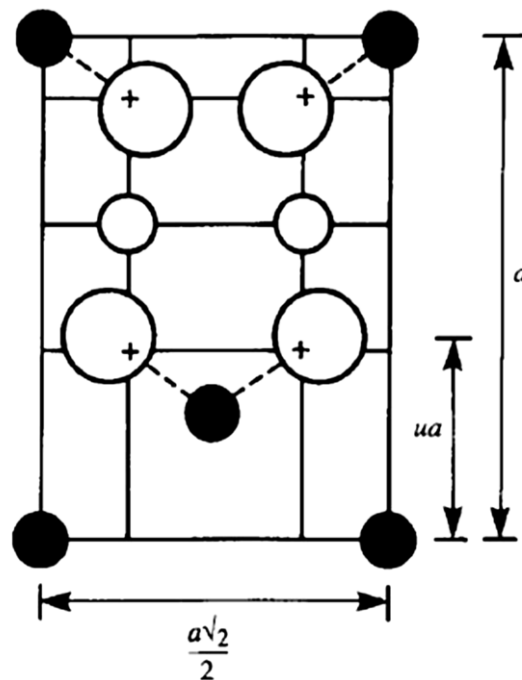


Figure I.7 Définition du paramètre de déformation u . 1/2 plan (-110) est montré, les atomes O sont déplacés le long de la direction [111] due à la présence de cations tétraédriques. Dans le cas idéal ; non déformé, $u = 0.375$ [17].

La position idéale n'est jamais presque réalisée, et la valeur de u pour la majorité des spinelles connus se situe entre 0.375 et 0.385, u augmente parce que les anions dans des sites tétraédriques sont forcés pour se déplacer dans la direction [111] pour laisser de l'espace aux cations A, qui sont presque toujours plus grand que l'espace idéal permis par l'assemblage compact des oxygènes, mais sans changer la symétrie globale de $43m$. l'octaèdre devient plus petit et assume la symétrie $3m$ [18]. Dans le tableau I.3, les distances interatomiques sont données en fonction du paramètre de maille a et du paramètre u . les rayons moyens des cations affectent essentiellement le paramètre de 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 approché par l'expression :

$$a_{calc} = \frac{8(tetbond)}{3\sqrt{3}} + \frac{8(octbond)}{3} \quad \text{I.1}$$

Cette expression explique 96.7% des variations de paramètre de maille de 149 oxydes spinelles.

Tétra-O distance A-O	$a\sqrt{3}(u - 0.25)$
Octa-O distance B-O	$a \left[3u^2 - 2.75u + \frac{43}{64} \right]^{\frac{1}{2}} \simeq a \left(\frac{5}{8} - u \right)$
Tétra-tétra distance A-A	$\frac{a\sqrt{3}}{4}$
Octa-octa distance B-B	$\frac{a\sqrt{2}}{4}$
Tétra-octa distance A-B	$\frac{a\sqrt{11}}{8}$

Tableau I.3 Distances interatomiques dans le spinelle AB_2O_4 en fonction de paramètre de maille a et le paramètre u [19].

I.3.2 Groupes d'espace et symétrie ponctuelle

Le minéral spinelle $(Mg^{2+})[Al_2^{3+}]O_4$ sert de référence à la description de la structure. Le contenu des sites A est indiqué entre parenthèses et celui des sites B entre crochets. Le groupe d'espace de $MgAl_2O_4$ est le groupe numéro 277, $Fd\bar{3}m$. Ce groupe est décrit dans les tables internationales avec deux origines. Dans le site 1, l'origine est en $\bar{3}m$, c'est-à-dire sur un site B . Dans cette description, les coordonnées des atomes d'oxygène sont (u, u, u) $(3/8, 3/8, 3/8)$. Dans le site 2, l'origine est en $\bar{4}3m$, sur un site A . Cette disposition se déduit de la première par translation de $(-1/8 -1/8 -1/8)$. Une vue à trois dimensions de la structure du spinelle minéral $MgAl_2O_4$ est représentée dans la figure I.8 et le Tableau I.4 donne les coordonnées de chaque site avec deux origines possibles de la maille [20].

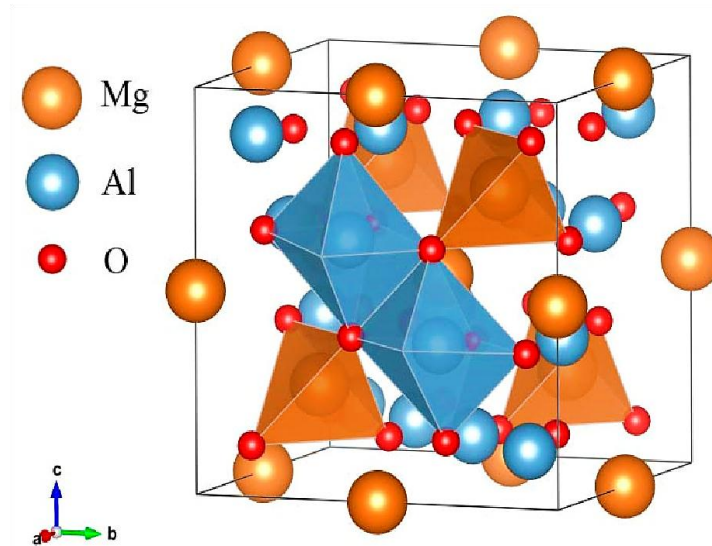


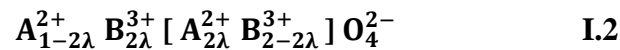
Figure I.8 Structure cristalline du spinelle $MgAl_2O_4$.

Sites Cristallins	Equipoint (notation de Wychoff)	Symétrie	Coordonnées des position équivalentes (origine en $\bar{4}3m$)	Coordonnées des position équivalentes (origine en $\bar{3}m$)
Site cationique tétraédrique (A)	8a	$\bar{4}3m$	$0, 0, 0 ; 1/4, 1/4, 1/4$	$1/8, 1/8, 1/8 ; 7/8, 7/8, 7/8$
Lacune tétraédrique	8b	$\bar{4}3m$	$1/2, 1/2, 1/2 ; 3/4, 3/4, 3/4$	$3/8, 3/8, 3/8 ; 5/8, 5/8, 5/8$
Site cationique octaédrique (B)	16d	$\bar{3}m$	$5/8, 5/8, 5/8 ; 5/8, 7/8, 7/8 ; 7/8, 5/8, 7/8 ; 7/8, 7/8, 5/8$	$1/2, 1/2, 1/2 ; 1/2, 1/4, 1/4 ; 1/4, 1/2, 1/4 ; 1/4, 1/4, 1/2$
Lacune octaédrique	16c	$\bar{3}m$	$1/8, 1/8, 1/8 ; 1/8, 3/8, 3/8 ; 3/8, 1/8, 3/8 ; 3/8, 3/8, 1/8$	$0, 0, 0 ; 0, 1/4, 1/4 ; 1/4, 0, 1/4 ; 1/4, 1/4, 0$
Site Anionique	32e	$\bar{3}m$	$u, u, u ; u, \bar{u}, \bar{u} ; \bar{u}, u, \bar{u} ; \bar{u}, \bar{u}, u ; (1/4-u), (1/4-u), (1/4-u) ; (1/4+u), (1/4+u), (1/4-u) ; (1/4+u), (1/4-u), (1/4+u) ; (1/4-u), (1/4+u), (1/4+u) ;$	$u, u, u ; u, \bar{u}, \bar{u} ; u, (1/4-u), (1/4-u) ; (1/4-u), u, (1/4-u) ; (1/4-u), (1/4-u), u ; \bar{u}, (3/4+u), (3/4+u) ; (3/4+u), \bar{u}, (3/4+u) ; (3/4+u), (3/4+u), \bar{u}$

Tableau I.4 Les coordonnées des sites octaédriques et tétraédriques cationiques et anioniques dans la structure spinelle AB_2O_4 [21].

I.3.3 Différents types des spinelles

La distribution cationique, c'est-à-dire la répartition des cations entre les sites tétraédriques ou octaédriques, est une caractéristique très importante. Ces arrangements cationiques peuvent être décrits par un terme appelé degré d'inversion λ . Ce dernier correspond, dans le cas d'un spinelle, au pourcentage d'ions divalents placés en sites octaédriques. La formule d'un tel oxyde s'écrit de la façon suivante (par convention d'écriture, les sites octaédriques sont représentés entre crochets).



Où λ représente le taux d'inversion ou degré d'inversion .

La plupart des propriétés des spinelles (propriétés électriques, magnétiques, réactivité...) dépendant de cette répartition des cations au sein des sites cristallographiques [22].

On peut classer les spinelles en trois grandes familles en fonction de leur paramètre d'inversion :

I.3.3.1 Spinelle direct

Les spinelles normaux ou directs, pour lesquelles le paramètre d'inversion est nul ($\lambda = 0$) ou proche de zéro, tous les cations A occupant les sites tétraédriques et les sites octaédriques sont occupés seulement par le cation B. Il peut alors s'écrire sous la forme :



Parmi lesquels on trouve par exemple $ZnAl_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ ou $MgAl_2O_4$.

I.3.3.2 Spinelle inverse

Dans ce type de spinelles, le paramètre d'inversion est égal ou proche de 0.5, pour lesquels la moitié des cations trivalents occupent les sites tétraédriques, tandis que les cations divalents occupent les sites octaédriques. Leur formule générale s'écrit

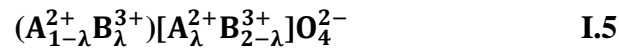


Parmi ceux-ci, on trouve $MgGa_2O_4$, Fe_3O_4 ou $CuFe_2O_4$.

I.3.3.3 Spinelles mixtes ou intermédiaires

Dans de nombreux cas, la répartition des cations sur les deux sites est plus complexe. On parle alors de spinelles mixtes, pour lesquels les cations di et trivalents se répartissent dans les sites octaédriques et tétraédriques comme pour $CoMn_2O_4$ ou $CuAl_2O_4$. Un taux d'inversion λ de $2/3$

correspond à une distribution statistiquement aléatoire des cations sur deux sites cristallographiques. Leurs la formule générale s'écrit [23] :



Avec une valeur égale à 0 pour une distribution normale, et égale à 1 pour une distribution inverse.

Généralement, le degré d'inversion dépend de la technique de préparation, il convient donc de noter que λ peut être considéré comme propriété intrinsèque du spinelle ; pendant qu'il peut être sensiblement changé par un traitement thermique approprié. Un exemple de NiMn_2O_4 est donné ; où λ a une valeur de 0.93 après un refroidissement lent ; mais moins de 0.75 après un recuit rapide de 950 °C en dessous de la température ambiante [24].

La figure I.9 illustre dans le cas de NiMn_2O_4 , la variation du taux d'inversion λ avec la température de trempe.

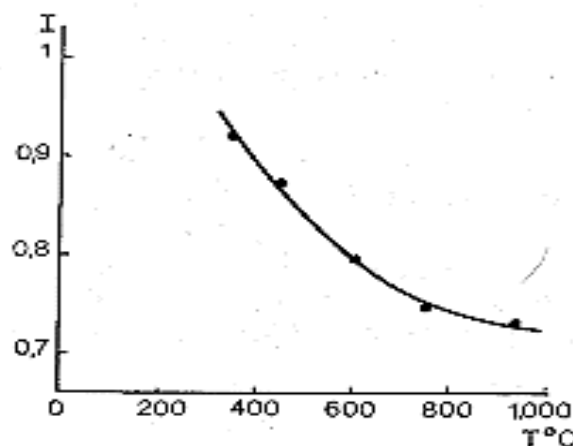


Figure I.9 Variation du taux d'inversion λ avec la température de trempe pour NiMn_2O_4 [25] .

La distribution cationique au sein des oxydes mixtes de métaux de transitions à structure spinelle constitue un problème fondamental pour comprendre les propriétés physiques de ces matériaux (électronique, magnétique ...) et les corréler à la structure. Celle-ci est directement liée à l'affinité (la préférence) d'un cation pour l'un ou l'autre des sites (octaédrique et tétraédrique), qui est influencée par divers paramètres tels que :

- ✓ Le rayon ionique des cations ;
- ✓ L'énergie de stabilisation dans le champ cristallin ;
- ✓ La configuration électronique ;
- ✓ La méthode de préparation (solide, sol-gel, hydrothermal, etc...) ;

- ✓ Les conditions de traitements thermiques qui peuvent figer, à température ambiante, des distributions cationiques hors d'équilibre thermodynamique [26].

I.4 Propriétés des oxydes spinelles

I.4.1 Propriétés électroniques

Les oxydes des métaux de transition sont caractérisés par des structures de bandes qui leur confère leurs propriétés électroniques (isolants, semi-conducteur, ...etc.). Ces diagrammes sont caractérisés par les positions relatives de la bande de valence (BV), formée par les orbitales pleines (généralement les orbitales $2p^6$ de l'oxygène) et la bande de conduction (BC) composée par les orbitales moléculaires vides (généralement associées au cation métallique) [27]. Ces deux bandes sont séparées par un gap énergétique (E_g) appelé encore bande interdite ; et c'est la largeur de ce gap qui détermine les propriétés de conduction de l'oxyde. La figure I.10 montre de façon générale la structure électronique d'un solide [1].

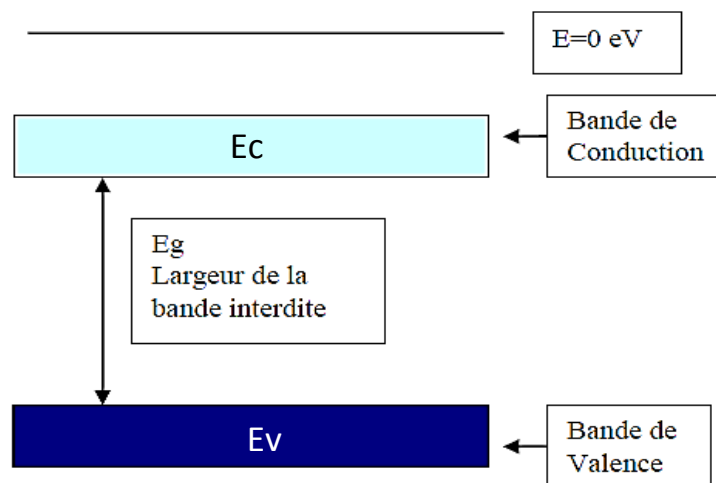


Figure I.10 Structure électronique d'un solide.

De façon générale, la transition d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction est due premièrement à la présence d'électrons dans la bande de valence, secondement aux trous que le départ de ces électrons a créés dans la bande de valence. L'importance de cette conduction dépend très fortement de la largeur de la bande interdite, seule la valeur de cette largeur distingue un semi-conducteur d'un isolant (figure I.11).

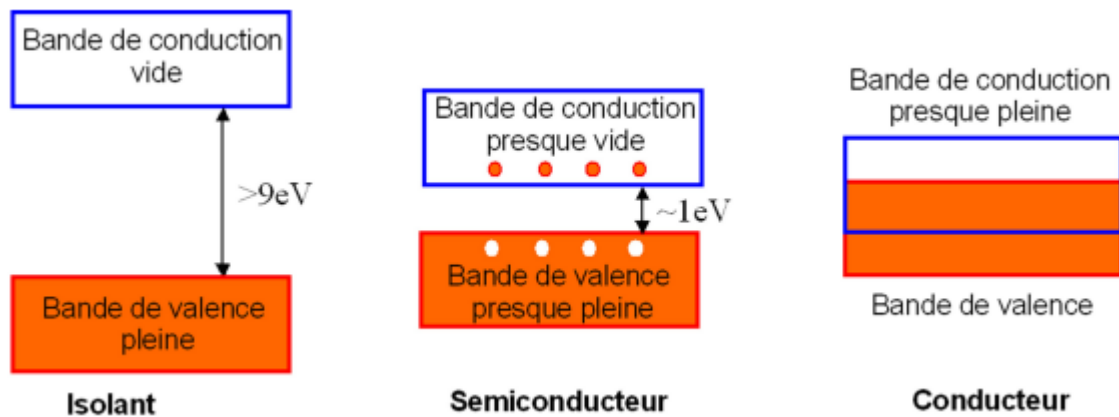


Figure I.11 Les trois types de matériaux selon la largeur du gap.

- **Pour les isolants** la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par un gap (bande interdite) de l'ordre de 6 eV, cette valeur est trop élevée pour que les électrons puissent passer dans la bande de conduction.
- **Pour les semi-conducteurs** la structure des bandes et en particulier la largeur de la bande interdite dépend autant de la structure cristalline que de la nature des atomes. Ils sont caractérisés par un gap compris entre 0.5 et 4 eV, mais le plus souvent voisin de 1eV.
- **Pour les conducteurs** la bande de valence et la bande de conduction se chevauchent. Les électrons peuvent donc passer directement dans la bande de conduction et circuler dans tout le solide, la conductivité est donc bonne [28].

Généralement, les oxydes des métaux de transition se comportent comme des semi-conducteurs avec un gap énergétique compris entre 0.5 et 4 eV. Avec de faibles valeurs du gap, la conduction des semi-conducteurs peut augmenter avec l'énergie thermique (chaleur) ; c'est le cas des semi-conducteurs intrinsèques. A l'inverse, un semi-conducteur extrinsèque voit sa conduction accrue par l'introduction de très faibles quantités d'impuretés.

La conduction des semi-conducteurs peut également augmenter sous irradiation par la lumière. Ils ne sont pas conducteurs dans le noir, mais la deviennent à la lumière visible. De tels semi-conducteurs sont dits photoconducteurs [1].

Quelques exemples de matériaux semi-conducteurs avec leur énergie de bande interdite sont rapportés dans le tableau I.5 :

Semi-conducteur	ZnAl ₂ O ₄	NiAl ₂ O ₄	MgAl ₂ O ₄	MgGa ₂ O ₄	ZnFe ₂ O ₄
Energie de la bande interdite (eV)	3,8	3,4	7,8	4,9	1,9

Tableau I.5 Energie de bande interdite des différents semi-conducteurs

I.4.2 Propriétés optiques

Les propriétés d'absorption de lumière des oxydes de type spinelle sont principalement liées à des transferts de charges de diverses natures dans le matériau :

- Un transfert de charges interatomiques qui peut se faire entre anion et cation (transitions p-d) ou entre cations (transition d-d) donnant naissance à de larges fronts d'absorption ; on peut également observer ce type de transitions dans des oxydes de structure spinelle à partir de mesures optiques sur des couches d'oxydes de $\text{CoFe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Al}, \text{Sc}$) ; le transfert de charges associé correspond à une transition entre $\text{Co}^{2+} (t_{2g})$ et $\text{Fe}^{3+} (t_{2g})$ via l'oxygène.
- Un transfert de charges intra-atomiques (transitions d-d sur un même cation) qui n'est valable que dans certains cas (effet des champs des ligands).
- Les défauts ponctuels tel que les lacunes, les interstitiels ou leurs associations peuvent former des centres colorés par modification des niveaux d'énergie des ions ou des atomes du cristal, ils modifient également les longueurs d'ondes absorbées et donc la couleur du matériau [29].

Quand le semi-conducteur est illuminé, les électrons absorbant et les photons subissent des transitions vers les niveaux élevés. Si l'énergie de la lumière incidente ($h\nu$) est supérieure à celle du gap optique du matériau ($h\nu > E_g$), alors les électrons de la bande de valence sont excités dans la bande de conduction. L'absorption optique résultante à partir de telles transitions bande à bande est connue sous le nom de l'absorption fondamentale. La limite de l'absorption fondamentale est déterminée par le gap optique du semi-conducteur.

Le pourcentage de la lumière incidente absorbée par un semi-conducteur particulier dépend de la probabilité de transition des électrons entre les bandes de valence et de conduction. Cette probabilité dépend fortement de la structure de bandes du semi-conducteur [9].

I.4.3 Propriétés magnétiques

Dans les spinelles, le ferrimagnétisme peut être observé en dessous d'une température critique si les sites Td et Oh sont occupés par des cations métalliques possédant un moment magnétique. Les

propriétés magnétiques de ces matériaux dépendent du type des cations et de leur répartition parmi les sites. Le ferrimagnétisme dans les ferrites, a été largement abordé dans les études de Néel [30].

Dans le cadre de la théorie développée par L. Néel, le ferrimagnétisme des spinelles est essentiellement dû à des interactions spin-spin entre les ions métalliques des sites Oh et les ions des sites Td (interactions AB). Les interactions AA ou BB sont négligeables par rapport aux interactions AB, ainsi à 0 K, les moments des cations dans les sites A et B sont antiparallèles [31].

I.5 Aluminate de zinc $ZnAl_2O_4$

Les céramiques à base d'aluminate de zinc ($ZnAl_2O_4$) ont attiré plus d'attention en raison de leurs larges applications potentielles dans le domaine de la catalyse, du stockage d'énergie, des céramiques diélectriques, des diodes électroluminescentes (LED), etc. Contrairement à ZnO , TiO_2 et les matériaux organiques, les cristaux de $ZnAl_2O_4$ (ZAO) ont une résistance mécanique, une stabilité thermique et une résistance acide-alcalin plus élevées, ce qui permet aux dispositifs à base de $ZnAl_2O_4$ de maintenir d'excellentes performances physiques et chimiques dans de mauvaises conditions. En raison du large de bande interdite ($E_g = 3,8$ eV), la longueur d'onde d'émission peut être réglée par des terres rares ou des éléments de transition, tels que Eu, Tb, Dy, Mn, Ti, etc. [32].

I.5.1 Structure de $ZnAl_2O_4$

$ZnAl_2O_4$ aussi appelé Gahnite [33] est un membre moins courant du groupe des spinelles à symétrie cubique (groupe d'espace $Fd\bar{3}m$) et de formule générale AB_2O_4 , où dans la plupart de cas A et B sont respectivement des cations divalents et trivalents. $ZnAl_2O_4$ est caractérisé par un paramètre de réseau a ($a = b = c = 8,066$ Å), un paramètre interne u ($u=3/8$) et $Z=8$ [34]. Des atomes de zinc sont présents dans 8 sites tétraédriques du site Wyckoff 8a ($1/8, 1/8, 1/8$) et des atomes Al dans 16 sites octaédriques du site Wyckoff 16d ($1/2, 1/2, 1/2$) tandis que les atomes d'oxygène O sont situés à 32 emplacements ($32e(u, u, u)$) [7]. La structure spinelle consiste en un réseau grossièrement cubique ($\alpha = \beta = \gamma = 90$) d'atomes d'oxygène, avec les cations en coordination tétraédrique (Td) et octaédrique (Oh) (Figure I.12) [35].

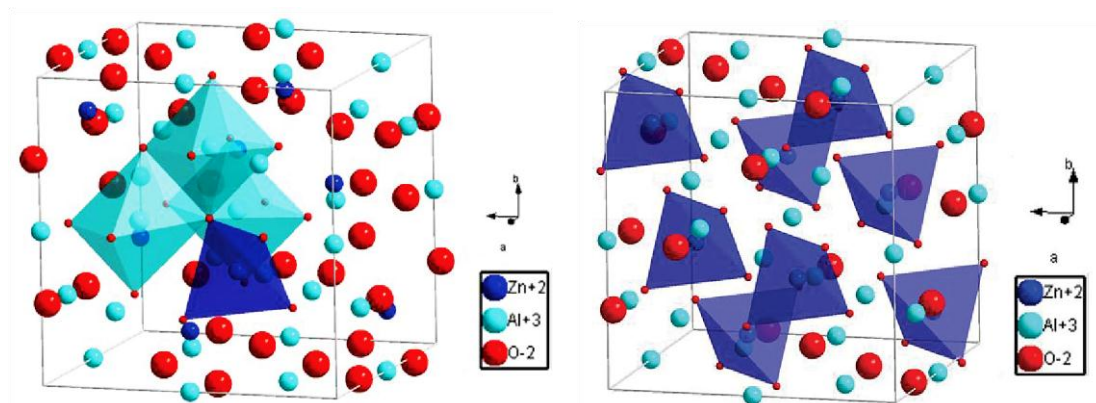


Figure I.12 Représentation de la structure cristalline du spinelle normal ZnAl_2O_4 (groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$). Les cations Zn^{2+} et Al^{3+} sont répartis sur les positions de coordonnées tétraédrique [A] et octaédriques [B] [36].

I.5.2 Applications de ZnAl_2O_4

ZnAl_2O_4 est un oxyde de type spinelle qui est transparent pour les longueurs d'onde ≥ 320 nm, hautement réfléchissant aux longueurs d'onde inférieures à 300 nm, qui ont une stabilité chimique et thermique élevée, une résistance mécanique élevée, une efficacité de fluorescence élevée, une activité photocatalytique élevée et une faible acidité de surface, ce qui en fait un matériau approprié pour une large gamme d'applications [37], telles que revêtement optique, matériau céramique haute température, catalyseur et support de catalyseur. Ces dernières années, le spinelle ZnAl_2O_4 a été largement utilisé comme catalyseur dans plusieurs réactions telles que la dégradation du toluène gazeux, le reformage à la vapeur d'éthanol, l'hydroformylation et l'hydrogénation, la combustion de suie sous atmosphère NO_x/O_2 , la transestérification d'huile végétale et la combustion d'isobutane [38].

En raison des propriétés physiques et optiques de ZnAl_2O_4 , il a été largement utilisé comme semi-conducteur à large bande interdite (bande interdite d'énergie ~ 3.8 eV), comme catalyseur dans diverses industries chimiques et pétrochimiques et dans les dispositifs photovoltaïques ultraviolets et les revêtements photovoltaïques réfléchissants dans les applications aérospatiales. ZnAl_2O_4 est d'un très grand intérêt en tant que matériau hôte phosphorique pour les applications des dispositifs luminescents [39]. Il a été proposé comme matériau hôte important pour les luminophores pour des applications dans les affichages électroluminescents à couches minces et les dispositifs d'imagerie de contrainte [40].

La dégradation photocatalytique des polluants organiques dans l'eau tels que les colorants, le phénol et les pesticides à l'aide de divers matériaux semi-conducteurs a récemment attiré beaucoup d'attention. Quelques études impliquant la dégradation des colorants organiques utilisant ZnAl_2O_4 comme photocatalyseur sont rapportées dans la littérature [41]. Récemment, un nanocomposite $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ a été évalué pour la photodégradation du colorant orange méthyle sous irradiation artificielle à la lumière UV [38].

Très récemment, les résultats de l'étude de Suárez-Franco et al. [42] suggèrent que l'aluminate de zinc nano-structurés en dépôts minces ou composites a un grand potentiel d'être utilisé dans les implants dentaires, les cavités orales et dans le domaine de l'ingénierie des tissus (de types individuels) par les applications médicales de substitutions.

Le système $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ est utilisé comme catalyseur, senseurs de gaz polluants, toxiques et combustibles, support adsorbant pour la remédiation environnementale et la dégradation des déchets des matériaux biologiques, dans la décolorisation des polluants textiles ; tels que le méthyle orange (MO) et le bleu de méthylène (MB) sous irradiations UV où le mélange d'oxydes exhibe une meilleure performance catalytique que le ZnO seul [43].

$\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ peut être utilisé en tant qu'anode des batteries d'ion-Li. ZnO seul n'est pas un bon matériau d'anode pour les batteries à ion-Li, car il exhibe une pauvre cyclabilité électrochimique-Li [44]. Cependant, quand il est mélangé avec un dérivé spinelle tel $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ sa performance peut être améliorée.

Références bibliographiques

- [1] AKIKA-HALLALA Fatima Zohra, « Synthèse, Caractérisation et Propriétés catalytiques des oxydes spinelle $Z_{(1-x)}M_xAl_2O_4$ (M=Ni et Cu) », Thèse Doctorat, Université Mohamed Seddik Ben Yahia de Jijel (2014).
- [2] GEURROUT Aicha et MAJJA Hadjira, « étude de l'effet catalytique d'un oxyde mixte de type pyrochlore du formule $Bi_{1,5}Nb_{1,5}Zn_{0,5}Mn_{0,5}O_7$ sur la dégradation de phénol », Mémoire de Master, Université d'Adrar (2017).
- [3] BEN ABDALLAH Soufiane, « étude physico-chimique d'un oxyde mixte », Mémoire de Master, Université Mohamed Kheider Biskra (2019).
- [4] BOUEDDENE Sabira et CHEDDADE Samira, « étude générale de méthode d'élaboration et de caractérisation des oxydes mixtes », mémoire de Master, Université Mohamed Seddik Ben Yahia de Jijel (2020).
- [5] GUEMACHE Abderezak, « Synthèse et caractérisation d'oxydes mixtes », Mémoire de Magister, Université Mohamed KHEIDER Biskra (2008).
- [6] <https://www.chemtube3d.com/ss-pyrochlore/>
- [7] R. Saniz, D. Lamoén, and B. Partoens, «First-principles study of possible shallow donors in $ZnAl_2O_4$ spinel», Physical review B 87, 174101 (2013).
- [8] <https://medium.com/@sabeehassany/perovskite-solar-celle-the-future-of-energy-75e8c1f9488a>
- [9] IAICHE Sabrina, « Etude des couches minces $ZnAl_2O_4$, corrélation élaboration-propriétés et application », Thèse de Doctorat, Université Larbi Ben M'hidi –Oum El Bouaghi (2016).
- [10] BENAOUAD Ahlam, « Etude des propriétés électroniques et optiques du matériau de groupe spinelle (Galaxite) », Mémoire de Master, université Abdelhamid Ben Badis – Mostganem (2018).
- [11] S. Nishikawa, « Structure of some crystals of spinel group ». Proceedings of the Tokyo Mathematico-Physical society. 2nd series 8 (7), 199-209 -1 (1915).

- [12] BELAKROUM Karima, « Magnétisme et structure dans le système spinelle $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ ($1.00 \leq y \leq 1.30$) : frustration et comportement verre de spin », thèse de doctorat, université Mentouti-Constantine (2009).
- [13] S N. Ogugua, O M. Ntwaeaborwa, H C. Swart, « Luminescence, structure and insight on the inversion degree from normal to inverse spinel in a $\text{ZnAl}_{(2-x)}\text{Fe}_x^{3+}\text{O}_4$ system », Boletín de la sociedad española de ceramic y vidrio 60(3), 147-162 (2021).
- [14] JUHIN Amélie, « Propriétés électronique et structurales du chrome en impureté dans les cristaux. Approche expérimentale et théorique », thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2008).
- [15] SAHNOUNE Derradji, « Etude de l'influence des cations de synthèse sur les propriétés de la structure spinelle NiFe_2O_4 », Mémoire de Magister, Université Mohamed Kheider-Biskra (2015).
- [16] BRICE-PROFETA.S, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2004).
- [17] TBERMACINE Warda, « Etude structurale et propriétés des oxydes de structure spinelle $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ », Thèse de doctorat, Université Mohamed Kheider-Biskra (2019).
- [18] K E. Sickafus, J M. Wills, « structure of spinel », Journal of the American Ceramic Society 82(12), 3279-3292 (1999).
- [19] H. ALLOUL, « physique des électrons dans les solides : structure de bandes, supraconductivité et magnétisme », Editions Ecole Polytechnique I (vol.1), (2007).
- [20] BALBOUL Lakhdar, « Contribution à l'étude de la structure et les propriétés magnétiques de l'oxyde spinelle », Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf – M'sila (2020).
- [21] QUENTIN Alexis, « Modification structurales de spinelles sous irradiation », thèse de doctorat, Université de Caen Basse-Normandie (2010).
- [22] CAPDEVILLE.S, « Couches minces de ferrites spinelle à propriétés semi conductrices destinées à la réalisation de microbolomètres », Thèse de doctorat, université de Toulouse 3 France (2005).
- [23] ZEDJADJ Roukia, « Synthèse et caractérisation structural et électronique d'une structure spinelle », Mémoire de master, Université Mohammed Seddik Ben Yahia –Jijel (2018).

- [24] ABDELKEBIR Bilal, « La structure cristalline et les propriétés électroniques des composés à base de lithium », Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf – M'sila (2020).
- [25] OURAMDANE Ould Fella, « Propriétés structurales et magnétiques de nanostructures de ferrites de Zinc : $ZnFe_2O_4$ », thèse de doctorat, Université Mammeri Mouloud Tizi-Ouzou (2013).
- [26] AJROUDI Lilia, « Ferrites de cobalt nanostructures ; élaboration, caractérisation, propriétés catalytiques, électroniques et magnétiques », thèse de doctorat, Université de Toulon (2011).
- [27] LE NESTOUR Anne, « Corrélation structure-propriétés d'absorption UV-Vis-IR associée aux états de valence du cuivre dans les oxydes à base de zinc de type spinelle et würtzite », Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1 (2006).
- [28] J.P. Hu, D. J. Payne, R. G. Egdell, « On-site interband excitations in resonant inelastic X-ray scattering from Cu_2O », *Physical Review B* 77(15), 155115 (2008).
- [29] RHADFI Tarik, Thèse de Doctorat, Université de Abdel Malek Essaadi (2011).
- [30] L. Néel., « Propriétés magnétiques des ferrites ; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme », *Ann Phys* 3, 137 (1948).
- [31] SAKER Kamel, « Etude des propriétés des couches minces Co_3O_4 : Al élaborées par spray pneumatique », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra (2021).
- [32] D. Zhang, B. Zhu, S. Ren, Q. Wang, Q. WANG, S. Li, B. Zhang and W. Wang, « The white light caused by defects and complex cation distribution in $ZnAl_{2-x}Fe_xO_4$ magnetic nanocrystals », *Materials Research Express* 8(2), 025902 (2021).
- [33] L. Cornu, M. Gaudon and V. Jubera, « $ZnAl_2O_4$ as a potential sensor: variation of luminescence with thermal history », *Journal of Materials Chemistry C* 1(34), 5419-5428 (2013).
- [34] C. He, H. Ji, Z. Huang, X. Zhang, Y. Liu, M. Fang, X. Min, « Preparation, structure, luminescence properties of europium doped zinc spinel structure green-emitting phosphor $ZnAl_2O_4:Eu^{2+}$ », *Journal of Rare Earths* 36(9), 931-938 (2018).
- [35] V. D'ippolito, G B. Andreozzi, F. Bosi, U. Halenius, L. Mantovani, D. Bersani, R A. Fregola, « Crystallographic and spectroscopic characterization of a natural Zn-rich spinel approaching

- the endmember gahnite (ZnAl_2O_4) composition», *Mineralogical Magazine* 77(7), 2941-2953 (2013).
- [36] CORNU Lucile, « Matériaux X-Chromo-luminescents de type spinelle et elpasolite : relation structure-propriétés », Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux (2014).
- [37] S F. Wang, G Z. Sun, L M. Frang, L. Lei, X. Xiang and X T. Zu, «A comparative study of ZnAl_2O_4 nanoparticles synthesized from different aluminium salts for use as fluorescence materials», *Scientific reports* 5, 12849(2015).
- [38] S. Battiston, C. Rigo, E C. Severo, M A. Mazutti, R C. Kuhn, A. Gundel, E L. Foletto, « Synthesis of zin aluminate (ZnAl_2O_4) Spinel and its application as photocatalyst », *Materials Research* 17(3), 734-738 (2014).
- [39] X Y. Chen, C. Ma, «Spherical porous ZnAl_2O_4 : Eu^{3+} phosphors: PEG-assisted hydrothermal growth and photoluminescence», *Optical Materials* 32, 415-421(2010).
- [40] M A. Valenzuela, J P. Jacos, P. Bosch, S. Reigne, B. Zapata, and H H. Brongersma, «The influence of the preparation method on the surface structure of ZnAl_2O_4 », *Applied Catalyst A* 148, 315-324 (1997).
- [41] X. Zhao, L. Wang, X. Xu, X. Lei, S. Xu and F. Zhang, « Fabrication and photocatalytic properties of novel $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ nanocomposite with ZnAl_2O_4 dispersed inside ZnO network ». *AIChE Journal* 58(2), 573-582 (2012).
- [42] J L. Suarez-Franco, M. Garcia-Hipolito, M A. Surarez-Rosales, J A. Fernandez-pedrero, O. Alvarez-fregoso, J A. Juarez-Islas, and M A. Alyarez-Perez, « Effects of surface morphology of ZnAl_2O_4 ceramic materials on osteoblastic cells responses », *Journal of Nanomaterials* 2013, 1-7(2013).
- [43] S. Iaiche, C. Boukaous, D. Alamarguy, A. Djelloul and D. Hamana, «Effect of solution concentration on $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ nanocomposite thin films formation desposited by ultrasonic spray pyrolysis on glass and Si(111) substrates », *Journal of Nano Research* 63, 10-30 (2020).
- [44] J. Liu, Y. Li, X. Huang, G. Li and Z. Li, «Layered double hydroxide nano- and microstructures grown directly on metal substrates and their calcined products for application as Li-Ion battery electrodes», *Advanced functional Materials* 18(9), 1448-1458 (2008).

Chapitre II

Méthode de synthèse et techniques de caractérisation

II. 1 Introduction

La chimie du solide offre divers modes de préparation physico-chimiques et électro catalytiques des oxydes mixtes (spinelle, pérovskite, pyrochlore,...). Les propriétés de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse. Différentes méthodes sont connues pour la synthèse des oxydes mixtes, comme la voie sol-gel, la méthode de co-précipitation, la synthèse par voie sèche, etc [1].

Dans ce chapitre, les techniques utilisées pour la synthèse des oxydes mixtes seront présentées et plus particulièrement la méthode Sol-Gel ainsi que les techniques de caractérisation (Diffraction des Rayons X (DRX), Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), Spectroscopie UV-vis et Microscopie électronique à balayage (MEB).

II.2 Méthode de préparation des poudres

II.2.1 Synthèse par voie sèche (réaction à l'état solide)

La synthèse des oxydes par réaction à l'état solide est l'une des méthodes les plus utilisées dans la chimie du solide. A la base de cette méthode se trouve la réaction par traitement thermique entre deux ou plusieurs substances sous forme solide qui sont initialement mélangées. Les réactifs, des oxydes et/ou des carbonates sous forme des poudres, sont pesés en quantités stœchiométriques et mélangés soigneusement par broyage dans un mortier.

L'obtention d'un mélange homogène composé des particules à faible taille facilitera ensuite la cinétique de la réaction. La poudre est ensuite soumise à des traitements thermiques successifs jusqu'à l'obtention d'une seule phase. La température retenue avoisine, en général 1000°C. La granulométrie des particules joue un rôle très important sur la vitesse de la réaction et sur l'homogénéité du composé obtenu, car la diffusion à l'état solide est lente. On peut compenser ceci en faisant des broyages intermédiaires [2]. Les étapes de préparation peuvent être écrites comme suit :

a) Matières premières

Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates... etc. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille (de l'ordre du 1 μm), de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite.

b) Mélangeage et broyage

Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'un solide. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. Les poudres sont pesées suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction.

c) Calcination

Dans ce but, les matériaux sont soumis à un cycle thermique, éventuellement sous atmosphère contrôlée, au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase recherchée. Au cours de cette réaction, il y a dégagement de dioxyde de carbone ou de dioxyde d'oxygène et éventuellement d'un peu de vapeur d'eau.

d) Rebroyage

Après le traitement thermique, la poudre est rebroyée afin de réduire la taille des grains, de l'homogénéiser et augmenter sa réactivité. La poudre est alors soumise à un traitement thermique à haute température, afin d'obtenir les phases recherchées [3].

L'avantage principal de cette méthode c'est qu'elle est très simple à réaliser et très utilisée dans le domaine industriel. Cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients :

- 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.
- Taille de grains trop élevée en raison de l'apparition d'une phase liquide (température trop élevée), cristallisation des grains avec grossissement.
- Impuretés extrinsèques : en raison d'une pollution par le broyeur où la nacelle, four pollué par des oxydes volatils (Pb, Bi, Li... etc.) ou réaction avec l'humidité atmosphérique [4].

II.2.2 Synthèse par voie humide**II.2.2.1 Méthode de co-précipitation**

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 (pour éliminer les impuretés organiques), séchage (pour évaporer le solvant) puis décomposition thermiquement pour aboutir au produit voulu [5].

Avec cette méthode deux étapes sont nécessaires. La première consiste à réaliser la précipitation de la poudre. 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 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.

Afin de maîtriser la morphologie, la taille et la distribution de tailles des particules à l'issue de la Co-précipitation, il est nécessaire de maîtriser les vitesses des quatre étapes cinétiques intervenant lors de la Co-précipitation d'un solide. Ces étapes sont :

- ❖ La génération d'un précurseur apte à se condenser.
- ❖ La naissance de germes par condensation.
- ❖ La croissance de germes par condensation également.
- ❖ Le vieillissement des particules.

Gouverner la cinétique de ces étapes peut se faire en contrôlant les paramètres : pH, concentration, température...[6, 7].

❖ **Avantages et inconvénients de la technique co-précipitation**

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

- Elle ne demande pas de dispositifs compliqués.
- Homogénéité du mélange des sels obtenus lors de la précipitation [8].
- Haute pureté du produit.
- Stœchiométrie déterminée et exemptes d'impuretés.
- Tailles de grains contrôlés.
- Obtention d'une surface spécifique de produits importante.
- Nécessitant pas de solvant organique.
- Faible traitement thermique [9].

Cependant, elle présente aussi des inconvénients comme :

- 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.
- 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 [8].

II.2.2.2 Méthode Sol-gel

Le procédé sol-gel, correspondant à l'abréviation « solution-gélification », est à priori très simple, il s'apparente à celui qu'utilise les chimistes pour fabriquer un matériau polymère (la polymérisation). Cette polymérisation se base sur la transformation en phase solide d'une solution liquide à base de précurseurs [10].

Le procédé sol-gel fait appel à des précurseurs moléculaires en solution qui se transforment progressivement en un réseau d'oxydes par des réactions de polymérisation. La solution de départ est constituée d'un précurseur généralement un alcoxyde métallique de formule : $M(OR)_n$ ou M : est un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type $(-C_nH_{2n+1})$ auquel un solvant s'ajoute ; parfois un catalyseur et de l'eau [11]. Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont :

- **Voie inorganique ou colloïdale** : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- **Voie métallo-organique ou polymérique** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie [12].

II.2.2.2.1 Mécanisme réactionnels sol-gel

La réaction Sol-Gel se fait en deux étapes : la synthèse du « sol » puis la formation du « gel ».

❖ Synthèse du « sol »

Un sol est défini comme étant une dispersion stable dans un liquide de particules colloïdales. La synthèse d'un « sol » se fait à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acidulée ou basique contenant des précurseurs. C'est la réaction d'hydrolyse. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol » par le biais de réactions de condensation en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé « gel » [13].

❖ Réaction d'hydrolyse [14]

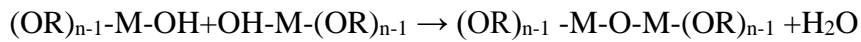
La réaction d'hydrolyse est donnée par la transformation suivante :



❖ Formation du « gel »

Un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans un réseau solide. Lorsque le liquide est l'eau, on parle d'un aquagel ou hydrogel, si c'est de l'alcool on parle d'alcoigel [13].

❖ Réaction de Condensation-polymérisation [14]



II.2.2.2 Traitement thermique

Lorsque l'élaboration de la solution est complète, il est possible de préparer le matériau souhaité sous différentes formes, qu'elles soient massives, en couches minces ou en poudre. Pour de nombreuses applications, les gels doivent être séchés, c'est-à-dire subir à une opération d'évacuation du solvant.

❖ Séchage

Une fois gélifié, le matériau subit un séchage dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage entraîne un rétrécissement de volume. Le procédé de séchage permet l'obtention du matériau sol-gel, cela nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie [15]. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux.

Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

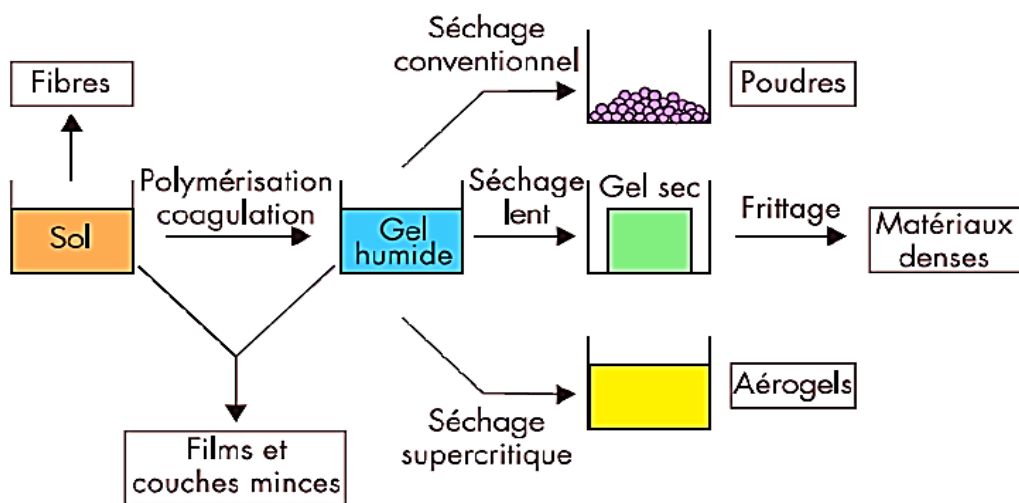


Figure II.1 Différents types de séchage.

- **Les xérogels** : le séchage intervient par évaporation à pression atmosphérique et permet d'obtenir un matériau massif ou une poudre (Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel).
- **Les aérogels** : le départ du solvant est réalisé par évacuation hypercritique conduisant à un matériau de très faible densité [16].

❖ Recuit

Le traitement thermique du recuit est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau. Les recuits sont généralement réalisés aux températures comprises entre 300°C et 700°C [17].

II.2.2.2.3 Avantages et inconvénients du procédé sol-gel

Le procédé sol-gel possède de nombreux avantages [18] :

- Obtention des poudres fines.
- Grande pureté et homogénéité du matériau.
- Contrôle de la structure et de la composition à l'échelle moléculaire.
- Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs.
- Synthèse de nouvelles phases cristallines à partir de solides non cristallins.
- La synthèse des matériaux se fait à des températures relativement basses en comparant à la méthode par voie solide, d'où une économie d'énergie thermique.
- Possibilité de dopage relativement simple en phase sol.

Malgré ces avantages, le procédé sol-gel a des inconvénients :

- Des groupements hydroxyles et des carbonates restent après traitement thermique.
- Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs
- Un retrait du gel important lors du séchage.
- Coût des précurseurs très élevé.

II.3 Méthode de préparation du composé $ZnAl_2O_4$

La méthode sol-gel a été utilisée pour préparer les oxydes $ZnAl_2O_4$. Cette méthode est basée sur l'acide citrique comme agent de complexation qui est très efficace pour la synthèse de notre échantillon, car il possède la propriété de chélater les métaux et former un complexe soluble et très stable. Cette méthode a l'avantage de produire des poudres très fines de grande homogénéité.

Les produits de départ nécessaires pour la synthèse des poudres, sont des nitrates de Zinc $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ et d'Aluminium $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. L'eau distillée comme un solvant et l'acide citrique $C_6H_8O_7$ est l'agent complexant.

On dissout chaque quantité $m(g)$ de nitrates métalliques [$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$], [$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$], et d'acide citrique $C_6H_8O_7$ dans des volumes d'eau distillé. Après la dissolution

totale des produits, on mélange les solutions des nitrates dans un seul bécher qui est placé dans un bain-marie jusqu'à ce que la température soit comprise entre 80 et 90 C°, avec agitation continue. Lors du chauffage, on ajoute de l'acide citrique dissout dans l'eau distillé, goutte à goutte avec la burette.

Par la suite, la solution est séchée selon le cycle thermique suivant :

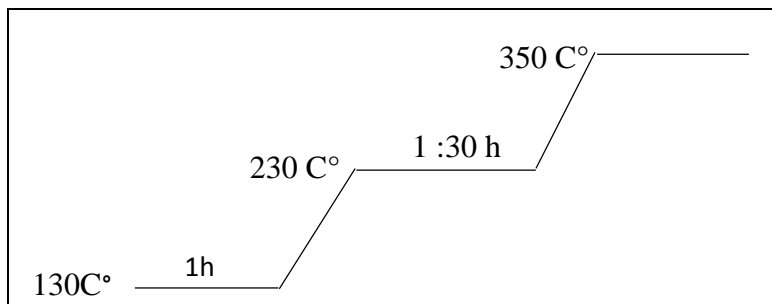


Figure II.2 Cycle du traitement thermique suivi lors de la synthèse du composé $ZnAl_2O_4$

A la fin du séchage, c'est-à-dire à 350°C, une poudre marron grumeleuse est obtenue. Cette poudre est broyée par un mortier pour obtenir une fine poudre marron amorphe. Elle est ensuite calcinée à 1000°C pendant 5 h à une vitesse de chauffe de 5°C/min pour obtenir le produit final.

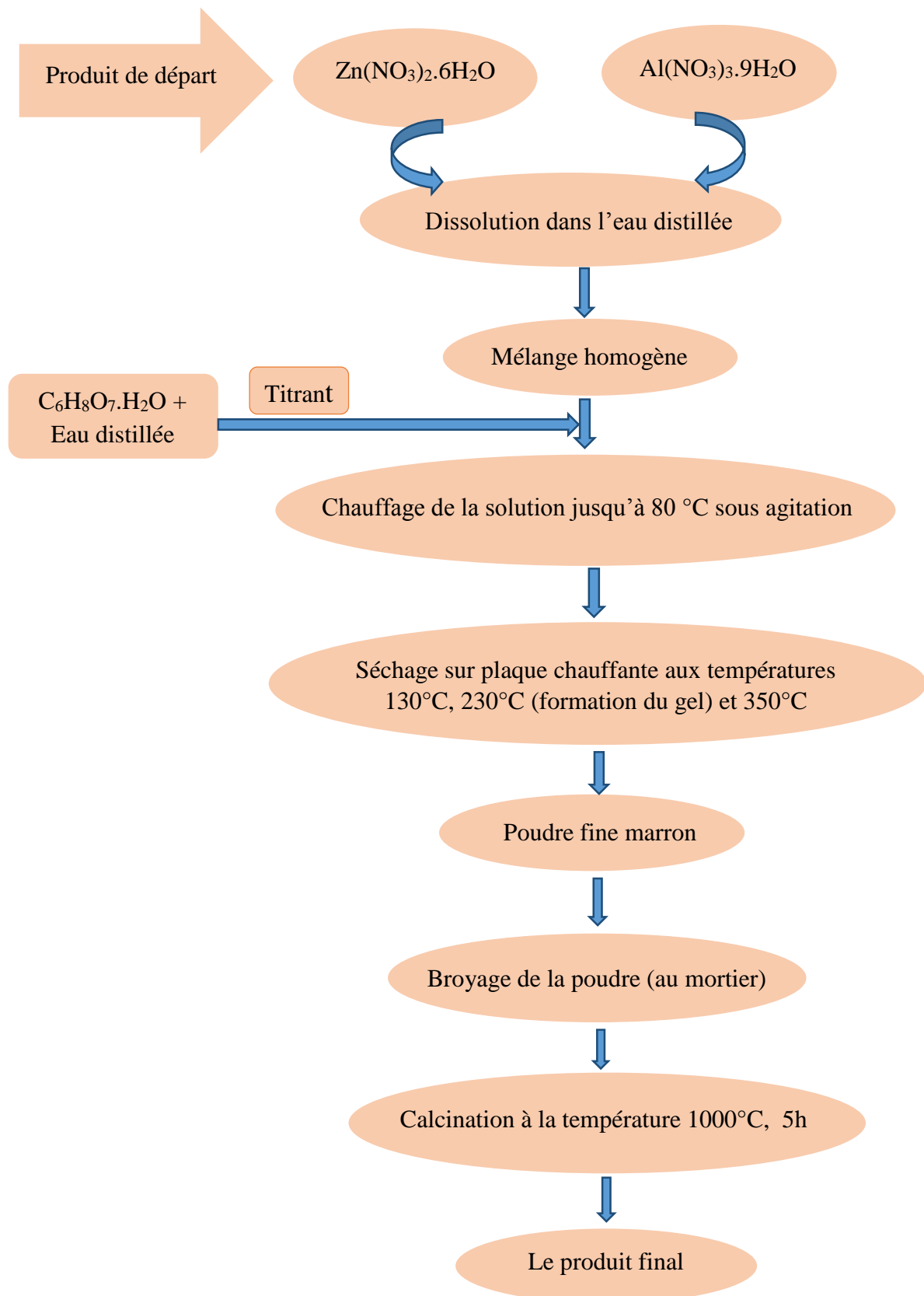


Figure II.3 Les différentes étapes de synthèse sol-gel du composé ZnAl_2O_4



1 Dissolution des précurseurs



2 Le mélange et chauffage à 80°C



3 Séchage à 130°C



4 Séchage à 230 °C (formation du gel)



5 Séchage à 350 °C

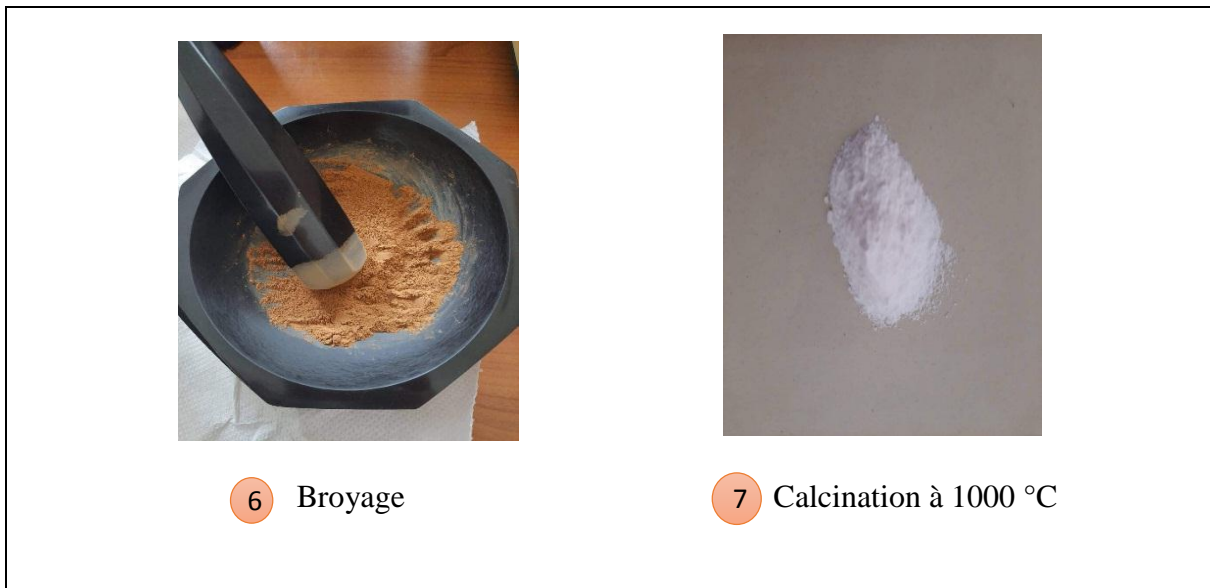


Figure II.4 Les étapes de préparation de la poudre ZnAl_2O_4 par la méthode sol gel.

II.4 Technique de caractérisation

II.4.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est l'une des méthodes les plus utilisées dans la caractérisation des matériaux. Elle permet de déterminer les distances interatomiques (les paramètres de maille) et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Cette méthode de caractérisation ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou poly cristallins).

Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par des rayons X permet de connaître sa nature cristallographique. Par ailleurs, elle permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation. Elle se décline sous différents principes et techniques [19].

II.4.1.1 Principe de la diffraction des rayons X

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 0.01 et 10\AA , mais le domaine utilisé pour la caractérisation des matériaux est $[0.1-10]\text{\AA}$ [20].

La surface de l'échantillon est irradiée avec un faisceau de rayons X qui a un angle de 2θ avec le faisceau incident. Un détecteur de RX reçoit une partie du faisceau diffracté et mesure son intensité qui doit être envoyée à un ordinateur qui va traiter les données et nous donne un diffractogramme [21], constituée de pics caractéristiques des plans réticulaires diffractant. La position de chaque pic,

c'est-à-dire, l'angle de diffraction θ dépend de l'orientation et de la distance réticulaire de la famille de plans diffractant [22]. Cet angle vérifie la relation de Bragg :

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

Avec:

d_{hkl} : représente la distance inter-réticulaire du réseau cristallin.

λ : est la longueur d'onde du faisceau incident.

n : est un entier qui représente l'ordre de la réflexion.

θ : représente l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon.

La loi de Bragg dépend de la distance entre les plans réticulaires du réseau cristallin, ainsi chaque famille des plans de distance inter-réticulaire d_{hkl} est à l'origine d'un faisceau diffracté sous un angle d'incidence θ [20].

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatiques (de longueur d'onde λ) tombe sur un matériau métallique, une partie du faisceau est diffusée par les atomes du cristal, c'est-à-dire réémise sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde. Pour que l'intensité du rayonnement X réémis soit observable, il faut que les rayonnements diffusés par les différents atomes du cristal soient en phase et forment ainsi un faisceau diffracté [23]. Cette condition de diffraction est illustrée sur la figure II.5.

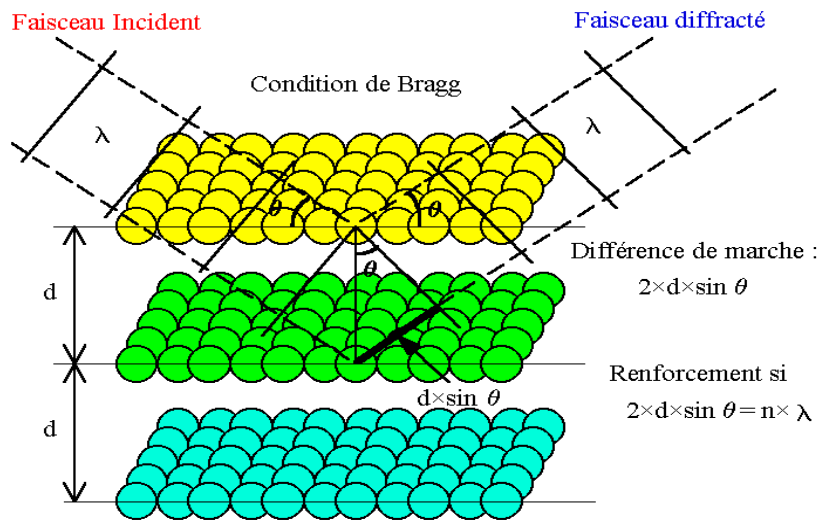


Figure II.5 Famille de plans cristallins en condition de Bragg [24].

II.4.1.2 Appareil utilisée

L'analyse par DRX a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre PANALYTICAL EMPYREAN à goniomètre automatique, il est équipé d'un tube à anticathode de cuivre dont les longueurs d'onde, $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ sont égaux respectivement à 1,54056 Å et 1,54439 Å. Les conditions d'excitation sont les suivantes : $U = 40$ kV et $I = 40$ mA. Le domaine angulaire (en 2θ) balayé est compris entre 10 et 90° avec un pas de comptage de 0.026°.



Figure II.6 Diffractomètre de type PANALYTICAL EMPYREAN.

II.4.1.3 Analyse par diffraction des rayons X sur poudre

Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder aux diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé :

- **La position** : la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille.
- **La forme** : la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.
- **L'intensité relative** : la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline.

L'identification des échantillons s'effectue en comparant le diagramme expérimental à des diagrammes de référence qui constituent le fichier standard J.C.P.D.S (Joint Comité for Poudre Diffraction Standards) [25].

II.4.1.4 Détermination de la taille moyenne des cristallites

➤ Méthode de Scherrer

La méthode de Scherrer est la plus simple à utiliser et donne un ordre de grandeur, sous-estimé de la taille des cristallites car les contraintes sont négligées. Dans cette méthode, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense. Le diamètre moyen, D , des cristallites diffractant est donné par la formule suivante :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{II.2})$$

Où :

k : Facteur de forme ($k \cong 0.9$)

D : Taille moyenne des cristallites en (Å),

λ : Longueur d'onde du rayonnement incident en (Å),

θ : est l'angle d'incidence en degrés

β : Largeur à mi – hauteur corrigée du facteur de contribution de l'appareillage à l'élargissement des raies de diffraction en (rad) [26].

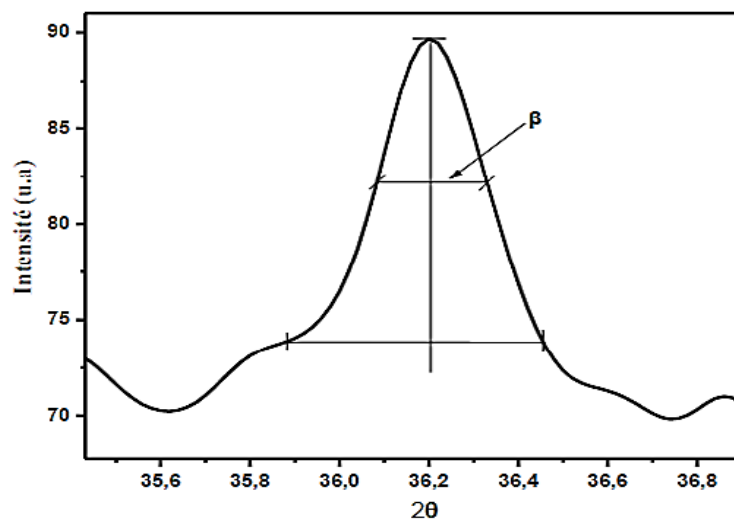


Figure II.7 Illustration montrant la détermination de la largeur à mi-hauteur à partir du pic de diffraction des rayons X.

➤ Méthode Williamson-Hall

La représentation de Williamson-Hall permet de séparer les effets liés à la taille des cristallites et aux micro-contraintes. Ceci est exprimé par la relation suivante :

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D_{sc}} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (\text{II.3})$$

β : est la pleine largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics DRX.

θ : est l'angle de diffraction.

K: est la constante de Debye Scherrer.

λ : est la longueur d'onde des rayons X incidents.

Le diagramme de Williamson-Hall consiste à représenter $\beta \cos \theta$ en fonction de $4 \sin \theta$. Ce diagramme permet de déterminer [27, 28] :

-le taille apparente des cristallites D à partir de la valeur de l'ordonnée à l'origine.

-la déformation du réseau cristallin à partir de la pente de cette droite.

II.4.1.5 Détermination des distances inter-réticulaires et des paramètres de maille

La distance inter-réticulaire d_{hkl} est donnée par la relation suivante :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (\text{II.4})$$

Avec :

- d_{hkl} : la distance inter-réticulaire des plan hkl
- h, k, l : les indices de Miller des plans réticulaires
- a, b, c : les dimensions élémentaires de la maille
- θ_{hkl} ou θ est l'angle d'incidence en degrés

Pour déterminer le paramètre de maille a on applique les formules II.1 et II.4, on obtient une troisième formule (pour le cas du spinelle) :

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin^2 \theta} \quad (\text{II.5})$$

Pour le calcul, on choisit toujours dans le cas des spinelles le pic le plus intense [29].

II.4.1.6 Méthode de Rietveld pour l'analyse des diagrammes de DRX

La méthode de Rietveld est une méthode d'analyse en diffractométrie des rayons X ou de neutrons sur poudre. Elle fut développée en 1969 par le cristallographe néerlandais Hugo Rietveld. La plupart des méthodes d'analyses utilisant le DRX sont basées sur la hauteur ou la surface des pics individuels de diffraction. Ce n'est pas le cas de la méthode de Rietveld qui prend en compte plusieurs autres facteurs.

Pour simuler la forme de chaque pic, on peut recourir à une fonction mathématique, à priori, sans signification spécifique, par exemple une fonction gaussienne, lorentzienne, ou une fonction de pseudo-Voigt (qui est un mélange d'une gaussienne et d'une lorentzienne), et affiner sa largeur à mi-hauteur H (FWHM, « Full Width at Half Maximum » en anglais). On a par conséquent autant de largeurs à affiner que de pics.

Cependant, on sait que la largeur est une fonction dépendante de la position 2θ du pic de diffraction, on peut par conséquent lier les largeurs des pics appartenant à une même phase par cette fonction et affiner les paramètres de la fonction.

La méthode consiste, en prenant en compte le profil du diffractogramme de poudre, à ajuster le profil calculé au profil observé, à partir d'une hypothèse structurale correcte. Cette méthode est basée sur la minimisation par la méthode des moindres carrés de la fonction [30].

$$M = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (\text{II. 6})$$

Avec :

Y_i : l'intensité observée pour un angle de diffraction $2\theta_i$

Y_{ci} : l'intensité calculée pour un angle de diffraction $2\theta_i$

W_i : est le poids associé à l'intensité Y_i .

II.4.1.6.1 Facteurs d'accords utilisés dans les méthodes d'affinement

➤ Facteurs d'accord de profil

Le résidu de profil ou " R - pattern " :

$$R_p = \frac{\sum_N |y_{iobs} - y_{icalc}|}{\sum_N y_{iobs}} \quad (\text{II. 7})$$

Le résidu pondéré du profil ou " R - weighted pattern " :

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i \left[y_i - \left(\frac{1}{c} \right) y_{ci} \right]^2}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (\text{II.8})$$

$$\text{Goodness of Fit } \mathbf{G}_{\text{OF}} = (\chi^2)^{1/2} : \quad \mathbf{G}_{\text{OF}} = \left[\frac{\sum w_i \left[y_i - \left(\frac{1}{c} \right) y_{ci} \right]^2}{N-P+C} \right]^{1/2} \quad (\text{II.9})$$

Avec :

N : le nombre de points de la partie du diagramme affinée.

P : le nombre de paramètres ajustés.

C : le nombre des contraintes appliquées.

$y_{i \text{ obs}}$ et $y_{i \text{ calc}}$: sont les intensités observées et calculées au point $2\theta_i$.

Le facteur pondéré R_{wp} et le facteur G_{OF} (Goodness of Fit) sont ceux qui reflètent le mieux l'avancement de l'affinement car leur numérateur contient le résidu χ^2 qui est minimisé. La valeur théorique minimale de R_{wp} est donnée par le facteur attendu en l'absence d'erreurs systématique ($R_{\text{expo}} = R_{\text{wp}} / G_{\text{OF}}$) [31].

➤ Facteurs d'accord de structure

$$R_{\text{Bragg factor}} : \quad \mathbf{R}_{\text{B}} = \frac{\sum_N |I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}}|}{\sum_N I_{\text{obs}}} \quad (\text{II.10})$$

$$\text{Où} \quad \mathbf{I}_{\text{k}} = \sum \mathbf{I}_{\text{K}}^{\text{cal}} \Omega_{\text{iK}} \frac{y_i - y_{\text{ib}}}{y_{\text{ci}} - y_{\text{ib}}} \quad (\text{II.11})$$

$$\text{On utilise aussi le "R-structure factor" défini par : } \mathbf{R}_{\text{F}} = \frac{\sum_N \left| \frac{1}{I_{\text{obs}}^2} - \frac{1}{I_{\text{cal}}^2} \right|}{\sum_N \frac{1}{I_{\text{obs}}^2}} \quad (\text{II.12})$$

Le R_{B} constitue probablement le meilleur critère pour juger la qualité de l'affinement. Par contre, la valeur R_{WP} est dominée par la fonction de profil et elle est peu sensible aux paramètres structuraux, il est donc préférable de l'utiliser pour juger le profil. Parmi les autres facteurs utilisés, on peut également mentionner :

$$\mathbf{R}_{\text{exp}} = \left[\frac{(N-P+C)}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (\text{II.13})$$

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}} \right)^2 = \frac{\sum w_i \left[y_i - \left(\frac{1}{c} \right) y_{ci} \right]^2}{(N-P+C)} \quad (\text{II.14})$$

Où N , P et C sont respectivement le nombre d'informations utilisées, le nombre de paramètres affinés et C le nombre de contraintes.

Le "Goodness-of-Fit" χ devrait tendre vers l'unité pour un affinement réussi, mais n'a plus aucun sens s'il est inférieur à 1. Dans la pratique sa valeur est beaucoup plus élevée [32].

II.4.2 Spectroscopie UV-vis

II.4.2.1 Description

La spectroscopie UV-visible est une technique très intéressante qui permet, grâce à la loi de Beer-Lambert, la détermination de la concentration d'un échantillon, puisqu'elle est proportionnelle à l'absorbance, en mettant en jeu des photons de longueurs d'ondes comprises entre 200 et 800 nm.

La spectrophotométrie UV-visible constitue une technique de choix pour l'analyse qualitative et surtout quantitative d'un grand nombre d'espèces (couche mince et poudre). Cette technique nous 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. Les domaines de longueurs d'onde considérés sont, pour la radiation ultraviolette (UV), compris entre 200 et 400 nm et entre 400 et 800 nm pour la radiation du visible (Vis) [33].

II.4.2.2 Principe

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. 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 [34].

Le spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible, une lampe au deutérium qui émet des longueurs d'ondes de 180 à 400 nm (ultraviolet) et une lampe au tungstène qui permet de sélectionner des ondes de 400 à 800 nm (visible)). Un monochromateur mobile permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme spectrale. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée est réfléchi par un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité transmise par rapport à l'intensité d'émission.

A partir des spectres UV-Visible il est possible de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite (Gap) et les indices optiques. Les courbes expérimentales de transmission et d'absorption sont enregistrées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau sur la gamme de longueur d'onde allant de 200 jusqu'à 800 nm. Les cellules utilisées sont en quartz. Le spectrophotomètre est piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel [35].

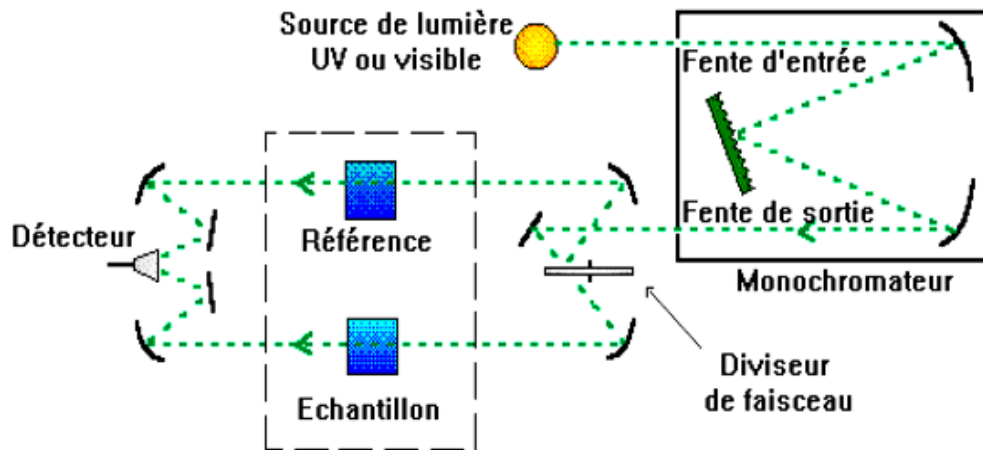


Figure II.8 Schéma du principe de la spectroscopie UV-Vis.

II.4.2.3 Mesure des paramètres optiques

II.4.2.3.1 Coefficient d'absorption

Les spectres obtenus donnent la variation de la transmittance en pourcentage (%) en fonction de la longueur d'onde (nm). Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de l'échantillon (d), on peut déterminer le coefficient d'absorption (α) en fonction de la longueur d'onde par la loi de Beer-Lambert.

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.15})$$

Si on exprime la transmittance T en (%), le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T\%} \quad (\text{II.16})$$

d : épaisseur de l'échantillon.

T : transmission mesurée.

Et si l'on exprime I_0 est l'intensité de la lumière incidente, I est l'intensité lumineuse transmise ; cette relation peut s'écrire [36] :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (\text{II.17})$$

II.4.2.3.2 Gap optique

Pour déterminer les valeurs du gap d'un matériau, plusieurs approches sont possibles selon qu'il se présente sous forme d'une couche mince. Souvent, le spectre d'absorption de l'échantillon est enregistré en mode transmission. Le gap optique est déterminé en appliquant le modèle de Tauc dans la région de la haute absorption :

$$\alpha hc = A(h\nu - E_g)^n \quad (\text{II.18})$$

A : constante

E_g [eV] : gap optique

$h\nu$: l'énergie d'un photon

Pour un matériau à gap direct $n=1/2$ et pour un semi-conducteur à gap indirect $n=2$

Ainsi, si l'on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon E sachant que :

$$E = h\nu \text{ (eV)} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \text{ (nm)} \quad (\text{II.19})$$

Et que l'on prolonge la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $(\alpha h\nu)^2 = 0$), on obtient la valeur de E_g .

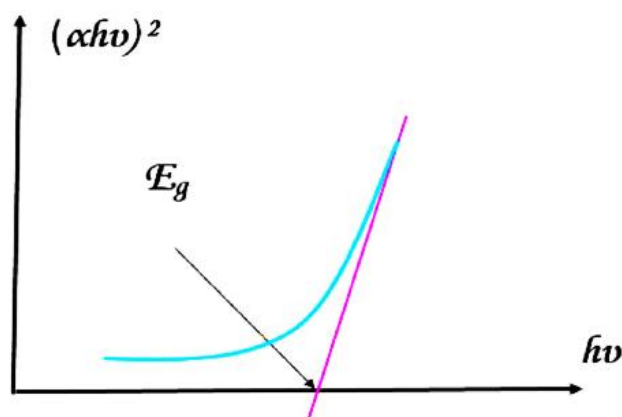


Figure II.9 Détermination du gap d'énergie [37].

II.4.3 Spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'étude des phénomènes d'absorption en infrarouge dans les solides inorganiques, permet d'identifier certains groupements ainsi donne des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques, la comparaison entre le rayonnement incident et celui transmis par l'échantillon permet de déterminer les espèces chimiques qu'il contient.

Le domaine infrarouge entre 4000 et 400 cm^{-1} correspond au domaine de vibration des molécules [38]. Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de cet échantillon. Lorsque la longueur d'onde du faisceau émis est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR se retrouve diminuée après l'interaction, conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. Cette absorption n'est pas systématique ; elle dépend de la géométrie de la molécule ainsi que de sa symétrie. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes (force de la liaison) et de leur masse. 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 [39].

Cette technique peut donner des renseignements 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.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

Qualitatives : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.

Quantitatives : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption [40].

II.4.4 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie employée pour connaître la morphologie (forme, dimension, arrangement de particules, etc.), la topologie de surface (relief, texture, etc.), la composition chimique (ratios relatifs d'éléments chimiques) et fournir de

précieuses informations cristallographiques (structure atomique). Cette technique permet d'analyser dans échantillons de différentes formes, compositions et tailles. Elle permet aussi d'obtenir des images à fort grossissement et à haute résolution [41].

II.4.4.1 Principe

Le principe de la microscopie électronique à balayage s'appuie sur les interactions électron - matière. Dans une enceinte maintenue sous vide, un faisceau d'électrons produit par un canon à électrons (cathode), est dirigé puis focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'un système constitué d'un ensemble de lentilles magnétiques et de bobines de balayages appelé la colonne électronique (Figure II.10) [42].

L'interaction du faisceau électronique avec l'échantillon conduit à l'émission de différentes particules et rayonnements : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger et rayons X [43].

Dans un microscope électronique à balayage standard, les électrons secondaires sont utilisés pour la réalisation des images. En effet, ces électrons sont très sensibles au milieu qui les entoure. Les images sont réalisées par la collecte des électrons secondaires de très faible énergie (<50 eV) par un détecteur formé d'un scintillateur couplé à un photomultiplicateur [44]. Le détecteur enregistre l'intensité du flux d'électrons qui est directement liée à la topographie du point d'impact et à la nature de la surface en ce point. En balayant ainsi le faisceau incident sur la surface de l'échantillon, on arrive à faire sa cartographie et déterminer ainsi la morphologie de grains constituant la poudre [42].

II.4.4.2 Appareil utilisée

Pour l'étude morphologique des échantillons, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage au niveau du plateau technique d'analyses physico-chimiques de CRAPC (Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques) à Biskra, de type TESCAN VEGA3, équipé d'un système d'analyse EDX, dont l'interface est pilotée par un logiciel (Figure II.11). La résolution maximale de ce microscope est de 100 nm et fonctionne sous une tension d'accélération de 200 eV à 30 KeV.

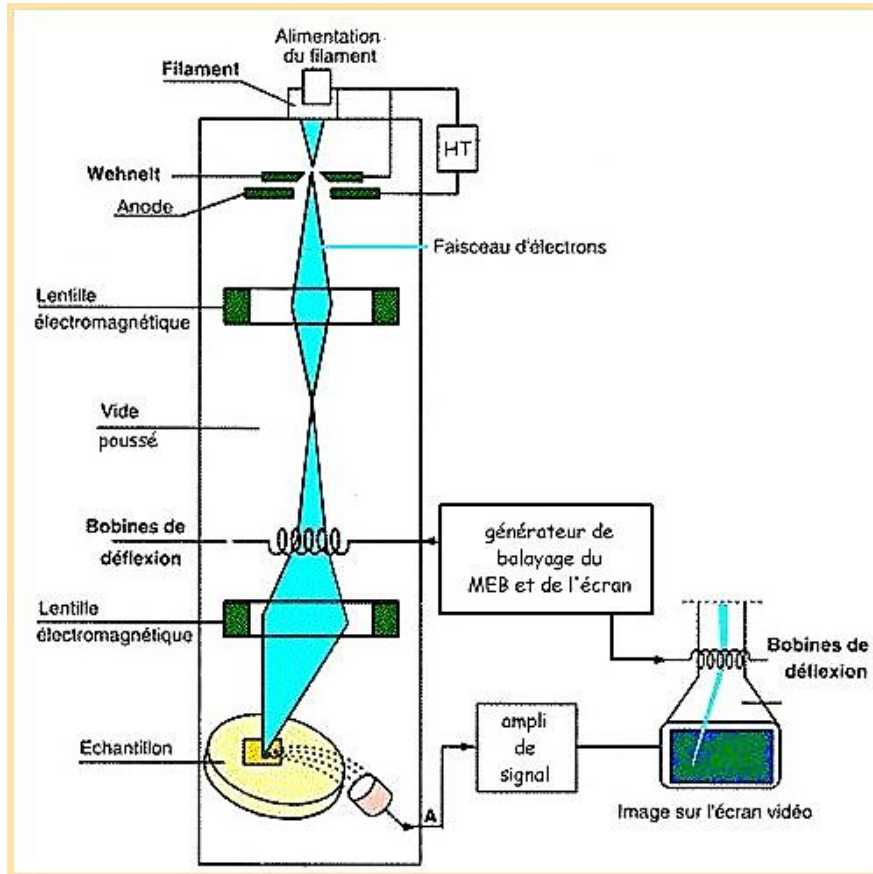


Figure II.10 Schéma du principe du fonctionnement du microscope électronique à balayage.



Figure II.11 Appareil MEB de type TESCAN VEGA3.

Références bibliographiques

- [1] HAMDOUN Mohammed et HAMRI Abdeldjalil, « Synthèse, Caractérisation et Propriétés Photocatalytiques d'un Oxyde Mixte de Pérovskite », Mémoire de Master, Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen (2019).
- [2] PERCA Cristian, « Structure cristalline et magnétique de pérovskites $\text{RBaMn}_2\text{O}_{6-a}$ (où $a = 0$ et $0,5$) », thèse doctorat, Université Paris XI (2005).
- [3] LEBID Mahmoud, « Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système LaFeO_3 », Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra (2012).
- [4] BENAICHA Abdelhakim, « Synthèse et propriétés des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ », thèse de doctorat, Université Mohamed Kheider-Biskra (2018)
- [5] WENSHENG LÜ, « Synthesis of nanosized BaSnO_3 powders », Thèse de Doctorat, Université de Saarlandes, Saarbrücken (2002).
- [6] OUZAOUIT Khalid, « bi-fonctionnels pour applications catalytiques et piézoélectriques, à base d'oxydes de cérium, de lanthane et de langasite », Thèse de Doctorat, Université du Sud Toulon Var (2007).
- [7] D S. Bae, K S. Han & S H. Choi, «Preparation and thermal stability of doped TiO_2 composite membranes by the sol–gel process », *Solid State Ionics*, 109 (3-4), 239-245 (1998).
- [8] KHELIFI Tassadit, « Synthèse et caractérisation des nanoparticules à base de $\text{Bi}_{1-x}\text{Al}_x\text{FeO}_3$. Application : capteur d'humidité », Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (2017).
- [9] MADOUI Nadia, « Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs », Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra (2017).
- [10] BENZINA Romaisa, « Caractérisation physico-chimique des ferrites de cobalt $\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ par voie sol-gel », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra (2019).

- [11] C B. Hurd, « Theories for the mechanism of the setting of silicic acid gels », *Chemical Reviews* 22(3), 403-422 (1938).
- [12] KODOM Tomkouani, « Etudes et caractérisations de couches minces de semi-conducteurs nanostructurés dopés et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux », Thèse de Doctorat, Université de Poitiers (2011).
- [13] KADI ALLAH Imene, « synthèse par voie " Sol-gel " et caractérisation des solution solide de type pyrochlore $(\text{Bi}, \text{X})_{1.5}\text{Sb}_{1.5}(\text{Cu}, \text{Y})\text{O}_{7\pm\delta}$ avec $\text{X}, \text{Y} =$ cation mono-bi-tri-tétravalent », Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf Oran (2015).
- [14] CHELOUCHE Salim, « Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS », Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas – Setif (2012).
- [15] C J. Brinker, A J. Hurd, P R. Schunk, G C. Frye, C S. Ashley, « Review sol-gel thin film formation », *Journal of non- crystalline Solids* 147-148, 424-436 (1992).
- [16] BOURMAL Belkis, « Synthèse et caractérisation structurale des oxydes mixtes de structure perovskite $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x= 0, 0,1- 0,2- 0,3$), Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra (2019).
- [17] RABASTE S, « Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel : applications aux ions terre rare d'Eu³⁺ et aux nanocristaux semi-conducteurs de CdSe », Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, Français (2003).
- [18] KENNOUR Sadia, « Synthèse par technique Sol-gel et caractérisation de composition diélectriques de formulation $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_{3-x}\text{BaTiO}_3$ », Mémoire de Magister, université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (2011).
- [19] DJOUDI Lynda, « Synthèse et propriétés d'oxydes mixtes à base de Lanthane, Aluminium et Nickel », Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra (2016).
- [20] BENYAHIA El-Hachmi, « Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO », Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine (2012).

- [21] DEBBAH Messaoud et SAADALLAH Oussama, « Effets de dopage et de co-dopage par le fluor et le magnésium sur les propriétés des couches minces de ZnO préparées par spray pyrolyse », Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf-M'sila (2020).
- [22] YACOUBI Kahina, « Synthèse des nanoparticules de cuivre par la méthode hydrothermale (Application : Dégradation de bleu de méthylène) », Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (2018).
- [23] NAA Lahcene, « Redetermination structurale de $Al_2(WO_4)_3$ synthèse et caractérisation par diffraction X de composés du système A-P-W-O (A=Cd, Y, La) », Mémoire de Magister, université Badji Mokhtar-Annaba (2007).
- [24] <http://apelh.free.fr/Cristaux/bragg.html>
- [25] OUANIS Abdelali, « Elaboration et caractérisation d'une électrode bi fonctionnelle À base d'une pérovskite $La_{1-x}Sr_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$ », Mémoire de Master, Université d'El Oued (2015).
- [26] BOUKERIKA Allaoua, « Elaboration par voie sol-gel et caractérisation des matériaux inorganiques de type grenats $(Y, Lu)_3Al_5O_{12}$ activés aux ions cérium », Thèse de Doctorat, Université Mohammed Seddik Ben Yahia (2014).
- [27] S. Kumar, I. Coondoo, M. Vasundhara, et al. « Structural, magnetic, magnetocaloric and specific heat investigations on Mn doped $PrCrO_3$ orthochromites ». Journal of Physics: Condensed Matter 29 (19), 195802 (2017).
- [28] R. Mguedla, A B J. Kharrat, M. Saadi, et al, « Structural, electrical, dielectric and optical properties of $PrCrO_3$ ortho-chromite », Journal of Alloys and Compounds 812, 152130 (2020).
- [29] AIT KERROUM Mohamed Alae, « Synthèse et fonctionnalisation de nano-ferrites pour le traitement par hyperthermie », Thèse de doctorat, université de Strasbourg (2019).
- [30] BOUTERNIKH Sara et YAKOUB Sara, « Elaboration et étude de l'effet de la température de recuit sur les propriétés structurales et microstructurales du composé $La_{0.75}Ba_{0.2}Na_{0.05}MnO_3$ », Mémoire de Master, Université Mohammed Seddik Ben Yahia (2020).

- [31] ABA Rafik, « Synthèse et propriétés structurales des matériaux double tungstates $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ et oxo tungstates Lu_2WO_6 dopés terres rares », Mémoire de Master, Université Saad Dahleb Blida 1 (2020).
- [32] BEKHBEKH Souhila, « Etude structurale par la méthode de Rietveld des précurseurs de faible stabilité thermique », Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine (2012).
- [33] CHAOUA Amina et LITIM Khaoula, « Synthèse et caractérisation des nanopoudres de ZnO pur par Sol-gel et hydrothermale », Mémoire de Master, Université Larbi Ben M'hidi- Oum El Bouaghi (2020).
- [34] BENELMADJA Hannane, « Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés », Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine (2011)
- [35] KERMICHE Fouad, « Elaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique », Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri Constantine (2015).
- [36] LAALOUCHE Salima et BACHAR Linda, « Élaboration et caractérisation physico-chimique des couches minces de ZnO:Sn élaborées par spray ultrasonique », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra (2020).
- [37] LABRÈCHE Fayçal, « Elaboration et caractérisation des films minces d'oxyde de titane pur et dopés Nd et Ag Elaboration et caractérisation des films minces d'oxyde de titane pur et dopés Nd et Ag », Thèse de Doctorat, Université Mohammed Seddik Ben Yahia (2018).
- [38] ABBA Malika, « Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT: $\text{Pb}_{1-y} \text{La}_y [\text{Zr}_x \text{Tiz} (\text{Mo}_{1/3} \text{In}_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4} \text{O}_3$ », Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra (2013).
- [39] HAKMEH Noha, « Elaboration et caractérisation de luminophores et céramiques optiques IR à bas d'(oxy) sulfures », Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1 (2014).
- [40] RIDA Kamel, « Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ », Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine (2008).
- [41] HACHANI Samira et BOUREZG Souhila, « Caractérisation physicochimique d'oxydes mixtes », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra (2021).

- [42] MADI Hasna et LAREKACHE Loubna, « Effet du dopage cationique sur les propriétés structurales du composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ », Mémoire de Master, Université Mohamed Seddik Ben Yahia-Jijel (2020).
- [43] BOUSTEAU ALLART Marion, « Ségrégation interfaciale dans les métaux en cours de déformation à chaud : cas du système nickel – soufre », Thèse de Doctorat, Université de Nantes (2012).
- [44] ADAIKA Kaltoum, « Synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes $\text{La Cr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ », Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra (2015).

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus de cette étude, concernant l'élaboration des nano-poudres d'oxyde d'aluminate de zinc (ZnAl_2O_4) par la méthode chimique sol-gel.

Les résultats de cette étude sont obtenus en utilisant les méthodes de caractérisations suivantes : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude des propriétés structurales, la taille des grains et la déformation, l'infrarouge à transformation de Fourier (IRTF) pour déterminer la nature des différentes liaisons présentes dans les nano-poudres, l'absorbance optique dans l'UV-visible pour la détermination des propriétés optique et l'énergie du gap et la microscopie électronique à balayage pour la microstructure.

III.2 Caractérisation structurale par la diffraction des rayons X

Les données de diffraction pour la poudre ZnAl_2O_4 ont été enregistrées à température ambiante à l'aide du diffractomètre PANALYTICAL EMPYREAN. Nous avons utilisé un rayonnement $K\alpha$ d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est égale à 1,54056 Å. L'enregistrement a été effectué sur le domaine angulaire 10- 90° (2 θ) avec un pas de 0.02° (2 θ) et un temps de 0.2 secondes par pas.

Le diagramme de diffraction de la poudre de ZnAl_2O_4 obtenue par la méthode sol-gel après calcination à 1000 C°/5 h enregistré sur la figure III.1, correspond précisément avec le diffractogramme standard de la structure cubique spinelle de ZnAl_2O_4 (JCPDS carte n° 74-1138) et aucun pic impureté n'a été identifié [1]. Il présente des raies étroites et intenses, qui traduisent une bonne cristallisation de notre échantillon et confirment sa présentation sous la forme d'une phase pure.

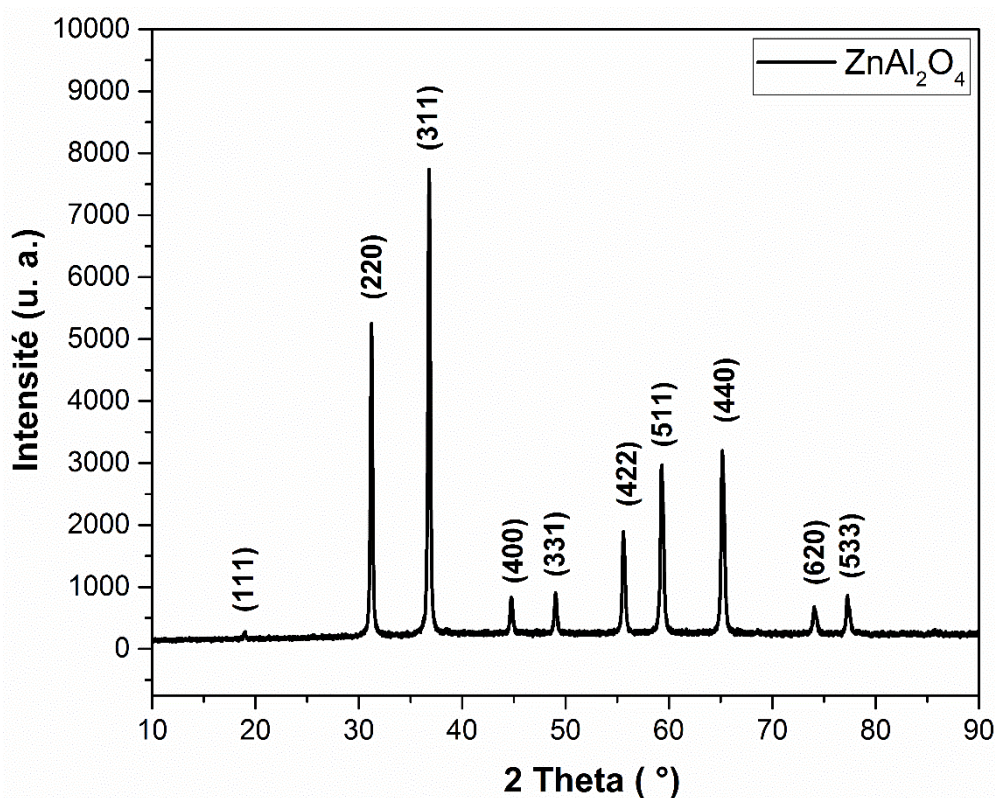


Figure III.1 Diagramme de diffraction des rayons X du composé ZnAl_2O_4 .

Les résultats de la diffraction RX obtenus sont enregistrés dans des fichiers de type *.xrdml. Une conversion par le logiciel X'Pert High Score vers des fichiers *.ASCII est nécessaire pour les convertir vers des fichiers *.csv et *.dat par Excel.

Nous avons effectué l'affinement par le logiciel Fullprof, en se basant sur la méthode de Rietveld. Cette méthode ajuste le diagramme de diffraction simulé au diagramme expérimental et permet de déterminer plusieurs paramètres tel que : les paramètres de mailles, les positions des atomes et les occupations qui permettent de dessiner la structure de notre échantillon. La qualité de l'affinement est vérifiée par la surveillance des paramètres d'affinement qui sont : Goodness of fit (GOF) ≈ 1 , $R_p < 10$ et $R_{wp} < 20$.

Un schéma présentant les étapes de traitement des diffractogrammes est montré sur la figure III.2.

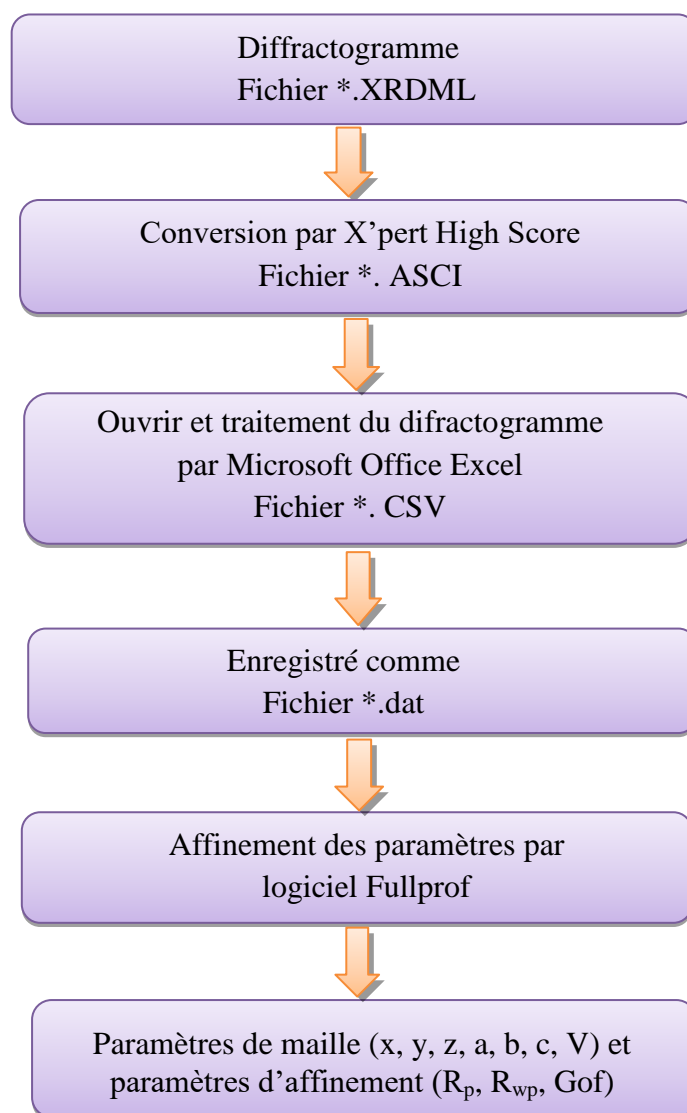


Figure III.2 Schéma présentant la méthode de traitement du diffractogramme de DRX.

III.2.1 Affinement par FullProf

Nous avons effectué l'affinement du spectre de diffraction des rayons X du matériau ZnAl_2O_4 en introduisant les données suivantes dans le software Fullprof :

- Paramètre de maille : $a_0 = 8.082(\text{Å})$ & $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$;
- Groupe d'espace : **F d $\bar{3}m$** ;
- Profile : **Pseudo-Voigt** ;
- Position des atomes

Atome	Site	x	Y	z	Biso	Occupation
Zn1	8a	0.125	0.125	0.125	0.6	1
Al1	8a	0.125	0.125	0.125	0.6	1
Zn2	16d	0.5	0.5	0.5	0.6	1
Al2	16d	0.5	0.5	0.5	0.6	1
O	32e	0.2649	0.2649	0.2649	0.5	1

Tableau III.1 Positions des atomes utilisés pour l'affinement avec Fullprof [2].

Le résultat obtenu de l'affinement par Fullprof du diffractogramme de l'échantillon ZnAl_2O_4 est présenté sur la figure suivante :

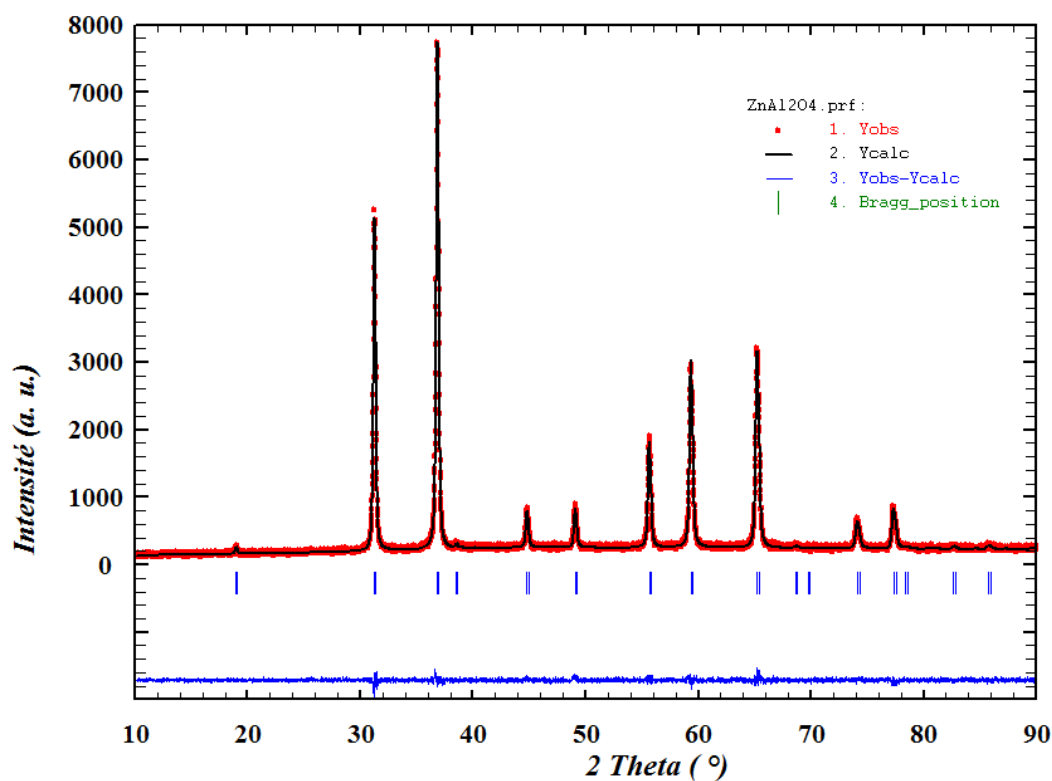


Figure III.3 Affinement par Fullprof du diffractogramme du composé ZnAl_2O_4 : croix rouge (spectre observé), trait plein noir (spectre calculé) ; en bas, des barres verticales représentant les positions de Bragg et la différence entre le diagramme calculé et celui observé.

D'après l'affinement réalisé, on a constaté que le composé ZnAl_2O_4 est cristallisé dans une structure monophasée qui est le spinelle avec le système cubique et le groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. Aucune raie supplémentaire n'a été observé sur le diffractogramme, ce qui reflète la bonne cristallisation de notre échantillon et confirme sa pureté.

Les résultats de l'affinement : les paramètres de maille (a, V) et les paramètres d'affinement (R_p , R_{wp} , R_{Bragg} , R_{exp} , GOF), les positions des atomes, distribution des cations et les distances interatomiques obtenues pour l'échantillon ZnAl_2O_4 sont portés dans le tableau suivant :

ZnAl_2O_4 ($\text{Fd}\bar{3}\text{m}$)							
Paramètres de maille	a = 8,08471 Å			V = 528,436 Å ³			
Positions des atomes	atome	site	x	Y	Z	Biso	Occupation
	Zn1	8a	0.125	0.125	0.125	0.642	0.969
	Al1	8a	0.125	0.125	0.125	0.642	0.031
	Zn2	16d	0.5	0.5	0.5	0.99	0.031
	Al2	16d	0.5	0.5	0.5	0.99	0.969
	O	32e	0.26418	0.26418	0.26418	0.2	1
Distribution des cations	$[\text{Zn}_{0.969}\text{Al}_{0.031}]_{[\text{Td}]}[\text{Zn}_{0.031}\text{Al}_{1.969}]_{[\text{Oh}]} \text{O}_4$						
Distances interatomiques	$[\text{Zn} - \text{O}]_{[\text{Td}]}$			1.94895 Å			
	$[\text{Al} - \text{O}]_{[\text{Td}]}$			1.94895 Å			
	$[\text{Zn} - \text{O}]_{[\text{Oh}]}$			1.91342 Å			
	$[\text{Al} - \text{O}]_{[\text{Oh}]}$			1.91342 Å			
Paramètres de l'affinement	GOF			1,13			
	Rp%			14,60			
	Rwp%			12,60			
	Rexp%			11,01			
	R _{bragg} %			1,45			

Tableau III.2 Résultats de l'affinement par le logiciel Fullprof : Paramètres de maille, positions atomiques, paramètres d'affinement, distribution des cations et les distances interatomiques.

D'après les résultats de l'affinement :

- Le facteur GOF de l'affinement tend vers 1 ;
- Le facteur R_{bragg} est inférieur à 10% ;
- Le facteur de profil pondéré R_{wp} est égal presque au facteur R_{exp} ;

Ce qui reflète la bonne qualité de l'affinement.

La figure III.4 présente le schéma 3D du composé pur ZnAl_2O_4 . Il est généré à l'aide du logiciel VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis) en utilisant le groupe d'espace, les paramètres de mailles et les positions des atomes obtenues de l'affinement par Fullprof.

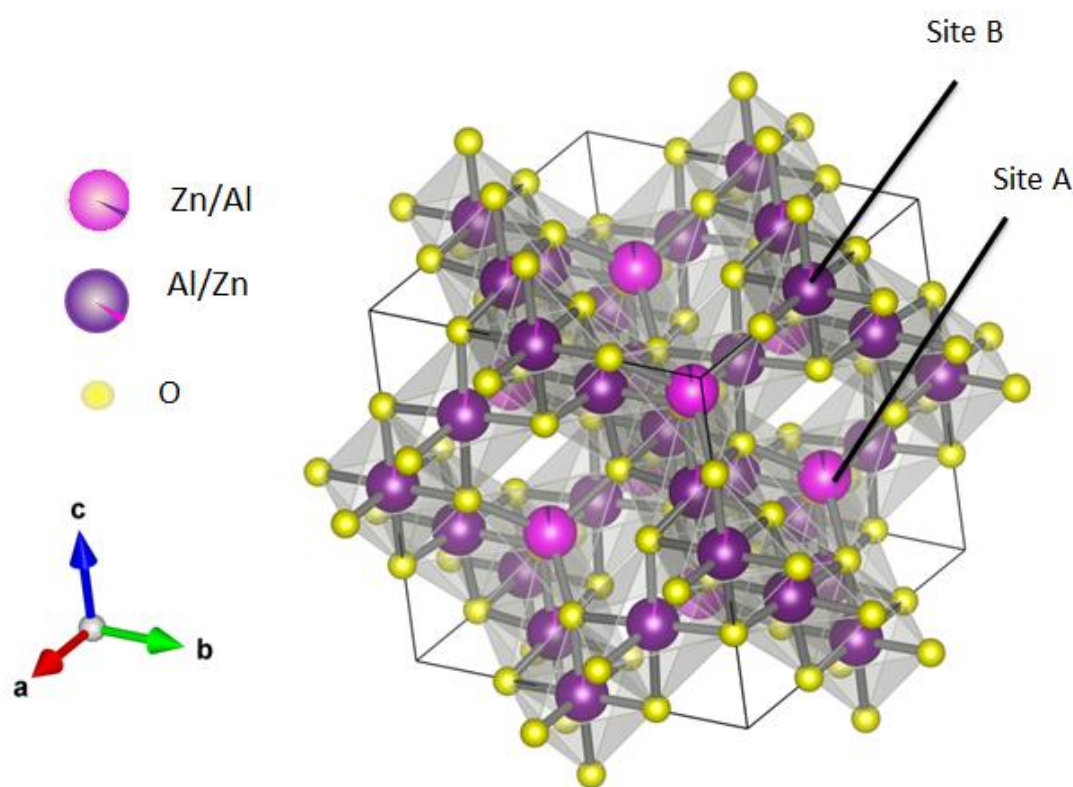


Figure III.4 Présentation en 3D de la Structure cristalline du composé ZnAl_2O_4 .

III.2.2 Estimation de la taille des cristallites et des contraintes internes

La taille des cristallites est un paramètre important pour l'interprétation d'un grand nombre de propriétés physiques. Elle peut être estimée à partir du diffractogramme de la DRX. Précisément, à partir de la largeur à mi-hauteur des pics. Nous estimons cette taille en utilisant deux méthodes : méthode de Scherrer et celle de Williamson-Hall et nous terminons par une comparaison des résultats obtenus.

III .2.2.1 Méthode de Scherrer

La méthode de Scherrer est la plus simple à utiliser et donne un ordre de grandeur, sous-estimé de la taille des cristallites car les contraintes sont négligées. Dans cette méthode, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense. Le diamètre moyen, D_{sch} , des cristallites diffractant est donné par la formule suivante [3, 4] :

$$D_{Sch} = \frac{K \times \lambda}{\beta_{hkl} \times \cos \theta_{hkl}} \quad (III. 1)$$

Avec :

λ : est la longueur d'onde des rayons X en nanomètre, égal à 0.154056 nm ;

K : est une constante liée à la forme des cristallites, égal à 0,9 ;

β_{hkl} : largeur à mi-hauteur exprimée en radians ;

θ_{hkl} : l'angle de diffraction du pic le plus intense.

Application numérique :

$$D_{sch} = \frac{0,9 \times \lambda}{\beta(\text{rad}) \times \cos \theta}$$

$$D_{Sch} = \frac{0,9 \times 0,154056 \times 180}{\beta(^{\circ}) \times \pi \times \cos \theta}$$

$$D_{Sch} = \frac{7,9440}{0.217664 \cos \left(\frac{36,842}{2} \right)}$$

$$D_{sch} = 40,125 \text{ nm}$$

III .2.2.2 Méthode de Williamson-Hall

L'hypothèse de base de cette méthode est que les profils de raies de diffraction X sont ajustés par une fonction de Lorentz qui permet d'appliquer la propriété d'additivité des largeurs des pics. Cette méthode permet d'avoir une estimation conjointe de la taille des cristallites et des micro-contraintes. Dans cette méthode, Williamson et Hall ont proposé la formule suivante [5, 6] :

$$\beta \cos \theta = \varepsilon (4 \sin \theta) + \frac{k\lambda}{D_{W-H}} \quad (III. 2)$$

Avec :

D_{W-H} : taille apparente des cristallites (nm) ;

ε : micro-contrainte (%) ;

K : constante de Bragg ($K= 0.9$) ;

λ : longueur d'onde des RX (nm).

L'équation (III.2) représente une ligne droite, dans laquelle ε est la pente de la ligne et $\frac{K\lambda}{D_{W-H}}$ est l'intersection avec l'axe y.

Considérons l'équation standard d'une droite :

$$y = ax + b \quad (\text{III. 3})$$

En comparant l'équation (III.2) avec l'équation (III.3), nous avons [7] :

$$y = \beta \cos \theta ; \quad a = \varepsilon ; \quad x = 4 \sin \theta ; \quad b = \frac{k\lambda}{D_{W-H}}$$

Pour extraire simultanément la valeur de la taille des cristallites (D_{W-H}) et des micro-contraintes (ε), il faut donc tracer l'évolution de $\beta \cos \theta$ en fonction de $4 \sin \theta$ pour tous les pics de diffraction du spectre. Comme le montre la figure III.5.

L'extrapolation à l'aide d'une droite du diagramme de Williamson et Hall permet d'obtenir d'une part l'ordonnée à l'origine, correspondant à l'inverse de la taille moyenne des cristallites, $\frac{1}{D_{W-H}}$ (nm) et d'autre part la pente qui est proportionnelle aux taux de micro-distorsions ε (%).

Composé	D_{Sch}	D_{W-H}	$\varepsilon(\times 10^{-4})\%$
ZnAl ₂ O ₄	40,125	40,54	1,77853

Tableau III.3 Valeurs de la taille des cristallites calculée par la relation de Scherrer et de Williamson-Hall ainsi que les valeurs des micro-contraintes pour le composé ZnAl₂O₄.

A travers les résultats obtenus dans le tableau III.3, on constate que la valeur de la taille des cristallites calculée par la méthode de Scherrer est très proche de celle obtenue par la méthode de Williamson-Hall. Cette légère différence est due au fait que dans la méthode de Williamson-Hall, tous les pics du diagramme de diffraction sont pris en compte.

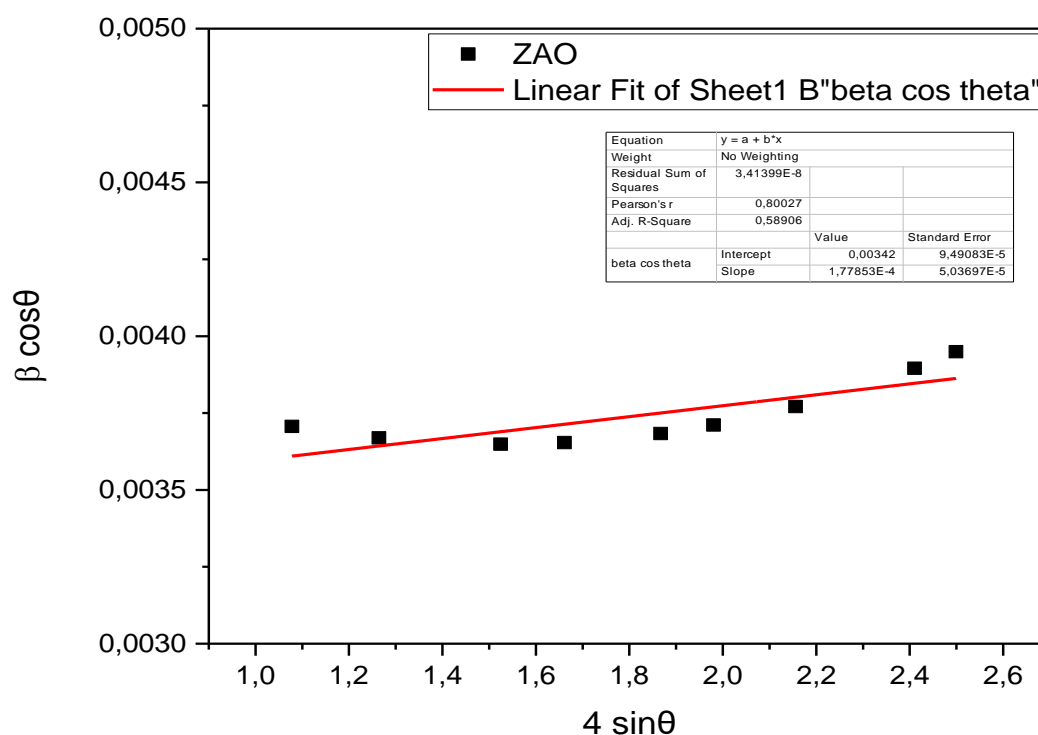


Figure III.5 Tracés de $\beta \cos \theta$ en fonction de $4 \sin \theta$ (diagramme de Williamson-Hall).

III.3 Analyse par spectroscopie FTIR

Des analyses FTIR ont été effectuées pour évaluer la formation de la structure spinelle et des groupes fonctionnels de surface.

La figure III.6 montre le spectre FTIR de poudre calcinée de ZnAl_2O_4 , enregistré dans la plage de 400 à 4000 cm^{-1} . En général, le spectre FT-IR de l'échantillon montre de faibles bandes d'absorption à environ 3484 , 2337 , 1633 et 1423 cm^{-1} . La bande à 3484 peut être principalement liée à la fréquence de vibration du groupe hydroxyle [$\nu(\text{OH})$] [8]. Le deuxième pic centré à 1633 est lié à la fréquence de déformation angulaire de l'eau [$\nu(\text{H-O-H})$]. Une bande d'absorption à 2337 cm^{-1} peut être due à la vibration d'étirement asymétrique $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ du CO_2 présent dans l'atmosphère ou à l'intérieur de l'échantillon [9]. Un petit pic observé à 1423 cm^{-1} est lié à des composés organiques [10].

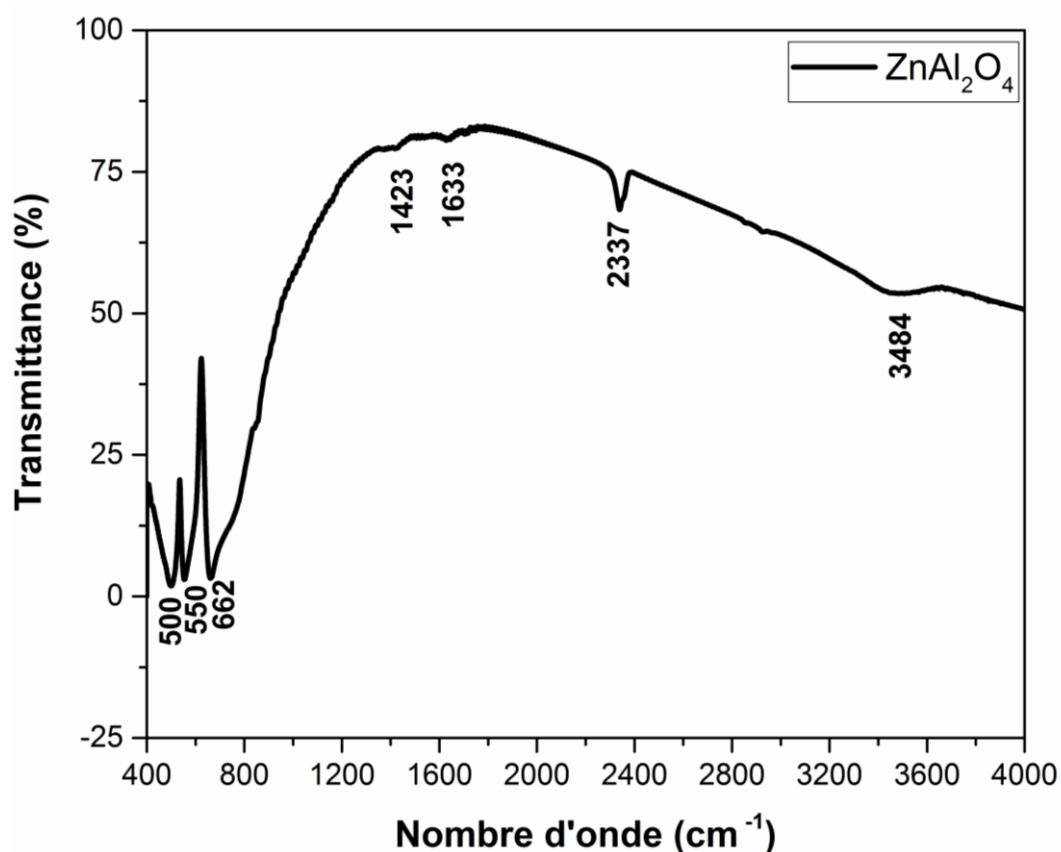


Figure III.6 Spectre infrarouge de la nanopoudre de ZnAl₂O₄.

Trois bandes caractéristiques bien définies décrivant la formation de la structure spinelle ZnAl₂O₄ sont observées dans la gamme de 400-800 cm⁻¹. Ces bandes localisées à 662 et 550, 500 cm⁻¹ sont attribuées aux modes de vibration des liaisons Zn – O, Al – O et Zn – O – Al dans les groupes tétraédriques ZnO₄ et octaédrique AlO₆ de la structure spinelle, ce qui est conforme aux données de la littérature [11, 12]. Les bandes étroites est un signe de la bonne cristallisation du ZnAl₂O₄.

III.4 Caractérisation optique par la spectroscopie UV-Visible

Pour les matériaux, plusieurs techniques peuvent être appliquées pour caractériser les propriétés optiques et estimer l'énergie de leur gap. Parmi ces méthodes, la spectroscopie d'absorption optique dans le domaine UV-visible, en tant que technique non destructive et rapide, est l'une des méthodes les plus pratiques pour révéler les structures énergétiques et les propriétés optiques des matériaux semi-conducteurs. Pour cela, nous avons réalisé les mesures à l'aide d'un spectromètre UV-visible, dans la gamme 200-800 nm.

III.4.1 Absorbance optique

Le spectre d'absorption UV visible du composé ZnAl_2O_4 est représenté sur la figure III.7.

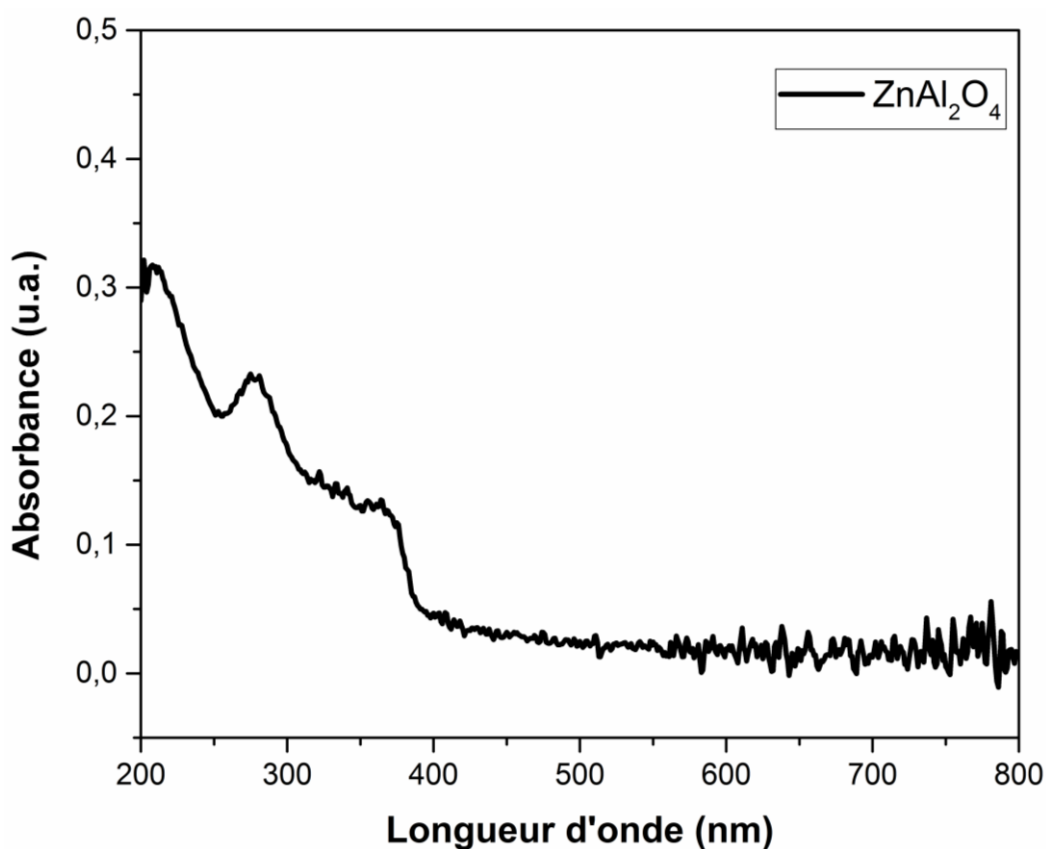


Figure III.7 Spectre d'absorption optique de l'échantillon ZnAl_2O_4 .

A partir de cette courbe, le spectre de ZnAl_2O_4 peut être divisé en deux régions :

Région ultraviolette [$200 < \lambda < 400$] : caractérisée par la présence de bandes d'absorption. Cette zone d'absorption dans les hautes énergies est utilisée pour la détermination du gap optique qui correspond au transfert de charge entre la bande de valence (O^{2-} , $2p^6$) et la bande de conduction constituée des orbitales $4s$ et $4p$ du zinc (Zn^{2+} , $4s^0 4p^0$) (les niveaux énergétiques des orbitales vides de l'aluminium sont trop élevés pour être impliqué dans le transfert de charge). La présence de plusieurs bandes peut être attribuée à l'existence d'autres niveaux de défauts dans la bande de conduction et la bande de valence du matériau préparé.

Région visible [$400 < \lambda < 800$] : le composé ZnAl_2O_4 ne comporte aucune bande d'absorption. Néanmoins, on constate une légère absorption constante et monotone due aux défauts de structure. Comme l'absorption est faible dans le domaine visible, on déduit que les nano-cristallites de ZnAl_2O_4 sont transparentes dans le domaine du visible.

III.4.2 Gap optique

La connaissance de la valeur de la bande interdite est indispensable dans toute étude des propriétés des semi-conducteurs. Le calcul du gap est déterminé par la méthode de Tauc.

❖ La méthode de Tauc

Le coefficient d'absorption optique α , est calculé en utilisant la relation suivante [13] :

$$\alpha = \frac{2,303 \times A}{d} \quad (\text{III. 4})$$

Où :

d : est l'épaisseur de l'échantillon (dans notre cas d de la cuve est : 1 cm) ;

A : est l'absorbance de l'échantillon.

Dans la région de forte absorption pour un gap direct, les variations de α sont reliées au gap du matériau par la relation :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III. 5})$$

Avec :

A : constante.

E_g : gap optique (eV).

$h\nu$: énergie de photon (eV).

α : coefficient d'absorption (cm^{-1}).

En traçant la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon incident ($E = h\nu$) sachant que:

$E = h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})}$ et par extrapolation linéaire (intersection de la partie linéaire de la courbe avec l'axe des abscisses, c'est-à-dire quand $(\alpha h\nu)^2 = 0$) on obtient la valeur de la largeur de la bande interdite ou le gap optique E_g [14, 15] (voir figure III.8).

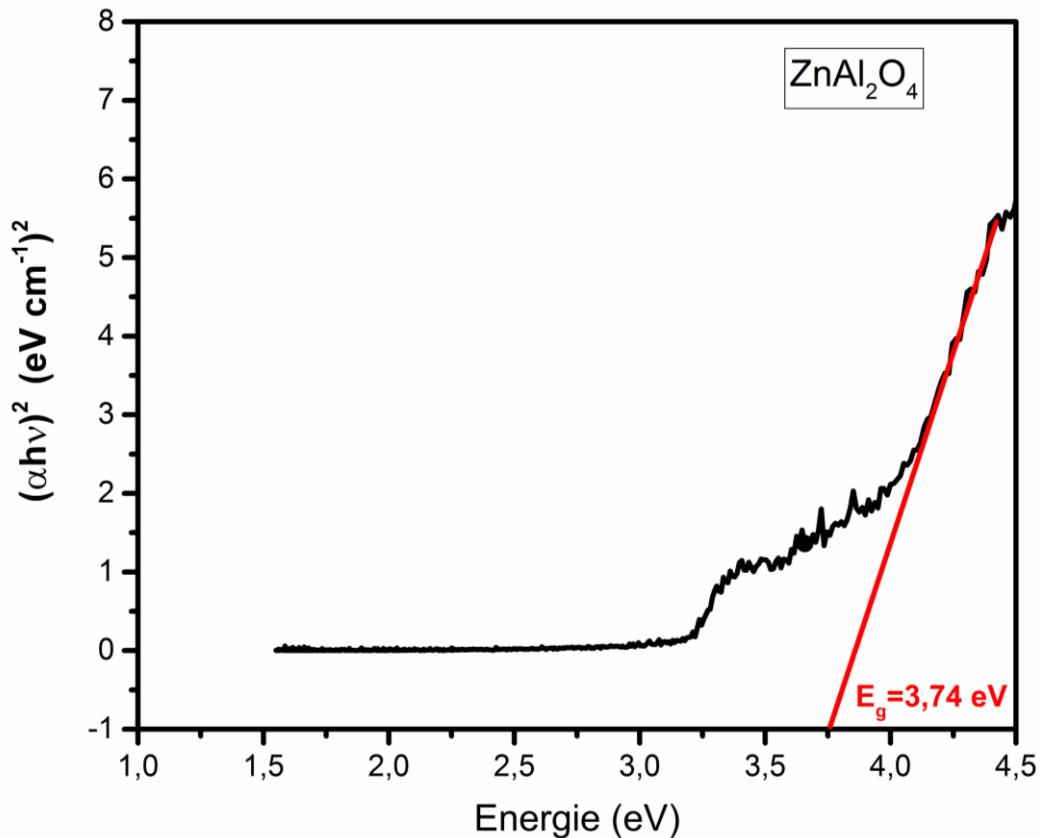


Figure III.8 Courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) pour le composé de ZnAl_2O_4 .

La valeur du gap optique obtenue est illustrée dans le tableau suivant :

Composé	Gap (eV)
ZnAl_2O_4	3,74

Tableau III.4 Valeur de l'énergie du gap optique du composé ZnAl_2O_4 par la méthode de Tauc.

Nous remarquons à partir du résultat obtenu que la valeur du gap optique de l'échantillon ZnAl_2O_4 est proche de celle de la littérature, qui est approximativement égale à ($E_g \approx 3,8 \text{ eV}$) [16], et donc nous pouvons conclure que ZnAl_2O_4 est un matériau semi-conducteur et que nous avons utilisé de bonnes conditions pour son élaboration.

III.5 Analyse par microscopie électronique à balayage

Afin de déterminer la morphologie de la poudre d'oxyde d'aluminate de zinc préparée par la méthode Sol-gel, nous avons effectué une étude microscopique par un microscope électronique à balayage de type TESCAN VEGA3, équipé d'un canon à électrons, avec une tension accélératrice de 20 kV et un grandissement de 2500.

La micrographie MEB du composé $ZnAl_2O_4$ calcinée à 1000 °C pendant 5 heures est présentée sur la Figure III.9.

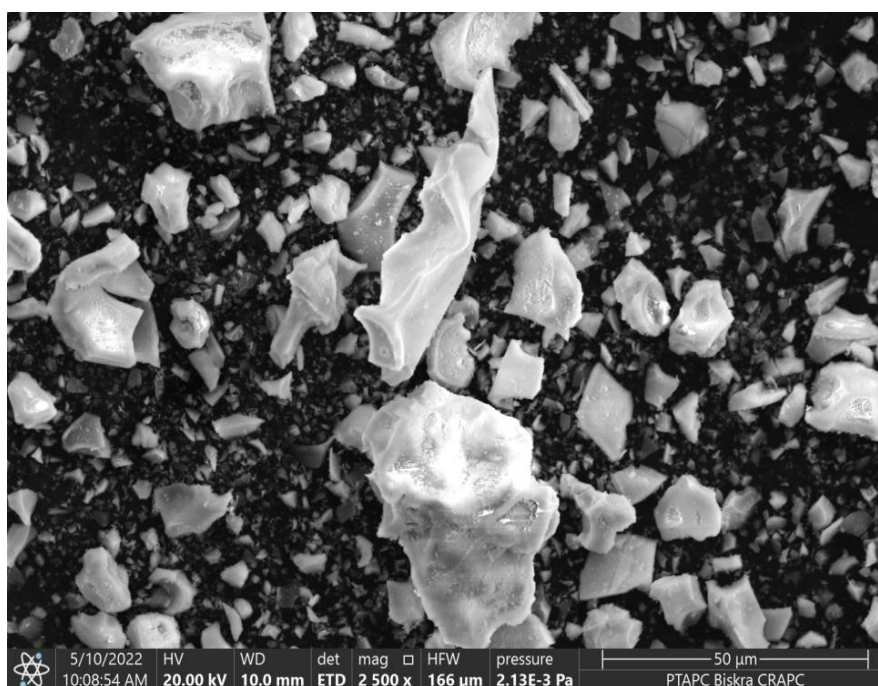


Figure III.9 Morphologie par MEB d'oxyde $ZnAl_2O_4$.

L'image MEB montre que la poudre obtenue est constituée d'agglomérats de différentes tailles et de formes irrégulières. La formation des grandes agglomérations est probablement due à la méthode de broyage utilisé pour préparer le matériau ainsi qu'à la température de frittage.

III.6 Conclusion

L'objectif de ce travail est de synthétiser des nano-poudres d'oxyde d'aluminate de zinc par la méthode sol-gel, et étudier leurs propriétés structurale, optique et morphologique. L'échantillon a été analysé par plusieurs techniques : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie UV-Visible, infra-rouge et microscopie MEB. Les principaux résultats obtenus au cours de cette étude peuvent être résumés comme suit :

- Le spectre de diffraction des rayons X a montré que le composé d'aluminate est pur et se cristallise dans un système cubique du groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. La taille moyenne des cristallites est de l'ordre nanométrique et les valeurs de paramètre de maille sont très proches de ceux rapportés dans la littérature.
- Les mesures UV-Visible affirment que l'oxyde est un semi-conducteur, dont la valeur de gap est égale à 3,74 eV pour une transition directe.
- L'analyse infrarouge a montré que les pics centrés à 500, 550, 662 correspondent aux bandes de vibrations Zn-O, Al-O, Zn-O-Al et confirme les critères métalliques de l'échantillon.
- Les images obtenues par microscopie électronique à balayage ont montré que la poudre est agglomérée et que les particules de l'échantillon avaient une forme irrégulière.

Références bibliographiques

- [1] LE NESTOUR Anne, « Corrélation structure – propriétés d'absorption UV-Vis-IR associée aux états de valence du cuivre dans des oxydes à base de zinc de type spinelle et würtzite », Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1(2006).
- [2] J. Li, Y. Pan, F. Qiu, Y. Wu, W. Liu, J. Guo, « Synthesis of nanosized Nd-YAG powders via gel combustion », *Ceram. Int.* 33, 1047–1052 (2007).
- [3] S A, Hassanzadeh-Tabrizi, « Low temperature synthesis and luminescence properties of YAG-Eu nanopowders prepared by modified sol-gel method », *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 21, 2443-2447 (2011).
- [4] S. Som and S K. Sharma, « $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -codoped Y_2O_3 nanophosphors: Rietveld refinement, bandgap and photoluminescence optimization », *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45, 415102 (2012).
- [5] G K. Williamson, W H. Hall, «X-Ray line broadening from fided aluminium and wolfram», *Acta Metall.* 1, 1-22 (1953).
- [6] ZOUAOUI Khalil et BRAHIMI Oussama, « Analyse aux rayons X des nanoparticules de Fe-Al-Ni », Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf M'sila (2021).
- [7] E M A. Jamal, D S. Kumar and M R. Anantharaman, « On structural, optical and dielectric properties of zinc aluminate nanoparticles », *Bull. Mater. Sci* 34(2), 251–259 (2011).
- [8] R. Ianos, R. Lazau, I. Lazau, et al. « Chemical oxidation of residual carbon from ZnAl_2O_4 powders prepared by combustion synthesis ». *Journal of the European Ceramic Society* 32, 1605–1611 (2012).
- [9] M. Hashemzahi, N. Saghatolami, H. Nayebzadeh, « A study on the structure and catalytic performance of $\text{Zn}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ catalysts synthesized by the solution combustion method for the esterification reaction ». *CR Chim* 19, 955–962 (2016).

- [10] T. Tangcharoen, J. T-Thienprasert, C. Kongmark, “Effect of calcination temperature on structural and optical properties of MA_2O_4 (M = Ni, Cu, Zn) aluminate spinel nanoparticles”, *J. Adv. Ceram.* 8(3): 352–366 (2019).
- [11] D L. Ge, Y J. Fan, C L. Qi, Z X. Sun, “Facile synthesis of highly thermostable mesoporous $ZnAl_2O_4$ with adjustable pore size”, *J. Mater. Chem. A* 1, 1651(2013).
- [12] ABDOUN Salah Eddine et ACHICHE Rayane, « Synthèse de nano-composites à base de ZnO par la méthode hydrothermale et leurs applications à photo-dégradation photocatalytique et antibactérienne », Mémoire de Master, Université Larbi Ben Mhidi Oum El Bouaghi (2021).
- [13] LAALOUCHE Salima et BACHAR Linda, « Élaboration et caractérisation physico chimique des couches minces de ZnO : Sn élaborées par spray ultrasonique », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra (2020).
- [14] BERHAIL Rawiya et SEGHIER Afaf, « Propriétés spectroscopiques des ions terres rares dopé les verres Sb_2O_3 - B_2O_3 - K_2O », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra (2021).
- [15] S M. Buchi and J. Roy, « Synthesis and High Temperature Dielectric and Complex Impedance Spectroscopic Studies of Dense $ZnAl_2O_4$ Ceramics », *Material Science & Engineering Journal* 1(1),1001 (2017).

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail était de synthétiser des oxydes mixtes de type spinelle de formule générale $ZnAl_2O_4$ par la méthode dite Sol-gel (méthode citrate) en utilisant l'eau comme solvant, et d'étudier leurs propriétés structurale, optique et morphologique.

L'échantillon préparé a été caractérisé par différentes techniques qui sont : diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, spectrophotométrie UV-visible et a microscopie électronique à balayage. Les différents résultats obtenus ont permis d'obtenir les conclusions suivantes :

- Les raies étroites et intenses des spectres de diffraction des rayons X ont confirmé la grande pureté et la bonne cristallinité de notre échantillon, ainsi que l'absence de phases secondaires dans les raies spectrales.
- L'affinement du diffractogramme à l'aide du logiciel Fullprof a confirmé la structure cristalline de notre échantillon et sa cristallinité dans le système cubique en utilisant le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$.
- Le calcul de la taille des cristallites à partir des spectres de diffraction des rayons X par les deux méthodes de Scherrer et de Williamson-Hall a montré que les valeurs obtenues sont approximativement égales et sont de l'ordre du nanomètre. Les micro-contraintes estimées par la méthode Williamson-Hall sont de l'ordre de 10^{-4} .
- La caractérisation par spectroscopie infrarouge a permis de confirmer la structure spinelle et l'identifier les différentes liaisons métal – oxygène, ces derniers étant centrées à 500, 550, 662 cm^{-1} .
- La spectroscopie UV-visible a montré que la bande interdite optique mesurée par la méthode Tauc est de 3,74 eV, donc le composé élaboré d'oxyde d'aluminate de zinc est un semi-conducteur.
- La morphologie du composé synthétisé est visualisée par la microscopie électronique à balayage (MEB). La micrographie de l'oxyde $ZnAl_2O_4$ montre que la poudre obtenue est agglomérée et les particules ont une forme irrégulière et une taille variable.

Résumé

Dans ce travail, nous avons préparé un oxyde de type spinelle $ZnAl_2O_4$ sous forme de poudre par la méthode sol gel. Nous avons utilisé les nitrates de métal comme précurseurs de cations et l'acide citrique comme agent complexant. Les propriétés structurales, optiques et morphologiques de cet oxyde ont été déterminées à l'aide de plusieurs techniques, notamment la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la spectroscopie UV-visible et la microscopie électronique à balayage.

Le résultat obtenu de l'analyse aux rayons X a confirmé la bonne cristallisation du composé d'aluminate de zinc dans une structure cubique appartenant au groupe d'espace $Fd\bar{3}m$, aucune phase secondaire n'a été détectée. Les paramètres de maille, le volume et les positions des atomes ont été déterminés par l'affinement du diffractogramme par FullProf. La taille des cristallites a également été mesurée par deux méthodes de Scherrer et de Williamson-Hall, où il a été constaté qu'elles sont de l'ordre du nanomètre.

L'étude du spectre infrarouge a montré que les pics centrés entre 500, 550 et 662 cm^{-1} correspondent aux bandes de vibrations caractérisant les liaisons métal – oxygène.

La spectroscopie UV-visible a permis d'étudier les propriétés optiques de l'échantillon. L'énergie du gap a été calculée par la méthode de Tauc ; il s'est avéré qu'elle est de l'ordre de 3,74 eV, confirmant ainsi le caractère semi-conducteur du composé d'aluminate de zinc.

Enfin, l'étude morphologique au microscope électronique à balayage a montré l'aspect granulaire de la poudre obtenue.

Mots clés : Aluminate de Zinc, spinelle, propriétés structurales et optiques, affinement par Fullprof.

ملخص

في هذا العمل، قمنا بتحضير أكسيد من نوع سبيل $ZnAl_2O_4$ على شكل مسحوق باستخدام طريقة المحلول الهلامي. استخدمنا لذلك نترات المعادن كسلائف للكاثيونات وحمض الستريك كعامل معقد. تم تحديد خصائص هذا الأكسيد البنيوية والضوئية والمورفولوجية باستخدام العديد من التقنيات بما في ذلك حيود الأشعة السينية، مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه، مطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية والمجهر الإلكتروني للمسح.

أكدت نتائج التحليل بالأشعة السينية التبلور الجيد لمركب ألومينات الزنك في بنية بلورية مكعبة تابعة للزمرة الفضائية $Fd\bar{3}m$, لم يتم اكتشاف و لا طور ثانوي. تم تعيين ثوابت الشبكة، حجمها و مواضع الذرات بواسطة محاكاة طيف الأشعة السينية ببرنامج Fullprof. كما تم أيضا قياس حجم البلورات بطريقتي شيرر و ويليامسون-هول حيث وجد أنها من رتبة النانومتر.

أظهرت دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء أن القمم المتمركزة بين 500، 550 و 662 cm^{-1} تتوافق مع نطاقات الاهتزازات المميزة للروابط معدن-أكسجين.

سمحت مطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية بدراسة الخصائص الضوئية للعينة حيث تم حساب طاقة الحاجز المانع باستخدام طريقة Tauc وجد أنها من رتبة 3,74 eV وبالتالي تم تأكيد الطبيعة النصف ناقلة للمركب ألومينات الزنك.

وأخيرا، أظهرت الدراسة المجهرية بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح الطبيعة الحبيبية للمسحوق المتحصل عليه.

الكلمات المفتاحية : ألومينات الزنك، سبيل، الخصائص البنيوية والضوئية، المحاكاة ببرنامج Fullprof