

**REPUBLIQUE AL GERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE**

**MINISTERE 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^{lle} Hanane MAOUDJ

Intitulé

**Etude de l'effet de dopage sur les propriétés optiques d'un
nanomatériau semiconducteur, $MgFe_{2-x}Mn_xO_4$ ($x=0,0.4,0.8,1.2,1.6,2$)**

Soutenu le : 30juin2022

Devant le jury composé de :

Président :	F. Bouzerara	Prof.	Univ. de Jijel
Rapporteur :	S. Douafer	M.C.A	Univ. de Jijel
Examineur :	R. Lallouche	MAA	Univ. de Jijel

Année Universitaire 2021-2022

Remerciements

Ce mémoire a été réalisé à l'université MSBY de Jijel afin d'obtenir un master en physique. Tout d'abord, je remercie le bon Dieu le puissant pour la volonté qu'il m'a donné pour arriver à ce stade.

Je remercie vivement **M^{me} Douafer S.**, M.C.A à l'université MSBY de Jijel pour avoir proposé ainsi que dirigée ce travail .Je lui dis merci pour tous ses conseils qui m'ont toujours été très précieuses.

Je remercie aussi **M. Bouzerara F.**, professeur à l'Université de Jijel, qui nous a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Je remercie également **M. Lalouche R.**, M.A.A à l'Université de Jijel, d'avoir accepté d'examiner ce mémoire.

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

الإهداء:

الحمد لله وكفى والصلاة على الحبيب المصطفى وأهله ومن وفى أما بعد: الحمد لله الذي وفقني لتتمين هذه الخطوة في مسيرتي الدراسية بمذكرتي هذه، المهداة إلى روح أبي الطاهرة رحمة الله عليه والذي كان يرجو أن يراني هنا عبد المجيد.

أهدي ثمرة جهدي هذا إلى العزيزة الغالية على قلبي، والتي أنارت دربي بنصائحها، وكانت بحرا صافيا يجري بفيض الحب والبسمة إلى التي منحنتني القوة والعزيمة لمواصلة دربي إلى من علمتني الصبر والاجتهاد إلى أعلى إنسانة في حياتي أُمي سعيدة.

كما أهديتها أيضا لآخاوي: أخي العزيز نسيم وأخصه بالشكر من أجل مساندته لي وتضحياته الجمة أحبك أبي الثاني، أخي الصغير معاد.

إلى أخواتي: يسرى، نسبية ومريم.

إلى خطيبي: شعيب شكرا على كل نصيحة أفادتني.

إلى كل عائلتي.

إلى كل أصدقائي.

إلى كل من ساعدني في إنجاز هذه المذكرة من قريب أو بعيد.

إلى أساتذتي وزملائي دفعة عام 2022.

إلى كل من نسيه القلم وحفظه القلب.

حنان

Liste des figures et des tableaux

LISTE DES FIGURES

Figures	Titre	Page
I.1	<i>Représentation schématique des liaisons électroniques pour le semiconducteur intrinsèque (Si).</i>	7
I.2	<i>Semiconducteur intrinsèque. a) Diagramme des bandes d'énergie b) Densités d'états énergétique c) Distributions de Fermi-Dirac d) Densités énergétiques de porteurs (les densités de porteurs n et p correspondent aux surfaces hachurées).</i>	8
I.3	<i>Représentation schématique des liaisons électroniques pour le silicium (Si) dopé P par du Bohr (B). a) Cas du s/c intrinsèque b) l'impureté (B) accepte un électron de conduction c) l'impureté (B) accepte un électron de valence.</i>	9
I.4	<i>S/c type P. a) Diagramme des bandes d'énergie b) Densités d'états énergétique. c) Distributions de Fermi-Dirac d) Densités énergétiques de porteurs.</i>	10
I.5	<i>Représentation des liaisons électroniques pour le silicium (Si) dopé P par de l'arsenic (As). a) Cas du s/c intrinsèque b) l'impureté (As) donne un électron de conduction en augmentant la densité d'électrons n c) l'impureté (As) donne un électron de conduction en baissant la densité de trous p.</i>	11
I.6	<i>Semiconducteur dopé N. a) Diagramme des bandes d'énergie b) Densités d'état énergétique c) Distributions de Fermi-Dirac d) Densités énergétiques de porteurs (les densités de porteurs n et p correspondent aux surfaces hachurées).</i>	12
I.7	<i>Structure spinelle ; la maille élémentaire peut être divisée en petits cubes ; site A, sites B, et les atomes O sont montrés en deux cubes.</i>	13
I.8	<i>Environnement de l'atome d'oxygène.</i>	14
I.9	<i>Transitions Optiques a) directe et b) indirecte.</i>	17
	CHAPITRE 2	

Liste des figures et des tableaux

II.1	<i>Système d'électrofilage (à gauche) et schéma de principe de l'installation d'électrofilage (à droite).</i>	28
II.2	<i>Principe d'un diffractomètre.</i>	30
II.3	<i>Principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.</i>	31
II.4	<i>Principe de fonctionnement du MEB.</i>	33
II.5	<i>Spectrophotomètre (Specord 200 Plus) et son sphère d'intégration.</i>	34
CHAPITRE 3		
III.1	<i>Schéma à préparer $MgFe_2O_4$ par voie nitrates.</i>	39
III.2	<i>Schéma à préparer $MgMn_2O_4$ par voie nitrates.</i>	39
III.3	<i>Pastilleuse et sa presse à pastille.</i>	40
III.4	<i>Principe de la loi de Bragg.</i>	41
III.5	<i>Diagramme XRD de $MgFe_2O_4$ et la fiche JCPDS ci-dessous.</i>	42
III.6	<i>Diagramme XRD de $MgMn_2O_4$.</i>	43
III.7	<i>Spectre IR du spinelle $MgFe_{(2-x)}Mn_xO_4$.</i>	44
III.8	<i>Morphologie structurale de $MgFe_2O_4$.</i>	44
III.9	<i>Courbes des réflectances diffuse des matériaux synthétisés.</i>	46
III.10	<i>Courbe de la réflectance diffuse du spinelle $MgFe_{(2-x)}Mn_xO_4$ pour $n=2$.</i>	46
III.11	<i>Réflectance diffuse du spinelle $MgFe_{(2-x)}Mn_xO_4$ pour $n=1/2$.</i>	47
III.12	<i>Dispositif pour la photo production d'hydrogène.</i>	48
III.13	<i>Evolution du volume d'hydrogène sur $MgFe_2O_4$.</i>	49

Liste des figures et des tableaux

LISTE DES TABLEAUX

Tableaux	Titre	Page
I.1	<i>Distances interatomiques dans le spinelle AB_2O_4 en fonction de paramètre de maille a et le paramètre u (u est défini dans la maille élémentaire, l'origine en site A ; R_0 est le rayon de l'ion oxyde).</i>	15
I.2	<i>Energies du gap pour différents semiconducteurs.</i>	18
II.1	<i>Avantages et inconvénient de la méthode sol-gel.</i>	22
II.2	<i>Avantages et inconvénients d'auto-combustion.</i>	24
II.3	<i>Avantages et inconvénients de la Co-précipitation.</i>	25
II.4	<i>Avantages et inconvénients de l'hydrothermale.</i>	27
II.5	<i>Avantages et inconvénients d'électrofilage.</i>	29
III.1	<i>Liste des semiconducteurs synthétisés.</i>	37
III.2	<i>Produits utilisés dans nos manipulations.</i>	38

Liste des abréviations

Liste des abréviations

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

Liste des abréviations

μ	Mobilité	m^2/vs
N_0	Nombre total des porteurs de charge	sites/cm ³
N_A	Nombre effectif des porteurs de charge	sites/cm ³
K	Constante de Boltzmann	J.K ⁻¹
ϵ_0	Permittivité du vide	F/cm
I	Intensité du courant électrique	A
N	Nombre de moles	Mol
UV	Ultraviolet	
σ	Conductivité électrique	(Ωcm) ⁻¹
V_{fb}	Potentiel de la bande plate	V

Table des matières

Table des matières

	Page
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Nomenclature	
Introduction générale	1
Introduction générale	2
CHAPITRE I: Etude bibliographique sur les matériaux semiconducteurs	
I.1 Introduction	4
I.2 Types des matériaux semiconducteurs	4
I.2.1 Semiconducteur intrinsèque	4
I.2.2 Semiconducteur extrinsèque	8
<i>a. Semiconducteurs de type P</i>	8
<i>b. Semiconducteurs de type N</i>	10
I.3 Structure type spinelle	12
I.4 Propriétés optiques des matériaux semiconducteurs	15
I.4.1 Définition du gap	15
I.4.2 Gap direct et gap indirect d'un semiconducteur	15
I.4.3 Transitions inter bandes	16
<i>a. Transitions directes ou verticales</i>	16
<i>b. Transitions indirectes</i>	16
CHAPITRE II : Méthodes de synthèse et de caractérisations des semiconducteurs	
II.1 Introduction	20
II.2 Méthodes de synthèse des matériaux	20
Synthèse par voie humide	20
<i>a. Synthèse sol-gel</i>	20

Table des matières

<i>b. Synthèse de $MgFe_2O_4$ par voie d'auto-combustion sol-gel</i>	22
<i>c. Synthèse de $MgFe_2O_4$ par la méthode de Co-précipitation</i>	24
<i>d. Synthèse de $MgFe_2O_4$ par voie hydrothermale</i>	25
<i>e. Synthèse de $MgFe_2O_4$ par voie électrofilage</i>	27
II. 3 Méthodes de caractérisation	29
II. 3.1 Diffraction des Rayons X	29
II.3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	31
II.3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)	32
II.3.4 Spectrophotométrie UV-visible	33
<i>a. Principe de la Spectrophotométrie UV-visible</i>	34
<i>b. Mesure du gap optique</i>	34
CHAPITRE III : Analyse et discussion des résultats expérimentaux	
III.1 Introduction	37
III.2 Synthèse des matériaux semiconducteurs	37
III.3 Synthèse de $MgFe_{(2-x)}Mn_xO_4$	38
<i>Préparation de $MgFe_2O_4$ par la méthode des nitrates</i>	39
<i>Préparation de $MgMn_2O_4$ par la méthode des nitrates</i>	39
III.4 Préparation des pastilles	40
III.5 Techniques de caractérisations utilisées	40
III.5.1 Analyses radio cristallographiques	40
III.5.2 Analyse par spectroscopie infrarouge	43
III.5.3 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	44
III.6 Caractérisations des propriétés optiques	45
<i>Détermination de la bande interdite (E_g)</i>	45

Table des matières

III.7 Etude photo-catalytique	47
<i>Photo-production de l'hydrogène</i>	47

Introduction générale

Introduction générale

Les matériaux semiconducteurs ont souvent défini le niveau de développement de notre civilisation. La progression de la technologie est tributaire de la mise au point de nouveaux matériaux aux performances améliorées [1,2].

Les nanoparticules de ferrite de type spinelle attirent souvent l'attention, en raison de leur faible densité, de leur surface spécifique plus élevée et de leurs propriétés optiques, catalytiques et magnétiques distinctes [3,4].

La structure cristallographique des spinelles a pour formule générale AB_2O_4 , possédant des cations occupant des sites tétraédriques A et octaédriques B [5]. Ces matériaux sont célèbres à cause de leurs intéressantes propriétés physiques, chimiques et mécaniques, et qui diffèrent selon la technique de synthèse et d'élaboration. Ces bonnes propriétés font du spinelle un matériau de choix dans différents domaines d'application ; dans le domaine du militaire : dômes de missiles, blindage transparent, fenêtres de caméras thermiques, lunette devisée [6]. En particulier, ils sont utilisés comme catalyseurs dans le domaine de l'environnement, dans la joaillerie et l'horlogerie de luxe en remplacement le saphir et le verre...

L'objectif de notre étude est la synthèse de matériaux semiconducteurs à base de Magnésium ($MgFe_2O_4$, $MgFe_{1.6}Mn_{0.4}O_4$, $MgFe_{1.2}Mn_{0.8}O_4$, $MgFe_{0.8}Mn_{1.2}O_4$, $MgFe_{0.4}Mn_{1.6}O_4$, $MgMn_2O_4$) ayant une structure spinelle, et la caractérisation de leurs propriétés structurale et optique.

Ce mémoire comprend trois chapitres, nous commençons par une introduction générale englobant l'intérêt de notre travail. Ensuite, une étude bibliographique sur les matériaux semiconducteurs ; leurs propriétés structurales, et optiques fait l'objet du premier chapitre.

Le second chapitre présente une synthèse sur les méthodes de synthèses physiques et chimiques des matériaux semiconducteurs, ainsi que les techniques de caractérisations de leurs propriétés.

Dans le dernier chapitre, nous discutons l'élaboration de nos échantillons, ainsi nous exposons les résultats obtenus sur les caractérisations physiques des matériaux synthétisés.

Introduction générale

A la fin de ce mémoire, nous présentons une application photo-catalytique en utilisant les matériaux synthétisés comme catalyseurs, afin de bien boucler notre brève étude.

Enfin, une conclusion générale est rédigée regroupant nos résultats expérimentaux obtenus lors de notre travail.

Chapitre I :
Etude bibliographique sur
les matériaux
semiconducteurs

I.1 Introduction

Les matériaux semiconducteurs sont considérés comme une classe importante des matériaux, grâce à la richesse de leurs structures électroniques et leurs propriétés physiques qui peuvent être ajustées et contrôlées [1]. Ce sont des éléments essentiels de l'électronique et de l'informatique modernes puisqu'ils permettent de contrôler à la fois la direction du courant et son intensité [2].

Dans ce chapitre, nous allons donner quelques notions relatives aux matériaux semiconducteurs types intrinsèques et extrinsèques, suivis par un rappel théorique sur leurs propriétés structurales (structure spinelle) et optiques [3].

I.2 Types des matériaux semiconducteurs

Un semiconducteur est un matériau présentant une conductivité intermédiaire entre celle des métaux (conducteurs) et des isolants [4]. Cette dernière varie sous l'effet de la température, l'éclairement et la présence d'impuretés (dopage, défauts du réseau) [1]. On distingue deux types de matériaux semiconducteurs ; *intrinsèque et extrinsèque*.

I.2.1 Semiconducteur intrinsèque

Un semiconducteur intrinsèque est un semiconducteur non dopé, ou il contient peu d'impuretés (atomes étrangers) en comparaison avec la quantité de trous et d'électrons générés thermiquement [5].

La compréhension du comportement des semiconducteurs nécessite l'étude des populations d'électrons et de trous dans chacune des deux bandes ; de conduction et de valence. Aussi, pour faire un bilan électronique des semiconducteurs intrinsèques, nous introduisons la notion de densité d'états énergétique $N(E)$. Cette grandeur dépend de l'énergie électronique E , elle correspond à la place disponible pour les électrons dans la bande de conduction, BC , $N_c(E)$ et à la place disponible pour les trous dans la bande de valence, BV , $N_v(E)$.

Pour des énergies proches des extrémas de ces deux bandes, son tracé est parabolique [16].

$$N_c(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E - E_C} \quad (I.1)$$

$$N_v(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_v}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E_v - E} \quad (I.2)$$

Où, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ est la constante de Planck normalisée ($h = 6.626.10^{-34}Js$) et $m_c(m_v)$ la masse effective de densité d'états dans la bande de conduction (resp. dans la bande de valence).

Pour un semiconducteur à gap direct, $m_c(m_v)$ vaut la masse effective d'un l'électron m_e (resp. d'un trou m_h) dans le cristal. les électrons (et les trous) qui sont dans le cristal des particules quasi-libres, comme des quasi-particules libres.

Le semiconducteur devient alors un gaz d'électrons et de trous spécifiques de par leur masse effective parfois très différente de celle de la particule libre. A titre d'exemple pour le GaAs $m_c/m_0=0,066$ avec $m_0 = 0,911. 10^{-30}kg$ la masse de l'électron libre.

Afin d'obtenir le nombre effectif d'électrons et de trous dans chacune des bandes, la densité d'état ne suffit pas, il faut aussi connaître la probabilité de présence d'un électron sur un niveau d'énergie E [5]. Cette probabilité est donnée par la fonction de Fermi-Dirac [16].

$$f(E) = \frac{1}{1+\exp[(E-E_F)/KT]} \quad (I.3)$$

Où $k = 1,38. 10^{-23}JK^{-1}$ est la constante de Boltzmann, T la température et E_F l'énergie de Fermi considérée comme le potentiel chimique en semiconducteurs.

La probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie E par un trou est $1 - f(E)$ car l'absence d'un électron implique la présence d'un trou et vice versa [5].

La densité d'électrons n (cm^{-3}) dans la bande de conduction est obtenue en sommant sur toute la plage d'énergie couverte par cette bande, la « place » disponible pour les électrons à l'énergie E pondérée par la probabilité de « trouver » un électron à ce même niveau d'énergie, la densité n est donnée par [5] :

$$n = \int_{E_c}^{+\infty} N_c(E) \cdot f(E)dE \quad (I.4)$$

La densité des trous, $p(cm^{-3})$ dans la bande de valence est donnée par:

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} N_v(E) \cdot (1 - f(E)) dE \quad (I.5)$$

Pour un semiconducteur dont le niveau de Fermi, E_F , est distant des extrêmes de plus de $3kT$, la fonction de Fermi se simplifie sous une forme exponentielle et on obtient les densités de porteurs suivantes [16]:

$$n = N_c \exp\left[-\frac{E_c - E_F}{KT}\right] \quad (I.6)$$

$$\text{avec, } N_c = \int_{E_c}^{+\infty} N_c(E) \cdot \exp\left[-\frac{E - E_c}{KT}\right] \quad (I.7)$$

$$P = N_v \exp\left[-\frac{E_v - E_F}{KT}\right] \quad (I.8)$$

$$\text{avec, } N_v = \int_{-\infty}^{E_v} N_v(E) \cdot \exp\left[-\frac{E - E_v}{KT}\right] dE \quad (I.9)$$

Où N_c et N_v sont les densités équivalentes (ou effectives) d'états. Elles représentent en quelque sorte le nombre d'états utiles, à la température T, dans leur bande d'énergie respective.

Dans la relation (I.10), nous remarquons que le produit des densités de porteurs est indépendant du niveau de Fermi. Elle sera alors valable pour les semiconducteurs intrinsèques et extrinsèques.

$$np = n_i^2 \quad (I.10)$$

$$\text{avec, } n_i = \sqrt{N_c N_v} \exp\left[-\frac{E_c - E_v}{2KT}\right] \quad (I.11)$$

Où n_i sera la densité de porteurs intrinsèques (exemple : pour le silicium à 300K, $n_i = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$)

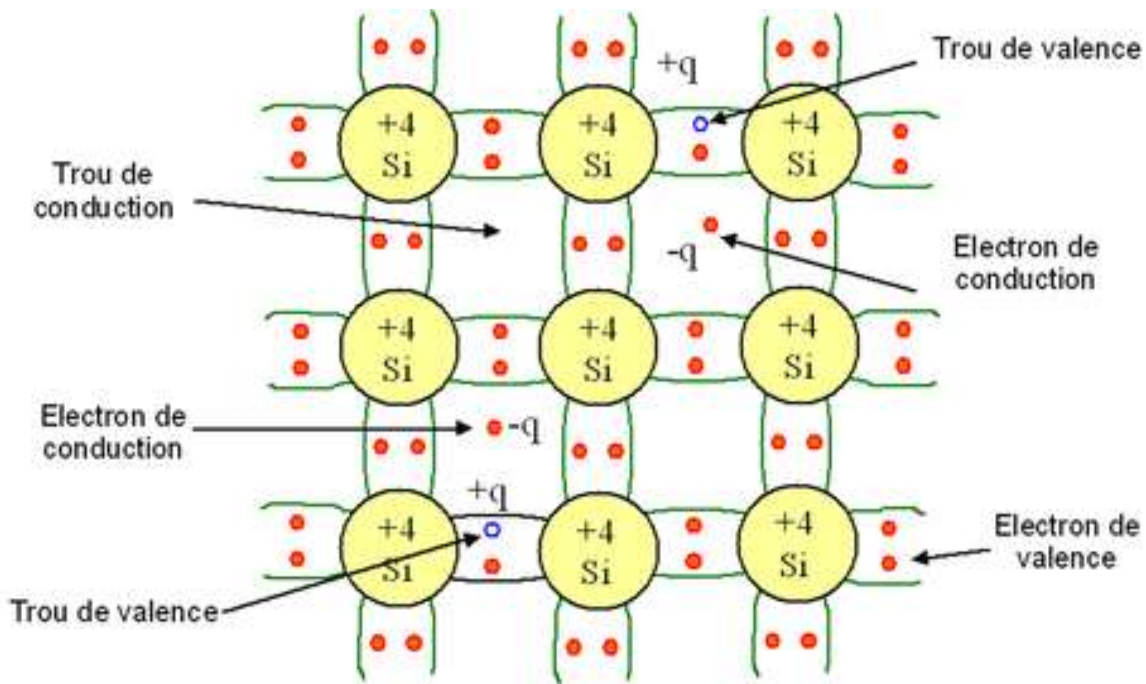


Figure I.1 : Représentation schématique des liaisons électroniques pour le semiconducteur intrinsèque (Si) [5].

La figure (I.1) montre : pour un semiconducteur intrinsèque (sans impuretés), à chaque électron de la bande de conduction correspond un trou dans la bande de valence. De cette constatation, nous déduisons que les densités d'électrons et de trous sont identiques pour ce type de semiconducteur.

$$n = p = n_i \quad (I.12)$$

En remplaçant les densités de porteurs par leurs expressions respectives, l'égalité précédente nous permet de définir le niveau de Fermi pour un semiconducteur intrinsèque, E_{Fi} . Sachant qu'à température ambiante KT est très inférieur au gap, ce niveau se trouve très proche du milieu de la bande interdite, BI [16] :

$$E_{Fi} = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{KT}{2} \ln \frac{N_v}{N_c} \cong \frac{E_c + E_v}{2} \quad (I.13)$$

La figure (I.2) illustre graphiquement le bilan électronique pour le cas d'un semiconducteur intrinsèque.

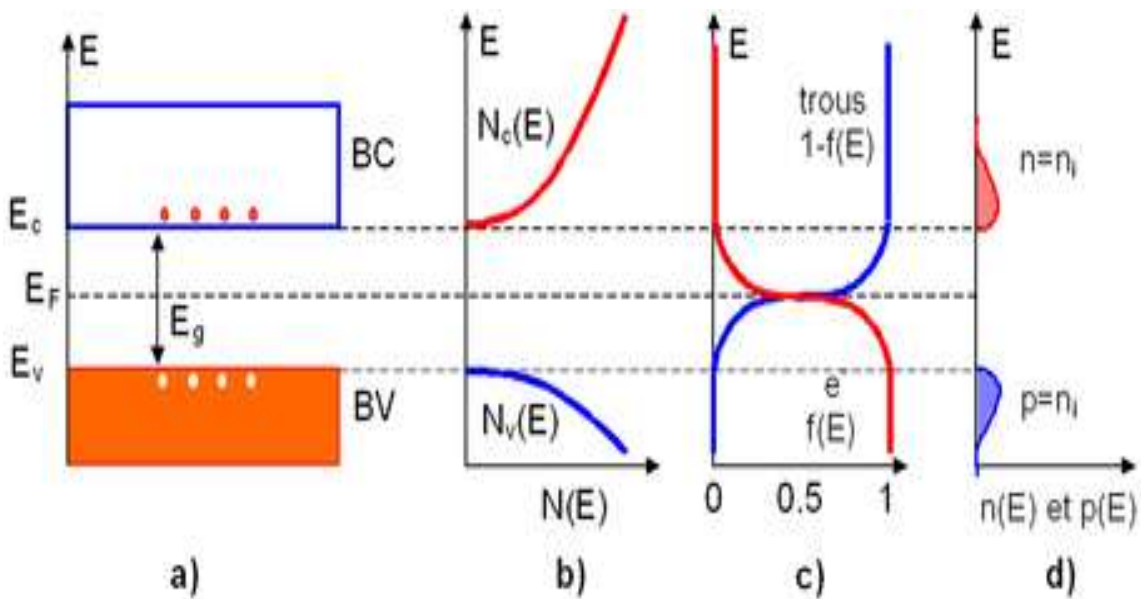


Figure 1.2 : Semiconducteur intrinsèque. a) Diagramme des bandes d'énergie b) Densités d'états énergétique c) Distributions de Fermi-Dirac d) Densités énergétiques de porteurs (les densités de porteurs n et p correspondent aux surfaces hachurées)[6].

1.2.2 Semiconducteur extrinsèque

Un semiconducteur extrinsèque est un matériau semiconducteur intrinsèque mais dopé par des impuretés spécifiques, qui lui conférant des propriétés électriques adaptées aux applications électroniques (diodes, transistors, etc...) et optoélectroniques (émetteurs et récepteurs de lumière, etc...)[5]. Il existe de types de semiconducteurs extrinsèques.

a. Semiconducteurs de type P

Un semiconducteur de *type P* est un semiconducteur intrinsèque (exp : silicium, Si) dans lequel on a introduit des impuretés de type accepteurs (exp : Bohr, B). Ces impuretés accepteurs sont ainsi appelées parce qu'elles acceptent un électron de la bande de conduction pour réaliser une liaison avec le semiconducteur [5].

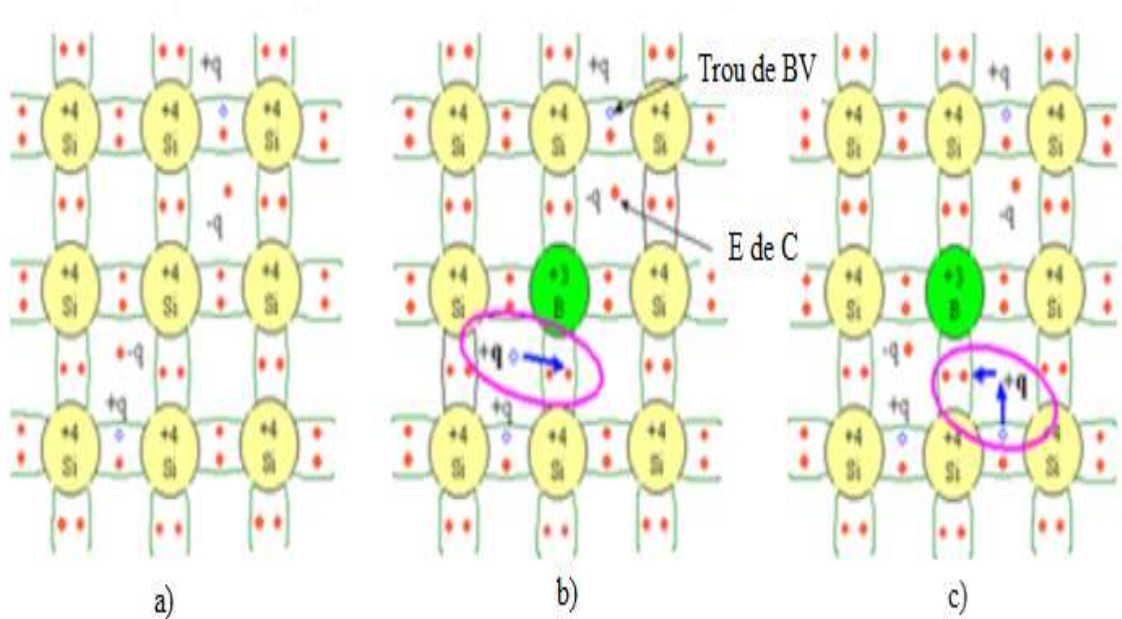


Figure I.3 : Représentation schématique des liaisons électroniques pour le silicium (Si) dopé P par du Bohr (B). a) Cas du s/c intrinsèque b) l'impureté (B) accepte un électron de conduction c) l'impureté (B) accepte un électron de valence.

La figure (I.3) met en évidence qu'un semiconducteur dopé P à une densité d'électrons n plus faible et une densité de trous p plus élevée que le même semiconducteur pris dans sa configuration intrinsèque. On dit alors que les électrons sont les porteurs minoritaires et les trous, les porteurs majoritaires.

La densité de dopant, pour les semiconducteurs extrinsèques, est toujours très supérieure à densité de porteurs intrinsèques $N_A \gg n_i$. Dans le cas d'un **type P**, cette densité de trous est donc proche de celle du dopant accepteur, N_A . Nous obtenons par la suite les densités de porteurs [16] comme suit :

$$n = \frac{n_i^2}{N_A} \quad (\text{I.14})$$

Avec, $P = N_A$

Le niveau de Fermi pour un semiconducteur **type P** ou potentiel chimique est alors :

$$E_{FP} = E_v + KT \ln \frac{N_v}{N_A} \quad (\text{I.15})$$

Plus la densité d'accepteurs est élevée plus le niveau de Fermi se rapproche de la bande de valence. A la limite si $N_A = N_v$ le niveau de Fermi entra dans la bande de valence, on dit alors que le semiconducteur est dégénéré [5].

La figure (I.4) exprime le bilan électronique pour le cas d'un semiconducteur *dopé P*.

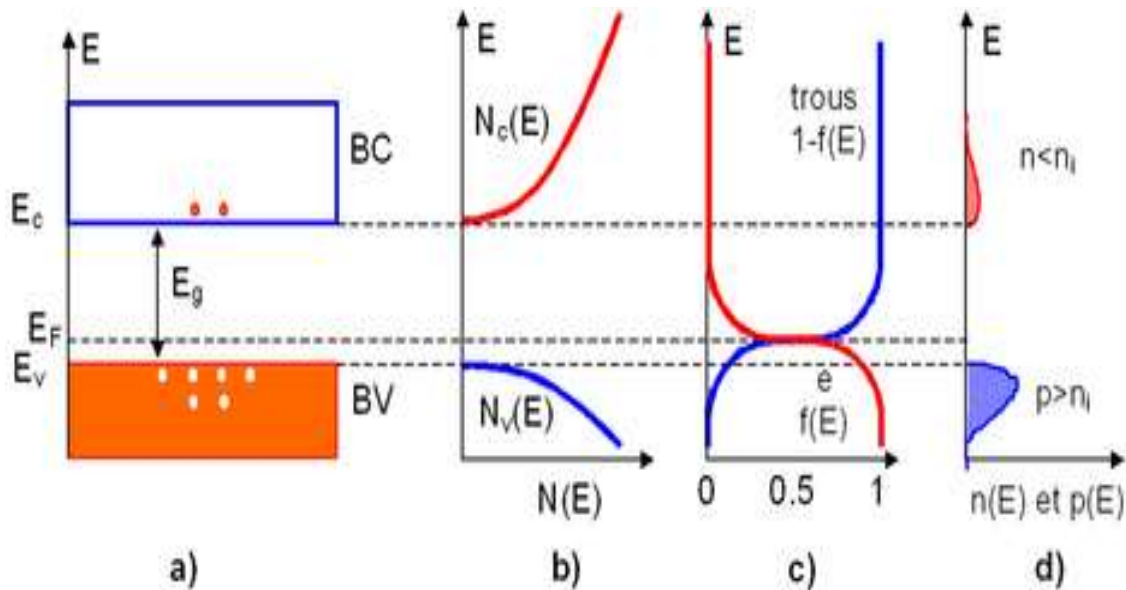


Figure I.4 : S/c type P. a) Diagramme des bandes d'énergie b) Densités d'états énergétique. c) Distributions de Fermi-Dirac d) Densités énergétiques de porteurs.

b. Semiconducteurs de type N

Un semiconducteur de *type N* est un matériau semiconducteur intrinsèque (exp : silicium Si) dans lequel on a introduit des impuretés de type donneurs (ex : arsenic As). Les impuretés de types donneurs sont ainsi appelées parce qu'elles donnent un électron à la bande de conduction pour réaliser une liaison avec le semiconducteur [5].

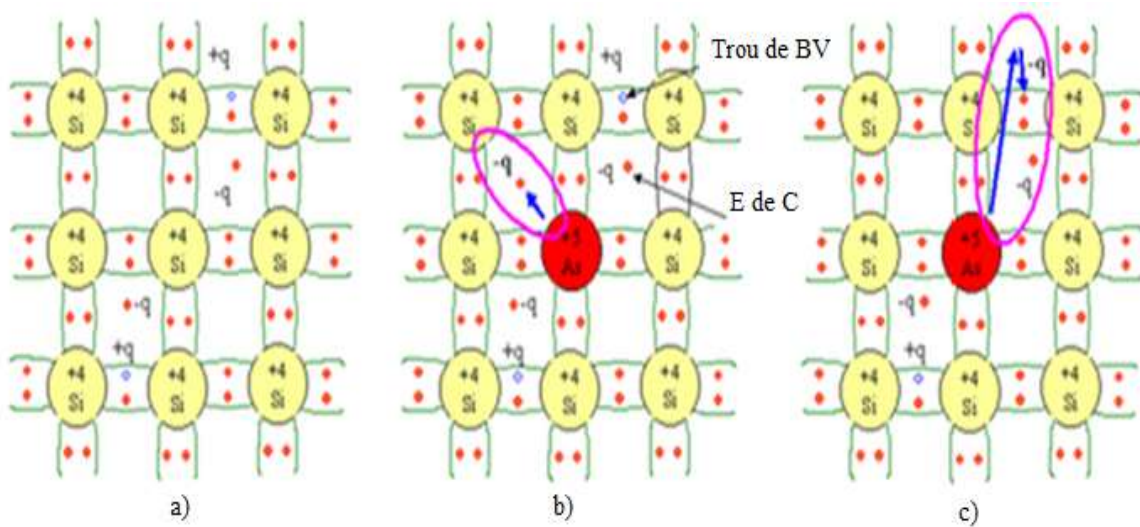


Figure I.5 : Représentation des liaisons électroniques pour le silicium (Si) dopé P par de l'arsenic (As). a) Cas du s/c intrinsèque b) l'impureté (As) donne un électron de conduction en augmentant la densité d'électrons n c) l'impureté (As) donne un électron de conduction en baissant la densité de trous p .

La figure (I.5) met en évidence qu'un semiconducteur **dopé N** a une densité d'électrons, n , plus élevée et une densité de trous p plus faible, que le même semiconducteur pris dans sa configuration intrinsèque. On dit alors que les électrons sont les porteurs majoritaires et les trous sont les porteurs minoritaires.

Les densités de porteurs pour un semiconducteur de **type N** sont :

$$p = \frac{n_i^2}{N_D} \quad (\text{I.16})$$

Avec $n = N_D$

Le niveau de Fermi pour un semiconducteur de **type N** est donné par :

$$E_{Fn} = E_c - kT \ln \frac{N_c}{N_D} \quad (\text{I.17})$$

Plus la densité d'accepteurs est élevée plus le niveau de Fermi se rapproche de la bande de conduction. A la limite si $N_D = N_c$ le niveau de Fermi entra dans la bande de conduction, on dit alors que le semiconducteur sera dégénéré [5].

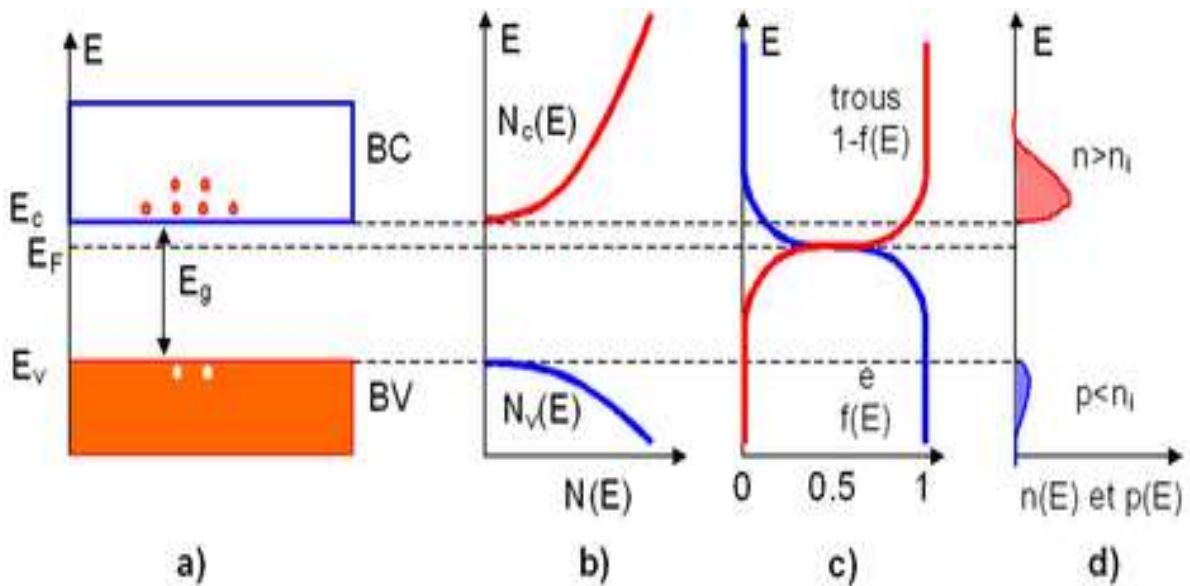


Figure I.6 : Semiconducteur dopé N. a) Diagramme des bandes d'énergie b) Densités d'état énergétique c) Distributions de Fermi-Dirac d) Densités énergétiques de porteurs (les densités de porteurs n et p correspondent aux surfaces hachurées).

I.3 Structure de type spinelle

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par William Henry Bragg et Nishi kawa (1915) [7,8] ; une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs [9,10]. Dans les oxydes de structure spinelle, AB_2O_4 , les anions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques et octaédriques. Les sites tétraédriques seront désignés par la notation A et les sites octaédriques par la notation B .

La maille élémentaire est une maille rhomboédrique contenant deux groupes formulaires AB_2O_4 . Cette maille contient 32 atomes d'oxygène, qui définissent 32 sites B et 64 sites A . Seulement 8 sites A et 16 sites B sont occupés par des cations. La plus petite maille cubique contient donc 8 groupes formulaires de type AB_2O_4 .

On note 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 $\frac{a}{2}$. La Figure (I.7) montre les positions des cations et des anions dans deux octants adjacents. Les anions oxygène sont

Chapitre I : Etude bibliographique sur les matériaux semiconducteurs

positionnés de la même façon dans tous les octants : ils forment les sommets d'un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête $\frac{a}{4}$.

Les sites A occupés se situent au centre d'un octant sur deux, ainsi que sur la moitié des sommets de tous les octants. Les sites A forment dans la maille cubique deux sous réseaux cubiques à faces centrées translattés l'un par rapport a l'autre de $\frac{a}{4}$ le long de la direction [111]. Les sites B occupés se situent dans un octant sur deux. Comme les atomes d'oxygène, ils sont situés au quart de la diagonale de l'octant en partant de quatre des huit sommets de l'octant. Ils forment un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête $\frac{a}{4}$ [11].

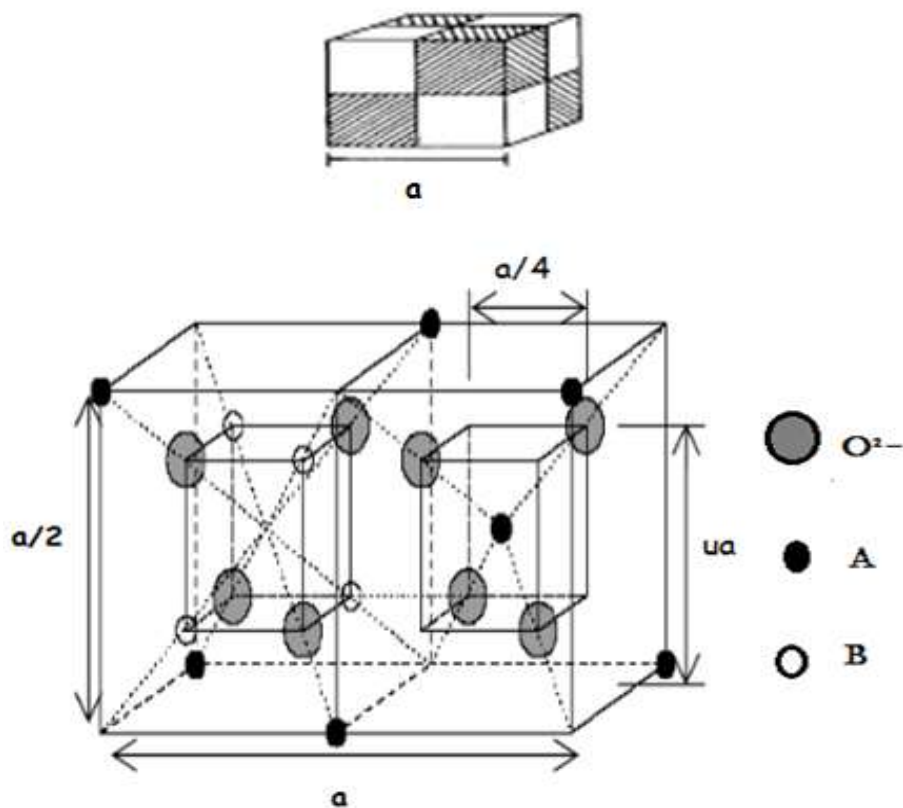


Figure.I.7 : Structure spinelle ; la maille élémentaire peut être divisée en petits cubes ; site A, sites B, et les atomes O sont montrés en deux cubes [12].

Les liaisons A-O sont dirigées dans les directions [111], tandis que les liaisons B-O sont dirigées dans les directions [001].

Chapitre I : Etude bibliographique sur les matériaux semiconducteurs

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 [11]. La Figure (I.8).ci-dessous montre ce déplacement.

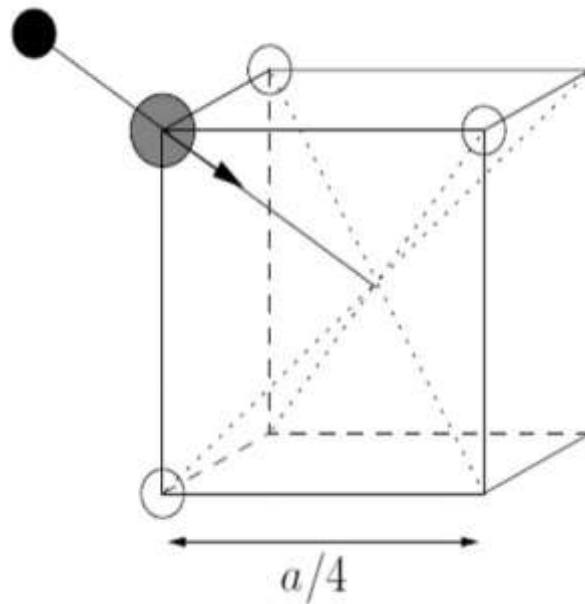


Figure.I.8 : Environnement de l'atome d'oxygène [13].

On montre sur le tableau (I.1) les distances interatomiques en fonction du paramètre de maille, a , et du paramètre, u . Les rayons moyens des cations affectent essentiellement le paramètre de la maille a , alors que le rapport entre le rayon de cation tétraédrique et octaédrique détermine principalement la valeur de u (Si u le paramètre de déformation) .

Le paramètre de maille peut être approché par l'expression :

$$a_{calc} = \frac{8(tetbond)}{3\sqrt{3}} + \frac{8(octbond)}{3} \quad (I.18)$$

Cette expression explique 96.7% des variations de paramètre de maille de 149 oxydes spinelles [14].

Chapitre I : Etude bibliographique sur les matériaux semiconducteurs

Tableau I.1 : Distances interatomiques dans le spinelle AB_2O_4 en fonction de paramètre de maille a et le paramètre u (u est défini dans la maille élémentaire, l'origine en site A; R_0 est le rayon de l'ion oxyde) [15].

Tétra – tétra distance A-A	$a \frac{\sqrt{3}}{4}$
Tétra – octa distance A – B	$a \frac{\sqrt{11}}{8}$
Octa – octa distance B – B	$a \frac{\sqrt{2}}{4}$
Tétra – O distance A-O	$a\sqrt{3}(u - 0,25)$
Octa – O distance B – O	$a[3u^2 - 2,75u + \frac{43}{64}]^{\frac{1}{2}} \approx a(\frac{5}{8} - u)$
O – O arête du tétraèdre O – O	$a\sqrt{2}(2u - 0,5)$
O – O arête octaédrique partagée O – O	$a\sqrt{2}(1 - 2u)$
O – O arête octaédrique non partagée O – O	$a[4u^2 - 3u + \frac{11}{16}]^{\frac{1}{2}}$
Rayon tétraédrique	$a\sqrt{3}(u - 0,25) - R_0$
Rayon octaédrique	$a[3u^2 - 2,75u + \frac{43}{64}]^{\frac{1}{2}} \approx a(\frac{5}{8} - u) - R_0$

I.4 Propriétés optiques des matériaux semiconducteurs

I.4.1 Définition du gap

Par définition le gap est la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence [16].

I.4.2 Gap direct et gap indirect d'un semiconducteur

Pour un cristal semiconducteur, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont caractérisés par une énergie E et un vecteur d'onde \vec{k} . Dans l'espace réciproque, si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur de \vec{k} : on dit que le semiconducteur est à gap direct.

Si au contraire, ce maximum et ce minimum correspondent à des valeurs de \vec{k} différentes : on dit que le semiconducteur est à gap indirect ; c'est le cas du silicium et du germanium.

Chapitre I : Etude bibliographique sur les matériaux semiconducteurs

Cette distinction entre matériaux semiconducteurs à gap direct ou indirect est importante, particulièrement pour les applications optoélectroniques qui mettent en jeu à la fois des électrons et des photons.

En effet, lors de la transition d'un électron de la BV vers la BC ou de la recombinaison électron-trou, il faut conserver l'énergie (relation scalaire) et l'impulsion (relation vectorielle).

La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde dans les semiconducteurs à gap direct, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect [17].

Cette différence oriente le choix des matériaux pour les applications optoélectroniques.

I.4.3 Transitions inter bandes

Au sein d'un semiconducteur on différencie les transitions radiatives de celles qui sont non radiatives. Les transitions radiatives dites inter-bande sont à leur tour classifiées selon la configuration des bandes du semiconducteur en transitions directes et indirectes (avec intervention d'un phonon) [18] :

a. Transitions directes ou verticales

Dans le processus d'absorption directe, un photon est absorbé par le cristal avec création d'un électron et d'un trou. Comme le minimum de la bande de conduction est à la même valeur de \vec{k} que le maximum de la bande de valence figure (I.9.a), la transition optique a lieu sans changement significatif de \vec{k} , car le photon absorbé a un très petit vecteur d'onde. Ces transitions sont très efficaces dans le cas des semiconducteurs II-VI.

b. Transitions indirectes

Dans le processus d'absorption indirecte la largeur minimale de la bande interdite fait intervenir des électrons et des trous séparés par un vecteur d'onde non négligeable figure (I.9.b).

Chapitre I : Etude bibliographique sur les matériaux semiconducteurs

Dans ce cas une transition directe correspondant à la largeur minimale de la bande interdite ne peut satisfaire à la condition de conservation du vecteur d'onde ; ce processus fait intervenir en plus de l'électron et du photon, un phonon.

Si un phonon de vecteur d'onde \vec{K} et de fréquence Ω est créé par ce processus, alors nous avons d'après les lois de conservation :

$$\vec{K}(\text{photon}) = \vec{K}_c + \vec{K} \sim 0 \quad (\text{I.19})$$

Aussi,

$$\begin{aligned} hv_e - E_p &= E_g \text{ (émission de phonon d'énergie } E_p = \hbar\Omega) \text{ ou} \\ hv_a + E_p &= E_g \text{ (absorption de phonon) } \end{aligned} \quad (\text{I.20})$$

L'énergie du phonon est, en général, bien inférieure à E_g (0,01 à 0,03 eV).

Dans ce processus d'absorption, un photon est absorbé avec création de trois particules : un électron, un trou et un phonon; ce type de processus est moins probable que celui de l'absorption directe.

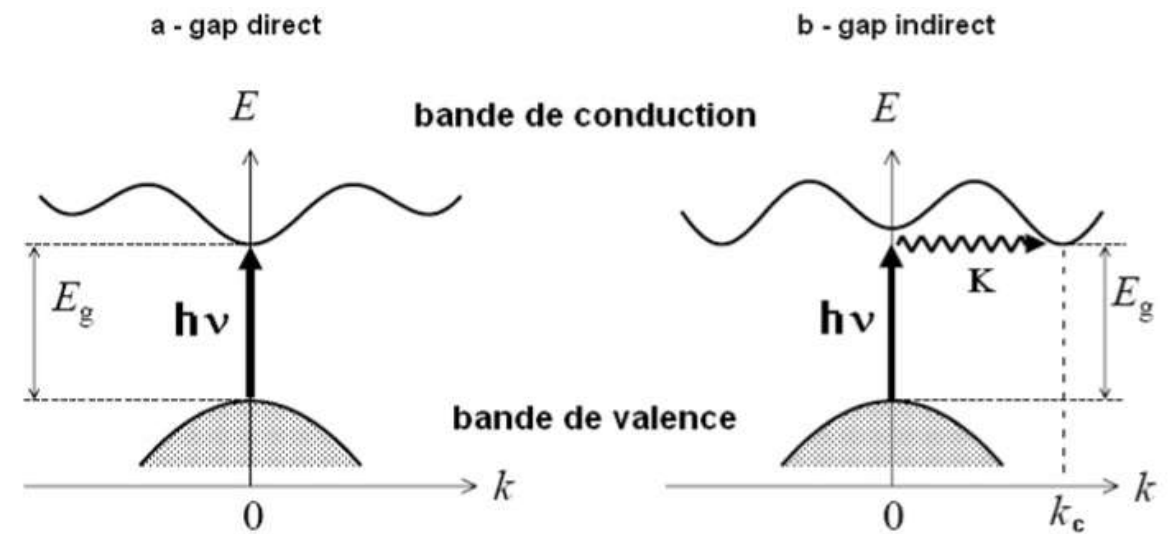


Figure I.9: Transitions Optiques a) directe et b) indirecte [19].

Les semiconducteurs (II-VI) sont à gap direct [20] et possèdent une bande interdite suffisamment élevée. Ces propriétés leur confèrent un intérêt particulier pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans les régions proche UV et visible du spectre de la lumière.

Chapitre I : Etude bibliographique sur les matériaux semiconducteurs

Si on se limite aux principaux semiconducteurs que sont les éléments du groupe IV et les composés binaires III-V et II-VI, les matériaux à gap indirect sont Si, Ge, AlP, AlAs, AlSb et GaP, tous les autres ont un gap direct. La nature du gap joue un rôle fondamental dans l'interaction du semiconducteur avec un rayonnement électromagnétique et par suite dans le fonctionnement des composants optoélectroniques.

On représente sur le tableau (I .2) quelques gaps pour différents semiconducteurs.

Tableau I.2: Energies du gap pour différents semiconducteurs [16]

Semiconducteur		gap (eV)		Nature du gap
		4 K	300 K	
C	(cubique,c)	5,48	5,45	indirect
Si	(c)	1,169	1,12	indirect
SiC	(Héxagonal,H)	-	2,86	indirect
Ge	(c)	0,747	0,66	indirect
AlP	(c)	2,52	2,45	indirect
AlAs	(c)	2,24	2,16	indirect
AlSb	(c)	1,63	1,60	indirect
GaP	(c)	2,35	2,25	indirect
AlN	(H)	-	6,28	indirect
GaN	(H)	-	3,39	direct
GaAs	(c)	1,52	1,43	direct
GaSb	(c)	0,81	0,68	direct
InN	(H)	-	1,95	direct
InP	(c)	1,42	1,27	direct
InAs	(c)	0,42	0,36	direct
InSb	(c)	0,237	0,17	direct
ZnO	(H)	3,40	-	direct
ZnS	(H)	3,80	3,68	direct
ZnSe	(c)	2,82	2,67	direct
ZnTe	(c)	2,39	2,26	direct
CdS	(H)	2,56	2,42	direct
CdSe	(H)	1,84	1,7	direct
CdTe	(c)	1,60	1,44	direct

Chapitre II :
Méthodes de synthèse et
de caractérisation des
semiconducteurs

II.1 Introduction

On sait que les propriétés physico-chimiques d'un matériau ne dépendent pas seulement de sa composition chimique mais aussi de ses caractéristiques structurales. Donc, pour une utilisation pratique éventuelle d'un matériau nouvellement élaboré, il est nécessaire de bien déterminer tous ses paramètres structuraux[1].

Dans ce chapitre, nous allons reporter la préparation des matériaux spinelles par plusieurs méthodes de synthèse, ainsi que les techniques de caractérisation physico-chimiques telle que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Infrarouge (FTIR)...etc, pour l'étude des propriétés structurales, et optiques des matériaux synthétisés

II.2 Méthodes de synthèse des matériaux

Synthèse par voie humide

La synthèse par voie liquide est très développée dans les laboratoires, dont son intérêt est d'obtenir des produits très homogènes. Les techniques diffèrent principalement par la façon de réaliser [2] :

- Le mélange des précurseurs à décomposer
- L'élimination du solvant avant ou pendant la calcination

Les procédés les plus courants sont :

- La synthèse sol-gel (auto-combustion),
- La synthèse par Co-précipitation,
- La synthèse hydrothermale.

a. Synthèse sol-gel

L'appellation sol-gel vient de « solution-gélification ». Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide, il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules [3]. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée « sol ». La méthode sol-gel a été décrite par Boschloo et Hagfeldt en 2001[4].

➤ Principe :

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

Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes :

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

[5].

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

- 1ère étape : mise en solution des précurseurs de base ;
- 2ème étape : gélification ;
- 3ème étape : séchage ;
- 4ème étape : éventuellement, un traitement thermique [6,7]

Il existe deux voies de synthèse sol-gel [8] :

- Voie inorganique ou colloïdale : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates...) en solution aqueuse. Cette voie est peu onéreuse mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée.
- 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.

On représente sur le tableau (II.1) les avantages et les inconvénients de la voie sol-gel.

Tableau II.1 : Avantages et inconvénient de la méthode sol-gel.

Avantages	Inconvénients
<p>1-Simplicité du procédé et rapidité d'exécution.</p> <p>2- Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées : couche mince, fibres, poudres fines et matériaux massifs.</p> <p>3- Cette technique permet de contrôler efficacement la taille des particules et l'homogénéité de la distribution des particules.</p> <p>4-Pureté des précurseurs.</p>	<p>1-Coût des précurseurs alcoxyde très élevé.</p> <p>2- Manipulation d'une quantité importante de solvants.</p> <p>3- Faible rendement et produits de faible densité.</p> <p>4-Résidus de carbone et autres composés, certains composés organiques étant dangereux pour la santé.</p> <p>5-Grande porosité résiduelle [9].</p>

b. Synthèse de $MgFe_2O_4$ par voie d'auto-combustion sol-gel

Les méthodes disponibles pour la synthèse de ferrite de magnésium sont la réaction à l'état solide, le sol-gel, la microémulsion, la méthode de co-précipitation, etc .. [10]. La réaction de combustion est une réaction exothermique auto-entretenu qui permet au système de s'y chauffer rapidement en atteignant une température élevée même en l'absence de source de chaleur externe [11].

➤ **Principe :**

La poudre de $MgFe_2O_4$ (ferrite de magnésium) a été préparée en utilisant la méthode d'auto-combustion sol-gel. Les précurseurs utilisés étaient de grade AR de haute pureté de nitrate ferrique [$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$] (99%), de nitrate de magnésium [$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$], de grade AR (98%) et d'acétate de magnésium de grade AR (98%) avec Glycine [NH_2CH_2COOH] grade AR (98%) comme carburant.

Dans ce procédé, la solution de nitrate de magnésium hexahydraté $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, de nitrate ferrique nanohydraté $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ et de glycine (NH_2CH_2COOH) chacun avec 20 ml d'eau déminéralisée a été préparée dans le rapport molaire de 1:2:3[12].

Ici, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ et $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ont été utilisés comme oxydants et la glycine comme combustible environnant responsable de la réaction de combustion.

Initialement, la solution de nitrate de magnésium a été mélangée avec une solution de nitrate ferrique dans un bêcher et a été agitée magnétiquement pendant 20 minutes sans chauffage. La solution de glycine (chélateur/agent de combustion) a ensuite été ajoutée à la solution de nitrates. Encore une fois, le mélange était agité pendant dix minutes. A ce moment le pH de la solution était de 3. Puis ce mélange résultant a été placé sur plaque chauffante préchauffée à température $70^\circ C$ et il est progressivement chauffé pendant plusieurs heures pour atteindre et maintenir à la température du mélange environ $80^\circ C$, où le xérogel a été formé sous agitation continue à cette température [12].

Après la formation du gel, la température de la plaque chauffante a été progressivement augmentée pour atteindre environ $180^\circ C - 200^\circ C$, où une auto-inflammation s'est produite sur une partie du gel englobant tout le gel en quelques secondes, entraînant une combustion complète et la formation d'une poudre pelucheuse brune de ferrite de magnésium.

On représente sur le tableau (II.2) les avantages et les inconvénients de la voie d'auto-combustion.

Tableau II.2 : Avantages et inconvénients d'auto-combustion

Avantages	Inconvénients
<p>Les méthodes de combustion sol-gel présentent un certain nombre d'avantages par rapport aux autres procédés [13, 14, 15]:</p> <p>1-Processus à faible coût et qui s'effectue à basse température.</p> <p>2-Meilleur contrôle de la stoechiométrie.</p> <p>3-Taille cristalline des poudres à base d'oxydes est invariablement de l'ordre du nanomètre.</p> <p>4-Possibilité d'obtention d'oxydes multi composants monophasés et de grande surface spécifique.</p>	<p>En face des avantages cités auparavant, certains points font inconvénient à ce procédé, essentiellement :</p> <p>1- La contamination par les résidus carbonés, agglomération de particules , contrôle médiocre de la morphologie des particules.</p> <p>2- Possibilité de réaction de combustion violente nécessitant une production spéciale.</p>

c. Synthèse de $MgFe_2O_4$ par la méthode de Co-précipitation

La préparation de ces matériaux a une importance capitale dans les propriétés et la granulométrie des nanoparticules de ferrite produites. La méthode de co-précipitation est l'une des techniques prometteuses pour la préparation de nano ferrites à grande échelle à cause de la production de particules homogènes. La synthèse par co-précipitation vaut la dissolution du précurseur de sel composé dans un milieu aqueux et la précipitation ultérieure à partir de la solution en ajustant le *pH*. C'est une méthode utile dans l'élaboration de céramiques et de poudres d'oxydes métalliques. Pour les nanoparticules de $MgFe_2O_4$, de nombreux chercheurs ont rapporté [16,17] sur leurs nanostructures et leurs propriétés [18].

➤ **Principe :**

Un échantillon de formule $MgFe_2O_4$ a été synthétisé par une technique de co-précipitation chimique humide.

Une solution aqueuse de précurseur a été préparée en dissolvant 6,460 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ et 2,102 g $Mg(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ dans 100 ml d'eau bidistillée.

De l'hydroxyde de sodium (0,1 M) a été ajouté goutte à goutte dans la solution saline pendant 40 min à la température constante de 80 °C sous agitation vigoureuse sur un agitateur magnétique. Le pH de la solution a été ajusté à 10. La digestion a été effectuée pendant 90 min. Les particules se sont déposées au fond du bécher. Il a été filtré et lavé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée. Le résidu a été séché à 100 °C pendant 4 h, puis calciné à 500 °C pendant 3 h pour obtenir des ferrites brun foncé comme produit final [19].

le tableau (II.3) illustre les avantages et les inconvénients de la voie Co-précipitation.

Tableau II.3: *Avantage et inconvénients de la Co-précipitation*

Avantages	Inconvénients
<p>La méthode de Co-précipitation est une méthode largement utilisée, car :</p> <p>1-Elle ne demande pas de dispositifs compliqués.</p> <p>2- La diffusion facile des réactifs.</p> <p>3- La bonne homogénéité.</p>	<p>Cependant, elle présente aussi des inconvénients comme [9] :</p> <p>1- La difficulté de contrôler la stœchiométrie qui provient des produits de solubilité différents des réactifs. En pratique, on utilise le milieu basique concentré pour précipiter les ions réactifs.</p> <p>2- En outre, pour éviter l'hétérogénéité locale ou le changement de pH, les réactifs sont toujours à faible concentration et ajoutés goutte à goutte au milieu basique agité par un agitateur magnétique.</p>

d. Synthèse de $MgFe_2O_4$ par voie hydrothermale

La méthode hydrothermale est une voie respectueuse de l'environnement pour la préparation de nanoparticules cristallines sans traitement ultérieur de recuit à haute

température, avec une meilleure homogénéité de composition pour la synthèse de matériaux oxydes fonctionnels multi-composants, et avec un contrôle sur la morphologie et la taille des particules [20,21].

Certain nombre de chercheurs ont étudié l'effet de la substitution des ions d'impuretés et des méthodes de préparation sur la cristallographie et les propriétés des nanoparticules de ferrite à base de Mg [22-25].

➤ Principe :

Les nanoparticules de ferrite à base de Mg avec des formules de $MgFe_2O_4$, $Mg_{0.9}Mn_{0.1}Fe_2O_4$ et $Mg_{0.9}Mn_{0.1}In_{0.1}Fe_{1.9}O_4$ ont été synthétisées par la voie hydrothermale à partir de mélanges de solutions d'hydrate de nitrate métallique. Des hydrates de nitrate de métal de qualité analytique, notamment du nitrate de magnésium hexahydraté, du nitrate de manganèse (II) hexahydraté, du nitrate d'indium (III) hydraté et du nitrate de fer (III) nonahydraté (Alfa Aesar), ont été utilisés comme matières premières[26].

Des quantités stoechiométriques de réactifs de qualité analytique ont été dissoutes dans de l'eau déminéralisée (DI) (les concentrations en ions métalliques dans les solutions aqueuses ont été maintenues à 0,05 M), puis une solution d'hydroxyde de sodium a été versée dans les solutions résultantes jusqu'à ce que la valeur du *pH* soit de 12. Le précipité a été lavé plusieurs fois à l'eau DI jusqu'à obtention d'un *pH* neutre. Après cela, la solution de suspension a été versée dans un réacteur autoclave haute pression en acier inoxydable revêtu de téflon de 45 ml (Parr Instrument Company, modèle 4744, Moline, IL, USA) pour une synthèse hydrothermale effectuée à 150 °C pendant 18 h[26].

A la fin, les produits ont été centrifugés, lavés et séchés pour obtenir les nanoparticules de ferrite à base de Mg [26].

le tableau (II.4) présente les avantages et les inconvénients de la voie hydrothermale.

Tableau II.4 : Avantages et inconvénients de l'hydrothermale

Avantages	Inconvénients
<p>1-Réactions rapides ; temps de synthèse abaissés augmentation de la vitesse de réaction grâce à une mobilité accrue importante sursaturation qui abaisse la solubilité des produits.</p> <p>2-Pureté. 3-cristallinité.</p> <p>4-Permet choix de la morphologie et taille des particules.</p> <p>5-Faible dispersion de taille des particules.</p> <p>6-Possibilité d'obtenir des monocristaux.</p> <p>7-Facilement transposable vers de grandes échelles (industrie).</p>	<p>1-Nécessité d'autoclaves assez coûteux, recouverts de téflon.</p> <p>2-Difficulté des études in situ [27].</p>

e. Synthèse de Mg Fe₂O₄ par voie électrofilage

Dans cette méthode, il s'agit également d'une synthèse simple et humide. Un certain nombre de méthodes ont été développées pour fabriquer des matériaux avec des structures nanofibreuses, y compris un électrofilage qui est une méthode simple et pratique pour préparer des fibres polymères et des fibres céramiques à la fois solides.

➤ **Principe :**

Dans cette étude, Mg(NO₃)₂ · 6H₂O (pureté à 99 %), Fe(NO₃)₃ · 9H₂O (pureté à 99,99 %) et (poly vinyl pyrrolidone) PVP (Mn = 1 300 000, Aldrich), N,N - Le diméthylformamide (DMF) (pureté à 99,8 %), l'acide acétique (pureté à 100 %) et l'éthanol (pureté à 100 %) ont été utilisés comme produits chimiques de départ. Dans la préparation de la solution pour l'électrofilage, nous avons utilisé une solution contenant du PVP mélangé avec du Mg(NO₃)₂ · 6H₂O et du Fe(NO₃)₃ · 9H₂O.

Une solution de PVP/éthanol a été préparée en utilisant un rapport de 1,0 g de PVP pour 9 ml d'éthanol. Une solution de nitrates métalliques/DMF a été préparée en dissolvant 0,01 mol Mg(NO₃)₂ · 6H₂O et 0,02 mol Fe(NO₃)₃ · 9H₂O in 10mL de DMF et agitée pendant 5 h[28]

Par la suite, la solution de nitrates métalliques/DMF (4 ml) a été ajoutée lentement à la solution de PVP/éthanol (50 ml) sous agitation vigoureuse à 27°C pendant 5 h pour obtenir une solution bien dissoute. Cette solution finale a été utilisée pour l'électrofilage. La solution de polymère préparée a été chargée dans une seringue en plastique équipée d'une aiguille de calibre 22 en acier inoxydable [28].

Le système d'électrofilage et le diagramme schématique du processus d'électrofilage sont illustrés à la figure (II.1). L'aiguille a été connectée à une alimentation haute tension et pour chaque solution, la tension de 15 kV a été appliquée. La solution a été alimentée à un débit de 0,5 ml/h à l'aide d'une pompe à seringue motorisée. Un morceau de papier d'aluminium plat a été placé à 15 cm sous la pointe de l'aiguille et utilisé pour collecter les nanofibres. Tous les procédés d'électrofilage ont été réalisés à température ambiante [28].

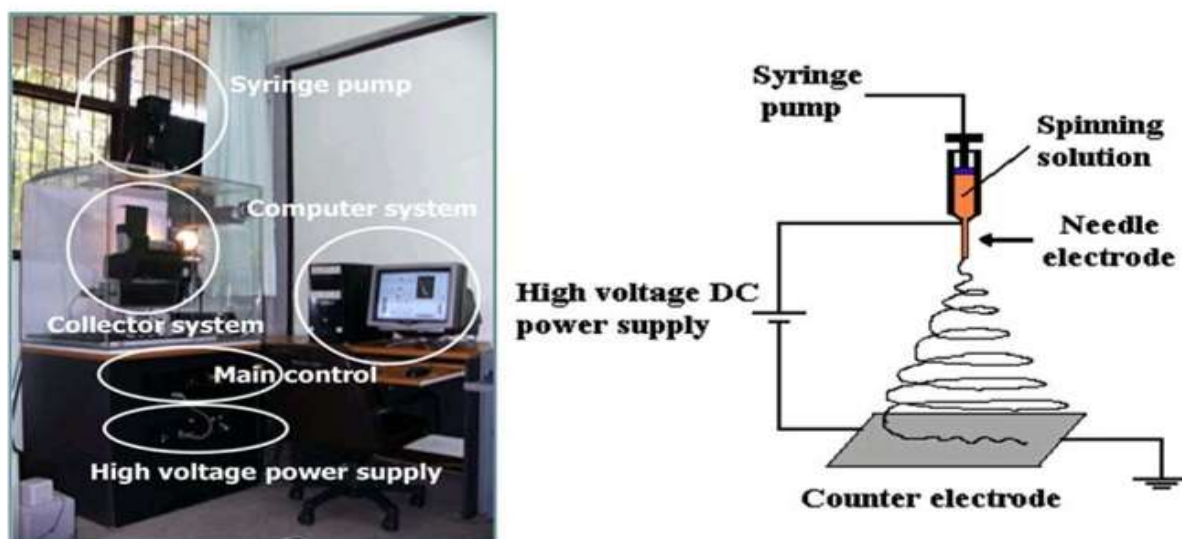


Figure II.1: Système d'électrofilage (à gauche) et schéma de principe de l'installation d'électrofilage (à droite)

On représente sur le tableau (II.5) les avantages et les inconvénients de la voie électrofilage .

Tableau I.5 : Avantages et inconvénients d'électrofilage

Avantages	Inconvénients
1-Processus simple.	1-Utilisation de solvants toxiques.
2- Fournir des fibres micro/nano.	2- Infiltration cellulaire insuffisante.
3-Contrôlables.	3-Répartition cellulaire inhomogène.

II. 3 Méthodes de caractérisation

II. 3.1 Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode couramment utilisée pour caractériser la structure des matériaux. Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques de longueurs d'ondes comprises entre $(0,1 - 10\text{Å})$ pour la caractérisation des matériaux. La diffraction des rayons X permet la détermination de la structure, la phase cristalline des matériaux étudiés, les paramètres de maille, la taille de cristallites ainsi que l'état des contraintes qui s'exercent sur la couche lors de dépôt. Son principe repose sur la relation de Bragg [1] :

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

Avec :

d_{hkl} : distance inter-éticulaires entre deux plans d'indice de Miller h,k,l en Å ;

θ : angle de Bragg { angle entre le faisceau incident et le réseau de plan) ;

λ : longueur d'onde du faisceau incident des rayons X en Å.

En combinant l'équation de Bragg, reliant la distance inter-réticulaire d'un cristal à l'indice de Miller, il est possible d'avoir les angles pour lesquels les plans (hkl) diffractent, pour une longueur d'onde et des paramètres de mailles données. Les directions de diffraction vont donc dépendre de la structure et de la taille des mailles élémentaires.

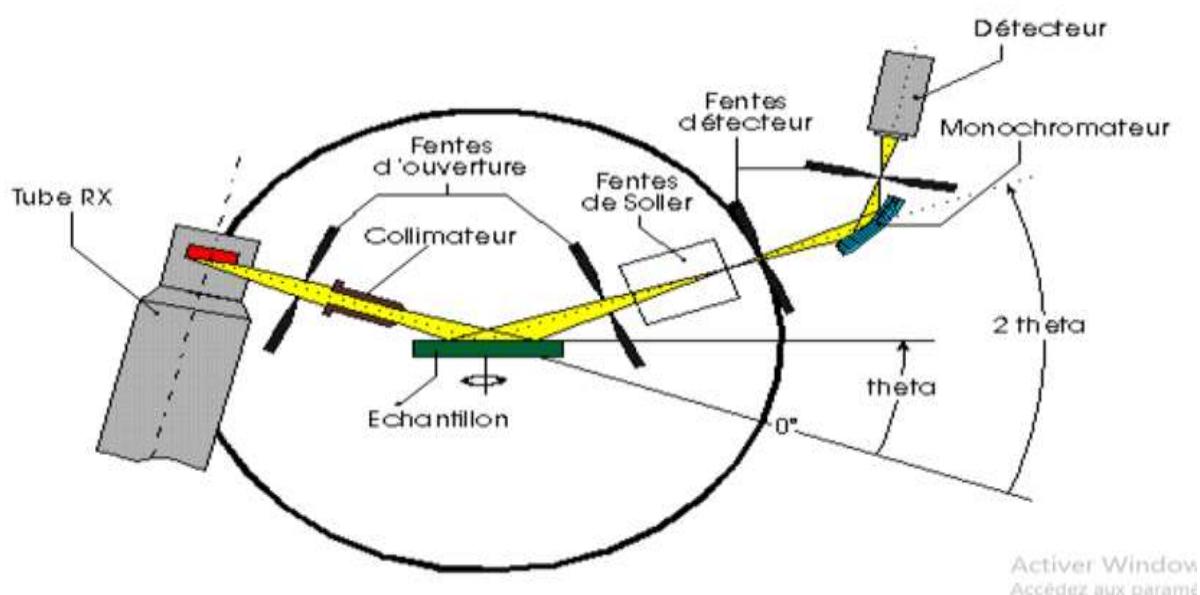


Figure II.2 : Principe d'un diffractomètre [1].

La méthode de poudres fournit une liste de valeurs (d_{hkl}, I_{hkl}) caractéristique d'une espèce cristalline :

- La liste de d_{hkl} est spécifique du réseau ; les paramètres de maille et les angles entre les axes de la maille.
- La liste de I_{hkl} est spécifique de la structure ; nature et arrangement des atomes dans la maille.

Le diffractogramme de poudre constitue l'empreinte digitale de l'espèce cristalline, on peut l'utiliser pour son identification par une comparaison avec une base de données (fichiers JCPDS-ICDD) dans laquelle sont répertoriées toutes les espèces connues avec leurs caractéristiques.

Un logiciel adapté permet l'identification semi-automatique à l'aide de programme de comparaison des positions et intensités, avec l'emploi éventuel de critères de tri sur les éléments contenus dans l'échantillon [29,30].

$$a_0 = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{II.2})$$

Ainsi, la relation de Scherrer permet de déterminer la taille des cristallites à partir des largeurs à mi-hauteur qui sont caractéristiques des raies de diffraction. La taille des particules est déterminée à partir des profils des raies de diffraction par la méthode de Scherrer [31] :

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.3})$$

K : Facteur de forme ($\approx 0,9$ lorsque la largeur est à mi-hauteur).

λ : Longueur d'onde du rayonnement en \AA .

β : Largeur angulaire à mi-hauteur exprimée en radian.

D_{hkl} : Taille moyenne des cristaux dans la direction hkl en \AA .

II.3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Elle permet à partir de l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière. Le principe du FTIR repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2,5 - 25 \mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules (infrarouge moyen) [29].

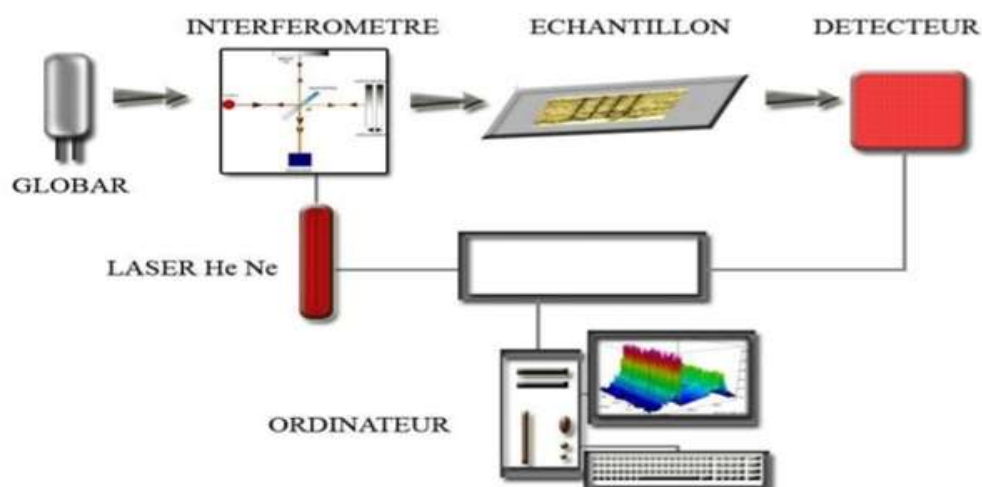


Figure II.3 : Principe d'un spectromètre à transformée de Fourier [32].

II.3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM) est une technique de microscopie électronique qui permet de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

Le fonctionnement du microscope repose sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires [33] :

- Réémission d'électrons et de photons ;
- Absorption d'électrons ;
- Courants induits ;
- Potentiels électriques ;
- Élévation de température locale ;
- Vibration du réseau ;

Alors que les électrons qui définissent une image pour nous sont des électrons secondaires et des électrons diffusés.

Le principe du MEB consiste à balayer ligne par ligne la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons puis à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec le faisceau électronique incident Figure (II.4)[34].

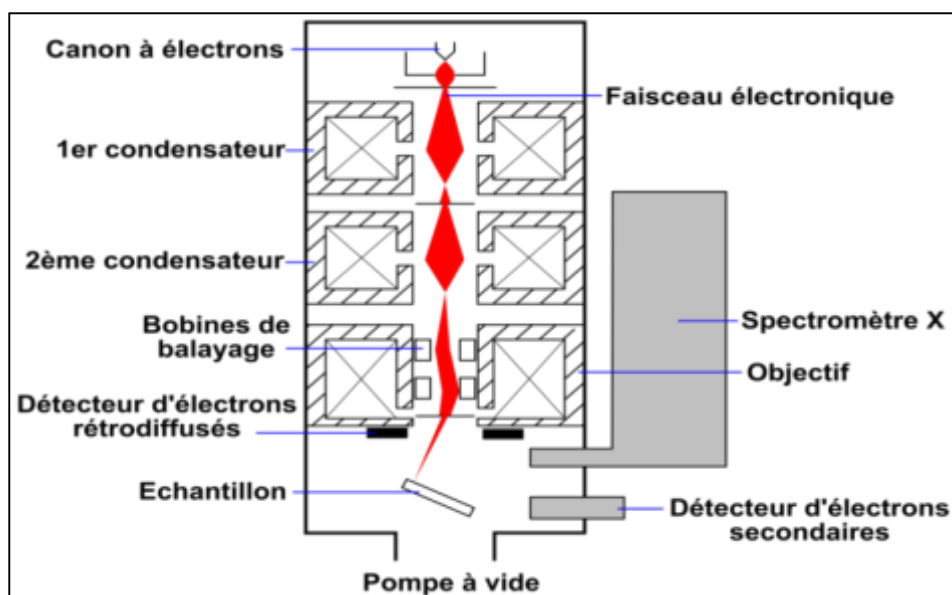


Figure II.4 : Principe de fonctionnement du MEB [34].

II.3.4 Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique qui repose sur l'absorption de la lumière visible par le matériaux étudié, puis les spectres d'absorption ou de transmission enregistré dans le domaine de l'ultra-violet et du visible permet de déterminer les caractéristiques optiques.

L'étude des propriétés optiques des échantillons permet de déterminer le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [29].

La spectrophotométrie UV-Visible 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.

a. Principe de la Spectrophotométrie UV-visible

« Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm. Un milieu homogène traversé par la lumière absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leurs énergies, les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu. »



Figure II.5: Spectrophotomètre (Specord 200 Plus) et son sphère d'intégration.

b. Mesure du gap optique

L'énergie de gap des couches minces de ZnO a été obtenue en exploitant les courbes de transmittance. A partir des valeurs du coefficient de transmission T , il est possible d'extraire le coefficient d'absorption α , suivant la loi bien connue de Beer-Lambert. Dans la région de forte absorption, les variations de α sont reliées au gap du matériau par la relation suivante [35] :

$$I = I_0 \exp(-\alpha d) \quad (\text{II.4})$$

$$T = \exp(-\alpha d) \quad (\text{II.5})$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \log \frac{1}{T} = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T(\%)} \quad (\text{II.6})$$

d : L'épaisseur de l'échantillon.

T : La transmittance mesurée.

La dépendance entre l'énergie du photon et le coefficient d'absorption optique α pour les transitions directes est exprimée [36,37] par l'équation :

$$\alpha(h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.7})$$

A^* est une constante, E_g [eV] est le gap optique, et $h\nu$ est l'énergie d'un photon.

En balayant tout le domaine d'énergie, et si on trace α^2 en fonction de l'énergie du photon $E = h\nu$ (sachant que $h\nu(\text{eV}) = hc/\lambda$) et en prolongent la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de E_g .

Chapitre III :
Analyse et discussion des
résultats expérimentaux

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, on s'intéresse à l'élaboration et à la caractérisation des matériaux $MgFe_{2-x}Mn_xO_4$ avec différents rapports de dopage de ($x = 0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2$), de type spinelle et à base de Magnésium $MgFe_2O_4, MgFe_{1.6}Mn_{0.4}O_4, MgFe_{1.2}Mn_{0.8}O_4, MgFe_{0.8}Mn_{1.2}O_4, MgFe_{0.4}Mn_{1.6}O_4, MgMn_2O_4$ par voie nitrate. Finalement, on a caractérisé les propriétés structurales et optiques des matériaux par DRX, IR, et UV-Visible.

III.2 Synthèse des matériaux semiconducteurs

On a commencé notre étude par la synthèse des différents oxydes semi-conducteurs suivants :

Tableau III.1 : Liste des semiconducteurs synthétisés.

Le matériau	La structure	Méthode de synthèse
$MgFe_{(2-x)}Mn_xO_4$	Spinelle	Voie nitrates
$MgMn_2O_4$	Spinelle	Voie nitrates
$MgFe_{1.6}Mn_{0.4}O_4$	Spinelle	Voie nitrates
$MgFe_{0.8}Mn_{1.2}O_4$	Spinelle	Voie nitrates
$MgFe_{0.4}Mn_{1.6}O_4$	Spinelle	Voie nitrates
$MgFe_2O_4$	Spinelle	Voie nitrates

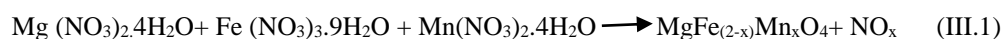
Pour la synthèse de ces matériaux, nous avons utilisé des produits chimiques (précurseurs) commerciaux dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau III.2 : Produits utilisés dans nos manipulations.

Produit	Pureté %	Masse molaire (g/mol)
$Mg(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	98.5	236.15
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	98	404
$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	98.5	251.01
HNO_3	97.5	63,01

III.3 Synthèse de $MgFe_{(2-x)}Mn_xO_4$

Les semiconducteurs $MgFe_{(2-x)}Mn_xO_4$ ont été synthétisé par voie nitrates selon le chemin réactionnel suivant :



Des quantités stœchiométriques des précurseurs ; quant au $Mg(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ il est dissous dans acide nitrique et $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ avec $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ sont dissoutes séparément dans l'eau distillée.

La méthode sera expliquée en fonction des planificateurs suivants figure (III.1) et la figure (III.2).

➤ Préparation de $MgFe_2O_4$ par la méthode des nitrates

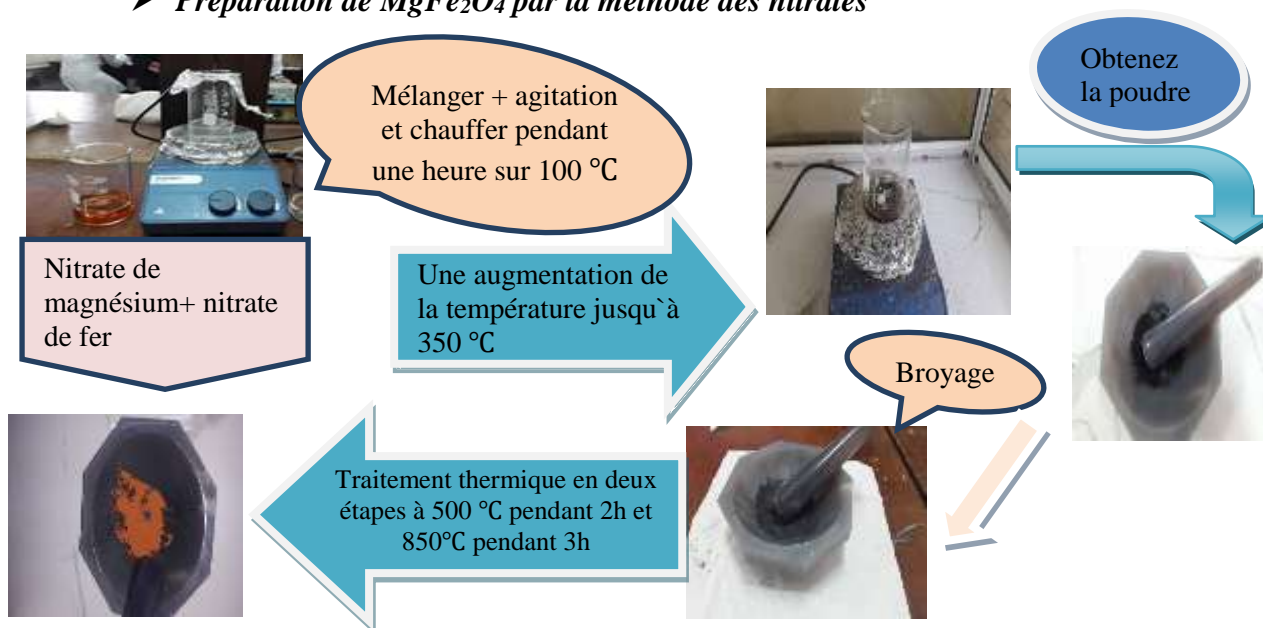


Figure III.1 : Schéma à préparer $MgFe_2O_4$ par voie nitrates

➤ Préparation de $MgMn_2O_4$ par la méthode des nitrates

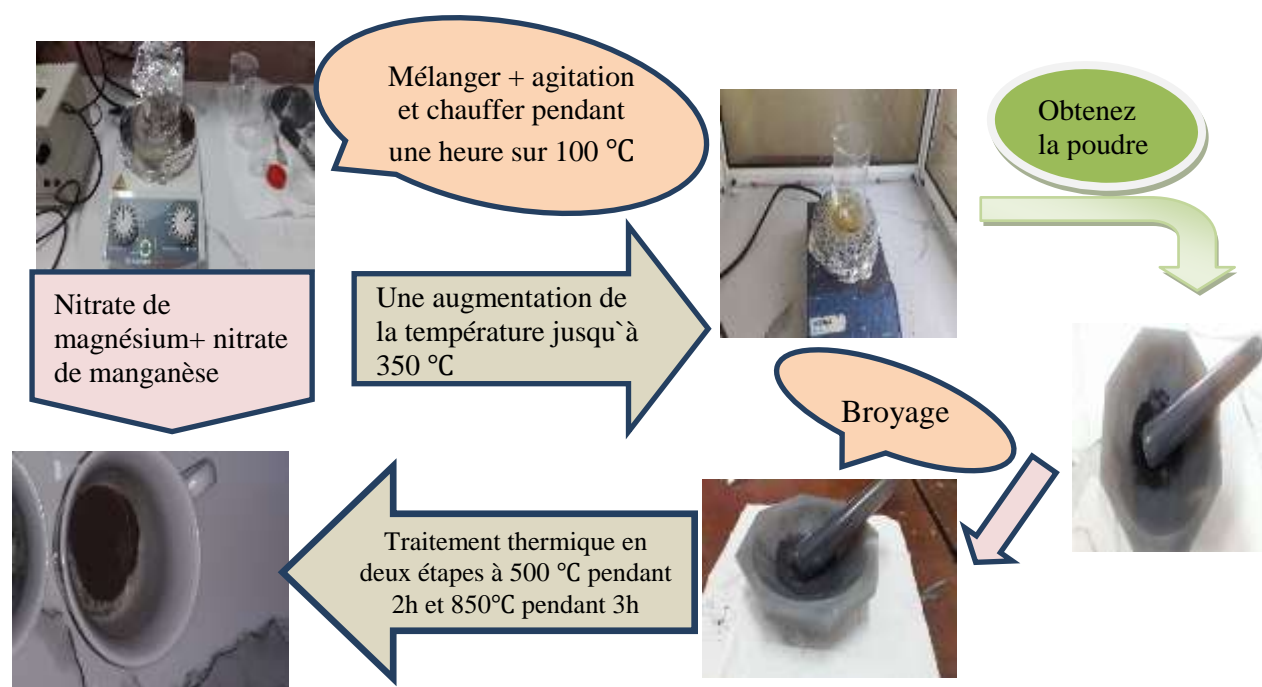


Figure III.2 : Schéma à préparer $MgMn_2O_4$ par voie nitrates

III.4 Préparation des pastilles

Plusieurs propriétés physiques des oxydes élaborés sous forme de poudres nécessitent l'emploi de pastilles compactes. C'est pour cette raison, les oxydes obtenus sont finement broyés ($m \sim 500 \text{ mg}$) et comprimés sous une pression de 3 bar sous forme de pastille ($\varnothing = 12 \text{ mm}$, épaisseur $\sim 2 \text{ mm}$) à l'aide d'une pastilleuse (voir figure III.3). Afin d'augmenter sa compacité qui doit être supérieure à 75% et d'améliorer les propriétés mécaniques, les pastilles de $MgFe_{(2-x)}M_xO_4$ sont frittées à température 850°C pendant 3 heures.



Figure III.3 : La pastilleuse et sa presse à pastille.

III.5 Techniques de caractérisations utilisées

III.5.1 Analyses radio cristallographiques

La diffraction de rayons X est une technique d'analyse physico-chimique non destructive qui permet de déterminer la structure cristallographique, la taille des cristallites et les paramètres de maille des films élaborés.

Lorsqu'un matériau cristallin est irradié par un faisceau parallèle de rayons X monochromatiques, les plans atomiques qui le composent agissent comme un réseau à trois dimensions. Le faisceau est alors diffracté suivant des angles spécifiques liés aux distances inter-réticulaires selon 'loi de Bragg' (voir figure III.4) [1,2].

La Surface spécifique est déduite à partir de la relation :

$$S = \frac{6}{\rho_{exp} \cdot D} \quad (III.1)$$

Où : ρ_{exp} est la masse volumique expérimentale ; D : est la taille des cristallites

Les données obtenues par diffraction des rayons X des poudres synthétisées ont été menées en utilisant un diffractomètre Bruker "D8 Advance" fonctionnant en géométrie Bragg-Brentano avec une source de rayons X au Cuivre.

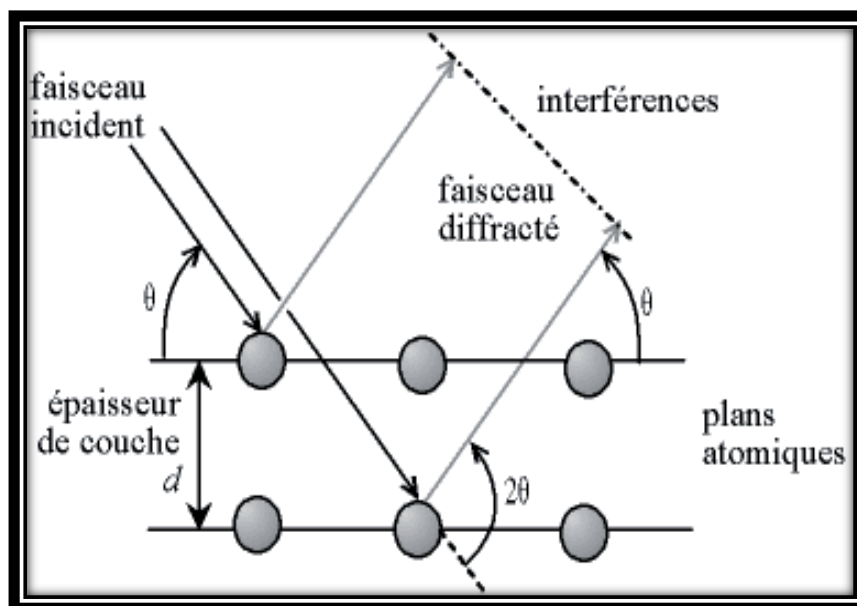


Figure III.4: Principe de la loi de Bragg.

Les semiconducteurs $MgFe_{(2-x)}Mn_xO_4$ obtenus après calcination à $850\text{ }^\circ\text{C}$ (préparé par voie nitrates) révèle l'existence des phases pures et homogènes en bon accord avec leurs fiches JCPDS.

- Pour le composé $MgFe_2O_4$ qui présente une couleur marron claire ; le spectre de diffraction des rayons X illustré sur la figure (III.5), révèle un système monophasé où tous les pics s'indexent dans la symétrie cubique (du groupe spatial Fd3m).

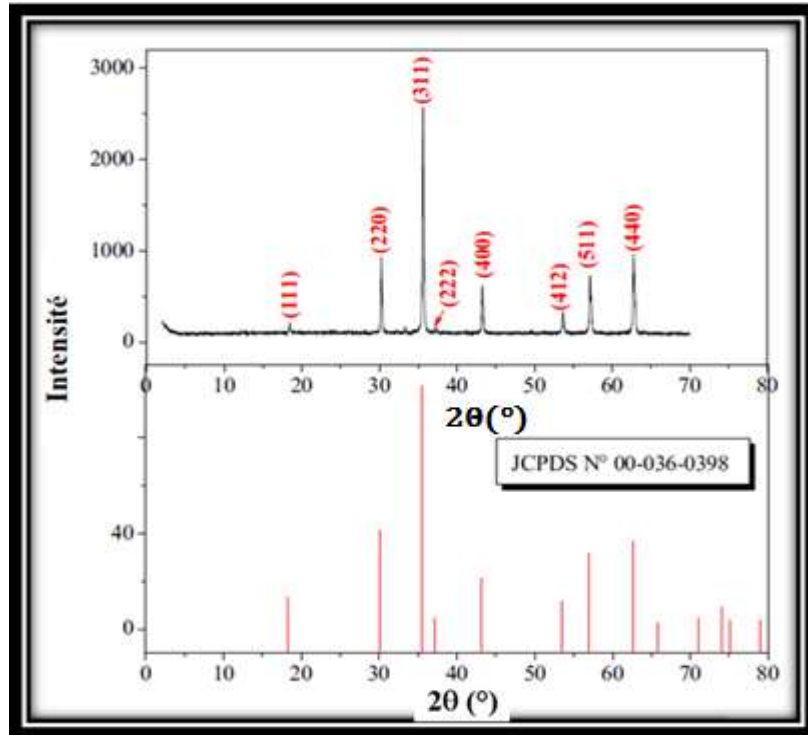


Figure III.5 : Diagramme XRD de $MgFe_2O_4$ et la fiche JCPDS ci-dessous.

A partir de la figure (III.5), on observe que la poudre de $MgFe_2O_4$ synthétisé par voie nitrates et calcinée à 850 °C présente une seule phase à structure spinelle sans impuretés ; tous les pics (Figure III.5) sont affectés à la structure spinelle et indexés dans un symétrie cubique (SG : Fd3m) avec un paramètre de réseau de ($a = b = c = 0,839\text{Å}$) proche de celui obtenu ailleurs en accord avec la fiche JCPDS n° 36-0398.

En appliquant la relation ((II.3) voire la relation au chapitre II), La taille des cristallites du composé $MgFe_2O_4$ a été obtenue, pour trouver la valeur suivante :

$$D = 25.188 \text{ nm}$$

En prenant : ($2\theta = 30.1^\circ$), ($\beta = 0.001 \text{ rad}$) et ($\lambda = 1.54056\text{Å}$)

- Pour le composé $MgMn_2O_4$ qui présente une couleur marron foncé ; Les résultats XRD pour ce dernier est illustrés sur la figure (III.6) Une phase unique pure du composé a été obtenue. Le matériau $MgMn_2O_4$ obtenu cristallise dans une structure spinelle de forme tétragonale. les paramètres de maille { $a = b = 5,789 \text{ Å}$, $c = 9,142 \text{ Å}$ } sont très proches de celui annoncé dans la littérature.(en accord avec la fiche JCPDS n° 50-853).

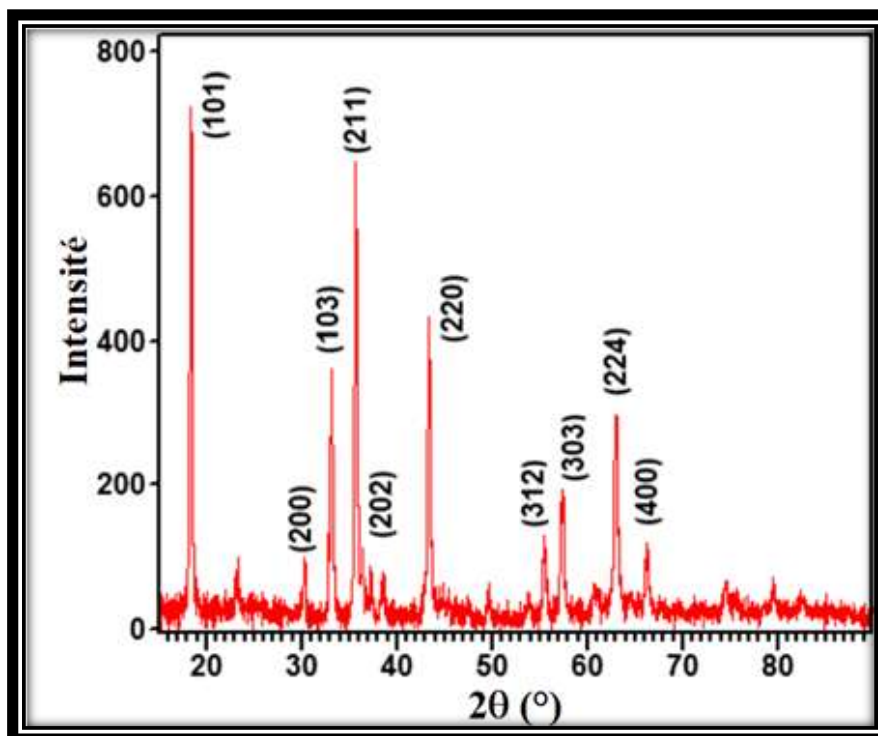


Figure III.6 : Diagramme XRD de MgMn₂O₄.

En appliquant la relation ((II.3) voire la relation au chapitre II), La taille des cristallites du composé MgMn₂O₄ a été obtenue, pour trouver la valeur suivante :
 $D = 25.3 \text{ nm}$

En prenant : ($2\theta = 18.5^\circ$), ($\beta = 0.01 \text{ rad}$) et ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$)

III.5.2 Analyse par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'identification basée sur l'absorption d'un rayonnement polychromatique par l'échantillon, le champ électromagnétique du rayonnement interagit avec les charges électriques de la molécule entraînant une variation du moment dipolaire.

Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration de la molécule, l'interaction créée excite la vibration de certaines liaisons et donc l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice, une bande d'absorption est donc observée sur le spectre à une énergie caractéristique de la liaison et du mouvement de vibration.

Pour caractériser les bandes de vibrations de nos oxydes et afin de confirmer l'existence de ses phases, une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) (Fourier Transform Infrared) a été initiée. Un spectromètre VERTEX 70 a été utilisé dans le domaine de balayage ($450- 4000 \text{ cm}^{-1}$). On prend 1 mg de l'oxyde considéré et on le presse avec le vis [3].

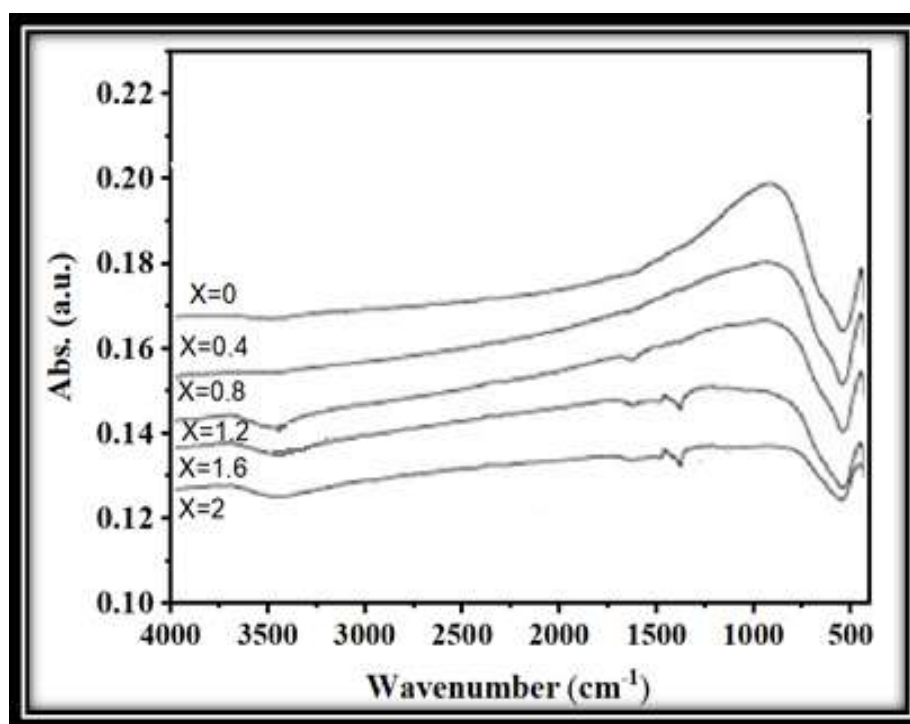


Figure III.7: Spectres IR du spinelle $\text{MgFe}_{(2-x)}\text{Mn}_x\text{O}_4$.

L'analyse des spectres infrarouge présentés sur la figure (III.7) de nos produits $\text{MgFe}_{(2-x)}\text{Mn}_x\text{O}_4$ montre l'existence de deux bandes d'absorption à caractère métallique entre 500 et 800 cm^{-1} attribuées respectivement au tétraèdre MgO et les octaèdres (Fe_2O_3) et (Mn_2O_3). Le pic à 3500 cm^{-1} correspond au mode de vibration du groupe (OH) de l'eau dû à la présence d'une petite quantité d'eau adsorbée sur la surface des produits considérés.

III.5.3 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

On sait que La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation non destructive basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un

échantillon. Elle permet d'obtenir des renseignements sur la morphologie de matériau à analyser, de son mode de cristallisation et d'accéder à l'épaisseur de l'échantillon par une vue latérale [4].

Dans notre étude, les images de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ont été réalisées sur un microscope JEOLJSM 7600F (canon Schottky). Avec cet instrument, il est possible d'observer des détails d'une taille de 5-20nm.

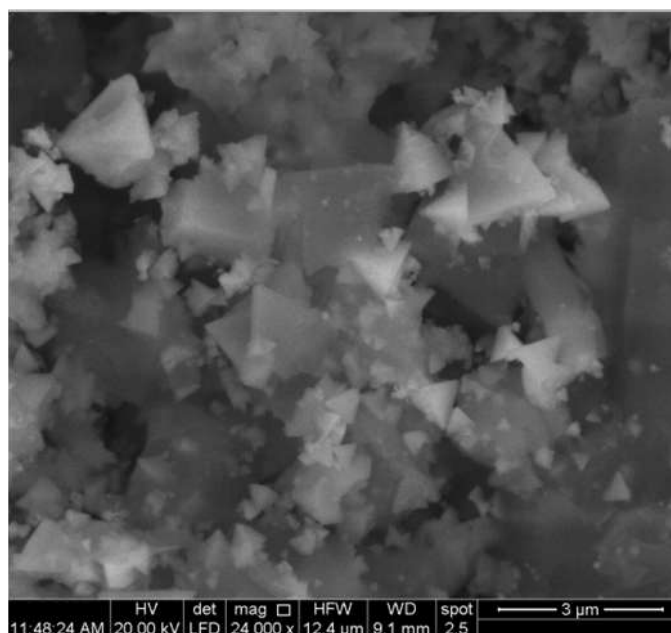


Figure III.8 : Morphologie structurale de $MgFe_2O_4$.

L'image obtenue par MEB de la poudre $MgFe_2O_4$, produite par la méthode des nitrates montre que les particules formées sont sous forme des grains homogènes.

III.6 Caractérisations des propriétés optiques

- *Détermination de la bande interdite (E_g)*

Pour les oxydes $MgFe_{2-x}Mn_xO_4$, nous avons utilisé la réflectance diffuse pour la détermination du gap à l'aide d'un spectrophotomètre (Specord 200 Plus) qui fonctionne dans la gamme (190-1100 nm).

Il est équipé d'une sphère d'intégration et PTFE qui est utilisé comme référence. Cette mesure permet d'obtenir la variation de la réflectance (%R) en fonction de la longueur d'onde (λ) dans le domaine (200-800 nm).

CHAPITRE III : Analyse et discussion des résultats expérimentaux

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

L'analyse en absorption optique a été effectuée pour $MgFe_{(2-x)}Mn_xO_4$ afin de caractériser leurs couleurs obtenus et avoir une information sur leurs région active. Les données sont acquises en réflectance diffuse. Nous avons effectué une transformée de Kubelka-Munk [5] des spectres RD obtenus. Nous pouvons déterminer les bandes interdites de $MgFe_2O_4$ et $MgMn_2O_4$ comme une transition directe [5].

La réflectance diffuse $R_\infty = (\frac{I}{I_0})$ différent sont obtenue à partir du spectre d'absorption UV-visible converti.

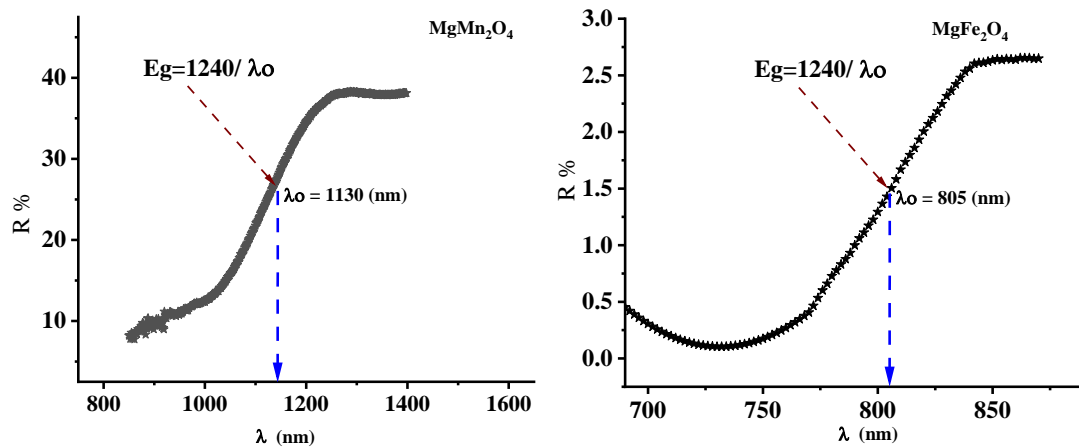


Figure III.9 : Courbes des réflectances diffuses des matériaux synthétisés.

Pour déterminer le gap, nous avons tracé la courbe $(\alpha h\nu)^2$ et $(\alpha h\nu)^{0.5}$ en fonction de $h\nu$ (Figure III.10 et III.11), En effet nous avons $(\alpha h\nu = const (h\nu - E_g)^n)$, le $MgFe_2O_4$ présente un gap de l'ordre de 1.55 eV déterminée par l'extrapolation de la partie linéaire sur l'axe des énergies, le gap de $MgMn_2O_4$ est de 1.1 eV. La transition des deux spinelles est directe (adéquate pour $n=2$).

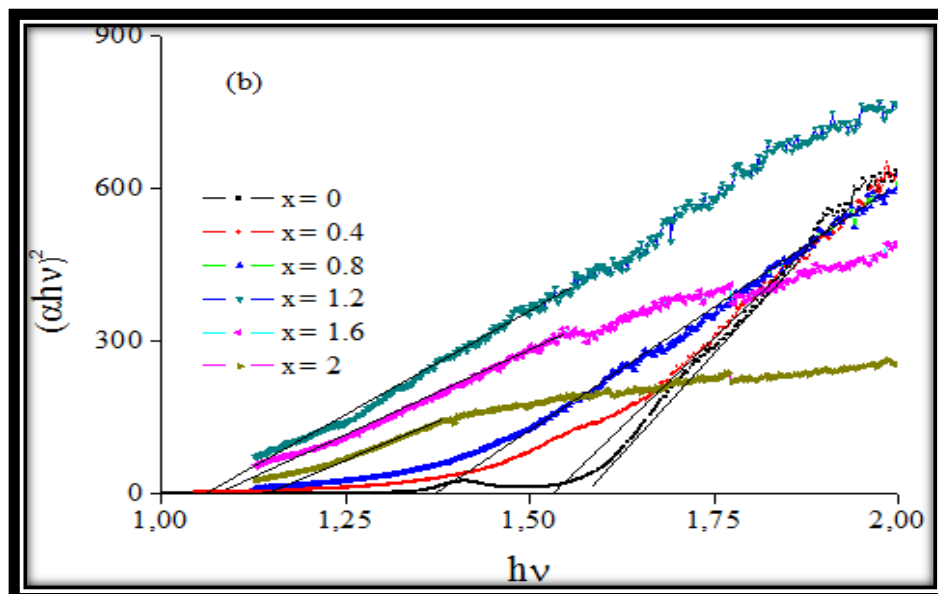


Figure III.10 : Courbes des transitions optiques des spinelles $MgFe_{(2-x)}Mn_xO_4$ pour $n=2$.

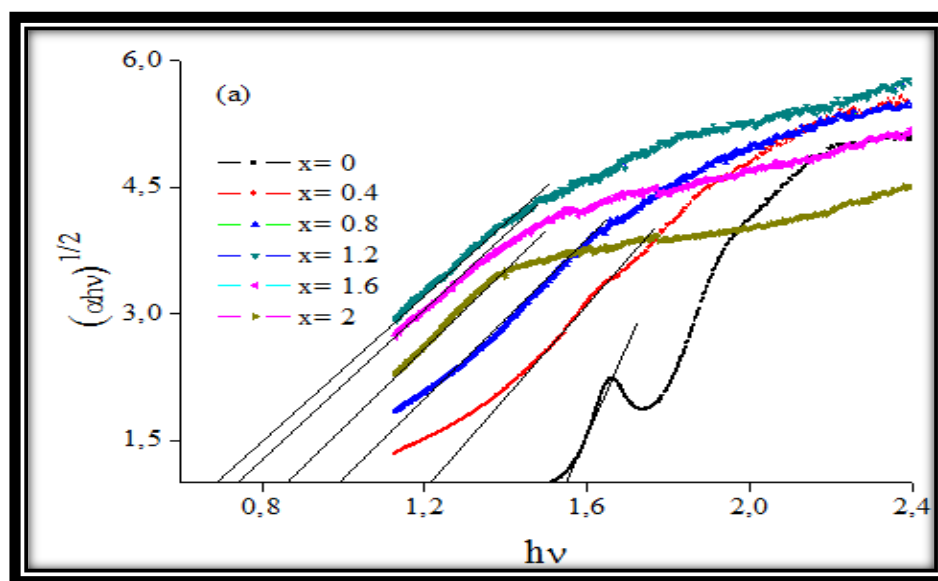


Figure III.11: courbes des transitions optiques des spinelles $MgFe_{(2-x)}Mn_xO_4$ pour $n=1/2$.

III.7 Etude photo-catalytique

- *Photo-production de l'hydrogène*

Les tests photo-catalytiques sont réalisés à l'aide du montage donné à la Figure (III.12), Il comprend un réacteur à doubles parois en pyrex de capacité 600 mL dont la température est maintenue constante à 50°C grâce à un bain thermostaté (Fisher

CHAPITRE III : Analyse et discussion des résultats expérimentaux

Bioblock). Le réacteur contient 200 mL de la solution à étudier, et une masse donnée du catalyseur sous agitation magnétique constante (210 *tr/min*) afin d'assurer la dispersion de la poudre $MgFe_2O_4$ en solution. Le réacteur est hermétiquement fermé par un bouchon muni de deux robinets permettant au réacteur de communiquer, soit avec l'atmosphère lors du barbotage par l'azote, soit avec un système de deux burettes graduées pour la mesure des volumes d'hydrogène [6].

La source lumineuse consiste en un ensemble de trois lampes en tungstène (Osram) de puissances 200 W chacune qui fournissent un flux total de 29 mWcm^{-2} ($3,1 \times 10^{19} \text{ photons/sec}$). Les lampes sont disposées symétriquement opposées autour du réacteur et ce pour maintenir la même intensité lumineuse. Avant chaque expérience, la solution est barbotée avec l'azote pendant 35 mn pour éliminer l'oxygène dissous.

Ce dégazage est nécessaire pour empêcher la capture des trous (électrons positifs) par O_2 .

Des tests à blanc en l'absence de catalyseurs sous illumination sont réalisés dans les mêmes conditions expérimentales, les volumes trouvés sont retranchés des volumes obtenus en présence du catalyseur. Le volume d'hydrogène dégagé est mesuré volumétriquement par lecture de la dénivellation Δh sur le système de deux burettes graduées, en raison de la solubilité de l'hydrogène dans l'eau (15 ml. L^{-1} d'eau à $25^\circ C$).

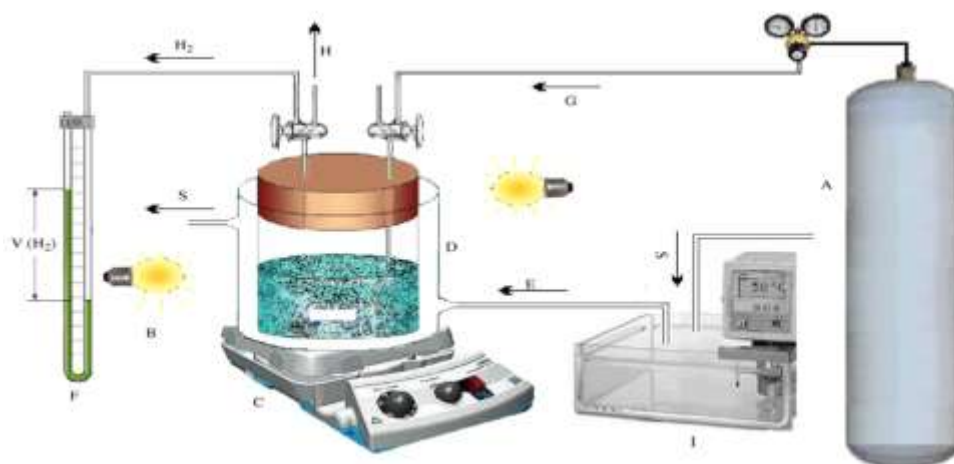


Figure III. 12: Dispositif pour la photo production d'hydrogène.

CHAPITRE III : Analyse et discussion des résultats expérimentaux

A : Bouteille d'azote, B : Lampe en tungstène de puissance 200 W, C : Agitateur magnétique, D : Réacteur à doubles parois, E : Entré d'eau, S : Sortie d'eau, F : manomètre à eau, G : robinet d'entré d'azote, H : robinet de sortie d'air, I : bain thermostaté.

L'hydrogène H_2 ne se produit pas dans l'obscurité. Cependant, le fait que l'hydrogène évolue sous illumination indique que la cristallite est polarisée au potentiel négatif et que la bande de conduction est positionnée cathodiquement par rapport au niveau H_2O/H_2 .

Lorsque la lumière visible excite le produit $MgFe_2O_4$, cela entraîne l'injection d'électrons dans le milieu, qui libère ensuite de l'hydrogène.

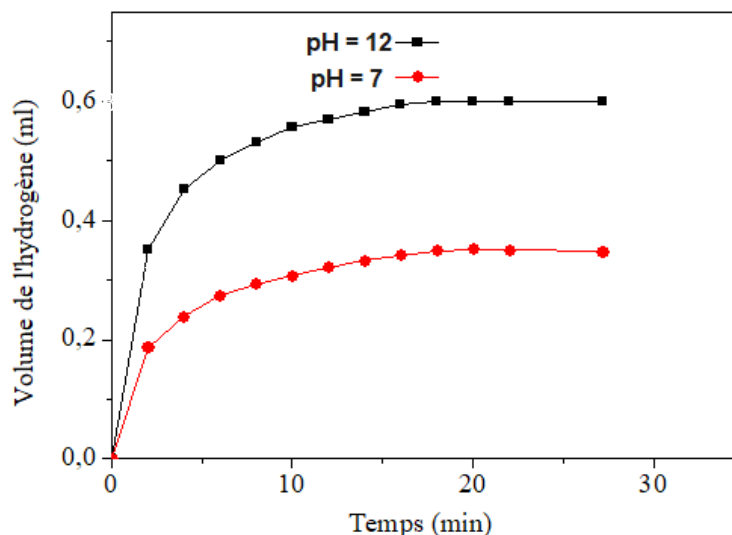


Figure III.13 : Evolution du volume d'hydrogène sur $MgFe_2O_4$.

La figure (III.13) illustre l'évolution du volume d'hydrogène en fonction du temps pour la $MgFe_2O_4$ comme catalyseur, Cette valeur entraîne une séparation efficace des paires (e^-, t^+) . Ces derniers diffusent vers les pôles opposés où ils subissent des réactions rédox correspondantes. Au-delà du temps de saturation, on observe une stabilisation de l'évolution d'hydrogène due au déplacement du potentiel H_2O/H_2 vers la direction cathodique qui diminue le potentiel de jonction B à l'interface $MgFe_2O_4$ /électrolyte et favorise ainsi le processus de recombinaison (e^-, t^+) .

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire a porté sur l'élaboration et la caractérisation des propriétés physiques de matériaux semiconducteurs de type spinelle à base de Magnésium : $MgFe_{2-x}Mn_xO_4$ ($x=0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2$) synthétisés par voies nitrate, ainsi qu'à l'étude de l'effet de dopage sur leurs propriétés optiques.

Nous avons élaboré les matériaux $MgFe_{2-x}Mn_xO_4$ par voie nitrate, Afin d'étudier les propriétés structurale et optique des matériaux synthétisés, on a utilisé l'ensemble de techniques d'analyse suivant : la diffraction des rayons X, la spectroscopie infra-rouge (IF) et l'analyse de microscopie électronique à balayage (MEB), ainsi que l'uv-visible. Les principaux résultats ont été formulés comme suit :

- Les résultats de la diffraction des rayons X ont prouvé la formation du spinelle $MgFe_2O_4$ qui cristallise dans une symétrie cubique (groupe spatial $Fd3m$) avec le paramètre de maille, $a = 0,839\text{Å}$, Pour le spinelle $MgMn_2O_4$ obtenu, il cristallise dans une structure spinelle de forme tétragonale, avec les paramètres de maille $a = 5,789\text{Å}$ et $c = 9,142\text{Å}$.
- L'analyse des spectres infrarouges a montré l'existence de deux bandes d'absorption à caractère oxygène métallique entre 500 et 800 cm^{-1} attribuées respectivement au tétraèdre MgO et les octaèdres (Fe_2O_3) et (Mn_2O_3). Le pic à 3500 cm^{-1} correspond au mode de vibration du groupe (OH) de l'eau.
- L'image MEB obtenue de la poudre $MgFe_2O_4$, produite par la méthode des nitrates montre que les particules formées sont sous forme des grains homogènes.
- Les spectres de la réflectance diffuse pour les composés $MgFe_{2-x}Mn_xO_4$ sont enregistrés dans le domaine ($190-1100\text{ nm}$). Les courbes dérivées permettent de déterminer la largeur de la bande interdite (E_g) de chaque oxyde ainsi que la nature de la transition optique sont déduites à partir du tracé de la courbe $(\alpha hv)^n$ en fonction de l'énergie du photon incident (hv) ; sachant que : la valeur de $n= 2$ correspond à la transition directe et $n = 1/2$ à la transition indirecte. Nous avons tracé la courbe $(\alpha hv)^2(\alpha hv)^{0.5}$ en fonction de hv , En effet nous avons $(\alpha hv = \text{const} (hv - E_g)^n)$, le $MgFe_2O_4$ présente un gap de l'ordre de

Conclusion générale

1.55 eV déterminée par l'extrapolation de la partie linéaire sur l'axe des énergies, le gap de $MgMn_2O_4$ est de 1.1 eV, dont la transition optique des deux spinelles était directe (adéquate pour $n=2$).

- Les tests de photo-production de l'hydrogène ont été réalisés afin de tirer parti des propriétés optiques des semiconducteur $MgFe_2O_4$

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

Introduction générale

1. Djenhi. R . , Chouikh . F, (2007). Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes de type ruddlesden-poppere « $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ » (Thèse de magister, Université de Jijel).
2. Benzina .R . , (2019). 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).
3. Lisjak, D., & Mertelj, A. (2018). Anisotropic magnetic nanoparticles: A review of their properties, syntheses and potential applications. *Progress in Materials Science*, 95, 286-328.
4. Naaz, F., Dubey, H. K., Kumari, C., & Lahiri, P. (2020). Structural and magnetic properties of MgFe_2O_4 nanopowder synthesized via co-precipitation route. *SN Applied Sciences*, 2(5), 1-8.
5. Benaouad .A. , (2018) . Etude des propriétés électroniques et optiques du matériaux de groupe spinelle (Galaxite) (Mémoire De Fin d'Etude, Université de mostaganem).
6. Zegadi, A. (2019). Elaboration de spinelle MgAl_2O_4 à partir de nanopoudres synthétisées (Doctoral dissertation).

Chapitre I

1. Kolli.B.E., (2018) . Etude des propriétés électroniques et optiquesdes alliages ternaires $\text{AlP}_x\text{Sb}_{1-x}$ (Mémoire de mastère, Université mohamed el bachir el Ibrahimy de bordj bou arréridj).
2. Ayad, M. (2016). Etude par la méthode du premier principe des propriétés physiques de matériaux III-V (Doctoral dissertation).
3. Guelil, W., & Douafer, S. E. (2021). Synthèse et caractérisation d'un matériau semiconducteur à base de nickel (Doctoral dissertation, Université de jijel).

Références bibliographiques

4. Bezziou, F. Etude par simulation numérique d'une cellule solaire à homojonction (GaAs) et à hétérojonction ($\text{Ga}_{0,3}\text{Al}_{0,7}\text{As}/\text{GaAs}$) par le logiciel TCAD-SILVACO (Master's thesis).
5. Berouidjel, Z., (2011). Dispositif de réalisation de couches antireflets à base de TiO_2 sur le silicium monocristallin (Mémoire de master, Université de tlemcen).
6. Lévy, F. (1995). Physique et technologie des semiconducteurs (Vol. 18). PPUR presses polytechniques.
7. Valenzuela, R., & Ceramics, M. (1993). Instituto de Investigaciones en Materiales. National University of Mexico.
8. Hinrichsen, G. (1994). Materials science and technology (RW Cahn, P. Haasen, EJ Kramer eds.) Vol. 13 Structure and Properties of Composites (TW Chou ed.) VCH Weinheim, 1993, p. 625, Price DM 430,-. Acta Polymerica, 45(1), 56-57.
9. Megaw, H. (1973). Crystal structures. A working approach, Studies in physics and chemistry, 10.
10. Bricce-Profeta, S. (2004). (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie) .
11. Tibermacine, W. (2019). Etude structurale et propriétés des oxydes de structure spinelle $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider de Biskra).
12. Juhin, A. (2008). Propriétés électroniques et structurales du chrome en impureté dans les cristaux. Approche expérimentale et théorique (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI).
13. Kingery, W. D., Bowen, H. K., & Uhlmann, D. R. (1975). Introduction To Ceramics-2nd Ed Cambridge.
14. Ferahtia, A. (2018). La structure cristalline et le magnétisme dans le système spinelle MnFe_2O_4 (Doctoral dissertation, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila).
15. Valenzuela, R., (1973) A Working Approach—Ed. Saunders Company.

Références bibliographiques

16. Mathieu, H., & Fanet, H. (2009). Physique des semiconducteurs et des composants électroniques-6ème édition: Cours et exercices corrigés. Dunod.

17. Boulkroune, R. (2008). Élaboration et caractérisation de films de polystyrène dopés par des nanocristaux du semi-conducteur ZnS (Doctoral dissertation, Thèse de Magistère).

18. Kittel, C., Poumellec, M., Mégy, R., & Dupas, C. (1993). Physique de l'état solide. Dunod.

19. Bahi, O., (2013) . Les semiconducteurs binaires utilisés dans les composants optoélectronique (Mémoire de master académique, Université kasdi merbah d'Ouargla).

20. Faller, P., (1993). (Doctoral dissertation, université Louis Pasteur, Strasbourg).

Chapitre II

1. Touka, N. Dispersion des nano-cristaux semiconducteurs dans des matrices à large bande interdite.

2. Sabira, B., & Samira, C. (2020). Etude generale e methodes d'elaboration et de caracterisation des oxydes mixtes (Doctoral dissertation, université de jijel).

3. Madoui, N. (2017). Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).

4. Boschloo, G., & Hagfeldt, A. (2001). Spectroelectrochemistry of nanostructured NiO. The Journal of Physical Chemistry B, 105(15), 3039-3044.

5. Mahroug, A. (2015). Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating.

6. Bae, D. S., Han, K. S., & Choi, S. H. (1998). Preparation and thermal stability of doped TiO₂ composite membranes by the sol-gel process. Solid State Ionics, 109(3-4), 239-245.

Références bibliographiques

7. Orel, Z. C., & Muševič, I. (1999). Characterization of vanadium oxide and new v/ce oxide films prepared by sol-gel process. *Nanostructured materials*, 12(1-4), 399-404.
8. Idiri, N. (2011). Elaboration d'électrodes modifiées à base des nanoparticules dans une matrice de polypyrrole. Application en électrochimie (Doctoral dissertation, Université de Tizi Ouzou-Mouloud Mammeri).
9. Guelil, W., & Douafer, S. E. (2021). Synthèse et caractérisation d'un matériau semiconducteur à base de nickel (Doctoral dissertation, Université de jijel).
10. Liu, Y. L., Liu, Z. M., Yang, Y., Yang, H. F., Shen, G. L., & Yu, R. Q. (2005). Simple synthesis of $MgFe_2O_4$ nanoparticles as gas sensing materials. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 107(2), 600-604.
11. Mukasyan, A. S., Epstein, P., & Dinka, P. (2007). Solution combustion synthesis of nanomaterials. *Proceedings of the combustion institute*, 31(2), 1789-1795.
12. Upadhyay, S., & Sreenivas, K. (2015). Comparative Studies of $MgFe_2O_4$ Nanoparticles Synthesized using Different Precursors by Sol Gel Auto Combustion Method. *Journal of Atomic, Molecular, Condensed Matter and Nano Physics*, 2(2), 101-108.
13. Fang, H., Hu, B., Wang, L., Lu, R., & Yang, C. (2008). Preparation of nanometer MgO by sol-gel auto-combustion. *Frontiers of Chemistry in China*, 3(2), 193-197.
14. Cannas, C., Musinu, A., Peddis, D., & Piccaluga, G. (2004). New synthesis of ferrite-silica nanocomposites by a sol-gel auto-combustion. *Journal of Nanoparticle Research*, 6(2), 223-232.
15. Nassar, M. Y., Ahmed, I. S., & Samir, I. (2014). A novel synthetic route for magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) nanoparticles using sol-gel auto-combustion method and their photocatalytic properties. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 131, 329-334.

Références bibliographiques

16. Liu, C. P., Li, M. W., Cui, Z., Huang, J. R., Tian, Y. L., Lin, T., & Mi, W. B. (2007). Comparative study of magnesium ferrite nanocrystallites prepared by sol–gel and coprecipitation methods. *Journal of materials science*, 42(15), 6133-6138.
17. Hankare, P. P., Jadhav, S. D., Sankpal, U. B., Patil, R. P., Sasikala, R., & Mulla, I. S. (2009). Gas sensing properties of magnesium ferrite prepared by co-precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*, 488(1), 270-272.
18. Sivakumar, N., Narayanasamy, A., Greneche, J. M., Murugaraj, R., & Lee, Y. S. (2010). Electrical and magnetic behaviour of nanostructured MgFe_2O_4 spinel ferrite. *Journal of Alloys and Compounds*, 504(2), 395-402.
19. Naaz, F., Dubey, H. K., Kumari, C., & Lahiri, P. (2020). Structural and magnetic properties of MgFe_2O_4 nanopowder synthesized via co-precipitation route. *SN Applied Sciences*, 2(5), 1-8.
20. Phumying, S., Labuayai, S., Swatsitang, E., Amornkitbamrung, V., & Maensiri, S. (2013). Nanocrystalline spinel ferrite (MFe_2O_4 , M= Ni, Co, Mn, Mg, Zn) powders prepared by a simple aloe vera plant-extracted solution hydrothermal route. *Materials Research Bulletin*, 48(6), 2060-2065.
21. Byrappa, K., & Adschiri, T. (2007). Hydrothermal technology for nanotechnology. *Progress in crystal growth and characterization of materials*, 53(2), 117-166.
22. Sharma, R., Thakur, P., Sharma, P., & Sharma, V. (2018). Mn^{2+} doped Mg–Zn ferrite nanoparticles for microwave device applications. *IEEE Electron Device Letters*, 39(6), 901-904.
23. Verma, S., Chand, J., & Singh, M. (2012). Effect of In^{3+} ions doping on the structural and magnetic properties of $\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.3}\text{In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ spinel ferrites. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 324(20), 3252-3260.
24. Lwin, N., Fauzi, M. A., Sreekantan, S., & Othman, R. (2015). Physical and electromagnetic properties of nanosized Gd substituted Mg–Mn ferrites by solution combustion method. *Physica B: Condensed Matter*, 461, 134-139.

Références bibliographiques

25. Yang, B., & Wang, Z. (2017). Structure and magnetic properties of $Mg_{0.35}Cu_{0.2}Zn_{0.45}Fe_2O_4$ ferrite synthesized by co-precipitation method. *AIP Advances*, 7(5), 056114.
26. Tsay, C. Y., Chiu, Y. C., & Lei, C. M. (2018). Hydrothermally synthesized Mg-based spinel nanoferrites: Phase formation and study on magnetic features and microwave characteristics. *Materials*, 11(11), 2274.
27. Viart, N., (2014). Méthodes d'élaboration des matériaux – GDR MICO 26-31.
28. Maensiri, S., Sangmanee, M., & Wiengmoon, A. (2009). Magnesium ferrite ($MgFe_2O_4$) nanostructures fabricated by electrospinning. *Nanoscale research letters*, 4(3), 221-228.
29. Tibermacine, W. (2019). Etude structurale et propriétés des oxydes de structure spinelle $Ni_{1-x}Fe_x Al_2O_4$ (Doctoral dissertation, (Université Mohamed Khider de Biskra).
30. Didier, R., Grecias, P., (1997). exercices et problèmes de chimie générale spé. 2^{ème} édition.
31. Ran, R . , (2006).X. Wu, D. Weng, J. *Alloys Compd.* 169, 414.
32. Hemara, M. (2015). Etude Structurale et Optique de Matériaux Composites.
33. Mimouche, S. (2011). Elaboration et caractérisation d'un alliage à mémoire de forme $Cu_{84}AL_{12}Ni_4$ obtenu par mécanosynthèse (Doctoral dissertation, Alger).
34. Défarge, C., Issa, O. M., & Trichet, J. (1999). Apports du cryo-microscope électronique à balayage à émission de champ à l'étude des matières organiques et des relations organo-minérales naturelles. Application aux croûtes microbiotiques des sols. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science*, 328(9), 591-597.
35. Bougrine, A. (2003). El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouane, M. Troyon. *Mater. Chem. Phys*, 80, 438-445.

Références bibliographiques

36. Güngör, T., & Tolunay, H. (2001). Drift mobility measurements in a-SiN_x: H. *Journal of non-crystalline solids*, 282(2-3), 197-202.
37. Gungor, T., (2001). Department of Physics Engineering, Ph. D.Thesis , Hacettepe University.

Chapitre III

1. Pope, C. G. (1997). X-ray diffraction and the Bragg equation. *Journal of chemical education*, 74(1), 129.
2. Holzwarth, U., & Gibson, N. (2011). The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'. *Nature nanotechnology*, 6(9), 534-534.
3. Chaber, R., Łach, K., Depciuch, J., Szmuc, K., Michalak, E., Raciborska, A., & Cebulski, J. (2017). Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy of paraffin and deparaffinized bone tissue samples as a diagnostic tool for Ewing sarcoma of bones. *Infrared Physics & Technology*, 85, 364-371.
4. Défarge, C., Issa, O. M., & Trichet, J. (1999). Apports du cryo-microscope électronique à balayage à émission de champ à l'étude des matières organiques et des relations organo-minérales naturelles. Application aux croûtes microbiotiques des sols. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science*, 328(9), 591-597.
5. Lahmar, H., Benamira, M., Messaadia, L., Hamdi, M., Avramova, I., & Trari, M. (2020). Synthesis, physical and photo-electrochemical properties of Gd₂CuO₄. *Journal of Alloys and Compounds*, 816, 152629.
6. Benamira, M., Lahmar, H., Messaadia, L., Rekhila, G., Akika, F. Z., Himrane, M., & Trari, M. (2020). Hydrogen production on the new hetero-system Pr₂NiO₄/SnO₂ under visible light irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(3), 1719-1728

ملخص

قمنا في هذا البحث بتحضير مركبات أنصاف النواقل ($\text{Mg Fe}_{2-x} \text{Mn}_x \text{O}_4$ ($x = 0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2$)) بطريقة الترسيب) ثم قمنا بدراسة تأثير التطعيم على الخواص الضوئية للمواد المحضرة بنية السبينل. من أجل ذلك استخدمنا تقنيات التحليل التالية: انعراج الأشعة السينية DRX، تقنية ما دون الحمراء IR والتحليل المورفولوجي عبر MEB وتقنية الأشعة فوق البنفسجية UV-visible. تحليل مخططات انعراج الأشعة السينية بينت لنا تشكل طور MgFe_2O_4 وطور MgMn_2O_4 ، في حين بين تحليل أطيف الأشعة تحت الحمراء على وجود نطاق امتصاص ذات طابع معدني بين 500 و800 cm^{-1} منسوبة على التوالي إلى رباعي الوجوه MgO وثمانى الوجوه Fe_2O_3 و Mn_2O_3 . أما دراسة مخططات الانعكاس المنتشر فمكنتنا من تحديد عرض النطاق الممنوع للمركبين MgFe_2O_4 ، MgMn_2O_4 بحيث ($x = 0, 2$) اين تحصلنا على القيمتين 1.55eV و 1.1eV على التوالي.

الكلمات المفتاحية: طريقة النثرات، الخصائص الضوئية، بنية الإسبينل، $\text{MgFe}_{2-x} \text{Mn}_x \text{O}_4$ ، DRX، FTIR، MEB، الأشعة فوق البنفسجية-المرئية، الفجوة الممنوعة.

Résumé

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de dopage sur les propriétés optiques de matériaux semiconducteurs $\text{MgFe}_{2-x} \text{Mn}_x \text{O}_4$ de structure spinelle. Pour cela, nous avons synthétisé les semiconducteurs $\text{MgFe}_{2-x} \text{Mn}_x \text{O}_4$ ($x=0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6$ et 2) par la voie nitrate. Afin d'étudier les propriétés optiques des matériaux élaborés, nous avons utilisé les techniques de caractérisations suivantes: diffractions des rayons X, étude des spectres Infra-rouge, analyse morphologique via MEB et UV-Visible. La diffraction des rayons X a confirmé la formation de la phase de nos échantillons MgFe_2O_4 et MgMn_2O_4 , l'analyse des spectres IR a montré que l'existence de deux bandes d'absorption à caractère métallique entre 500 et 800 cm^{-1} attribuées respectivement au tétraèdre MgO et les octaèdres (Fe_2O_3) et (Mn_2O_3). L'étude de la réflectance diffuse a permis de déterminer les différents gaps des semiconducteurs synthétisés dont, MgFe_2O_4 et MgMn_2O_4 ($x=0,2$) et présente les valeurs de gaps respectivement de 1.55eV et 1.1eV .

Mots clés: Voie nitrate, Propriétés optiques, Structure spinelle, $\text{MgFe}_{2-x} \text{Mn}_x \text{O}_4$, DRX, FTIR, MEB, UV-Visible, gap.

Abstract

In this work, we are interested in the study of the effect of doping on the optical properties of semiconductor materials $\text{Mg Fe}_{2-x} \text{Mn}_x \text{O}_4$ having a spinel structure. For this, Mg semiconductors $\text{Fe}_{2-x} \text{Mn}_x \text{O}_4$ ($x = 0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6$ and 2) using the nitrate pathway. Optical properties of the were investigated with the usual characterization techniques: X-ray diffraction, infrared spectra, morphological analysis via SEM and UV-Vis. X-ray diffraction confirmed the formation of the phase of our samples MgFe_2O_4 and MgMn_2O_4 , the analysis of the IR spectra show the existence of two absorption bands with a metallic characters between 500 and 800 cm^{-1} , attributed respectively to the MgO tetrahedron and the (Fe_2O_3) and (Mn_2O_3) octahedra. Diffuse reflectance measurements has made it possible to determine the respectively different gaps of the synthesized semiconductors, MgFe_2O_4 and MgMn_2O_4 ($x=0.2$) values of 1.55eV and 1.1eV respectively.

Key words: Nitrate pathway, Optical properties, Spinel Structure, $\text{MgFe}_{2-x} \text{Mn}_x \text{O}_4$, RXD, FTIR, SEM, UV-Visible, Gap.