

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE E+T
POPULAIRE**



**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT
SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**



UNIVERSITE DE JIJEL

FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET INFORMATIQUE

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Série :

Mémoire présenté pour obtenir le diplôme de

Master en physique

Spécialité : Physique des matériaux

Par :

M^{elle} Nesrine Brihoum

M^{elle} Houda Doufar

Intitulé

**Etude des propriétés physique et électrochimique
d'un matériau semiconducteur ($MgBi_2O_4, CoBi_2O_4$)
élaboré par voie solide**

Soutenu en : Juin 2022

Devant le jury composé de :

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

Année Universitaire 2021-2022

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'université **MSBY** de Jijel dans la perspective de l'obtention d'un master en physique. Avant tout, le grand merci va au bon **Dieu** le puissant pour la volonté qu'il nous a donnée pour arriver à ce stade.

Nous remercions **M^{me} Douafer S M.C.A** à l'université MSBY de Jijel pour avoir proposée le thème de ce mémoire, pour ses remarques, ses conseils et les nombreuses discussions fructueuses qui nous ont toujours été très précieuses.

Nous remercions **M. Brihi N** professeur à l'Université de Jijel, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Nous remercions également **M^{elle} ZehaniF** professeur à l'Université de Jijel, d'avoir acceptée d'examiner notre travail.

Finalement, nous remercions tous qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire.....

Dédicace

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

A l'homme, mon précieux offre du dieu qui doit ma, ma réussite et tout mon respect : mon cher père Nourddine .

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non âmes exigence et qui n'a épargné aucun effort pour rendre heureuse : mon adorable mère Fadila.

A mes frères : Chouaib ,Hamza .

A mon fiancé :Zakariya.

A mes sœurs :Nihed, Soumia et leurs enfants :Maroua,
Douha ,Abderahman.

Houda

Dédicace

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

A l'homme, mon précieux offre du dieu qui doit ma , ma réussite et tout mon respect :mon cher père Bouaalam.

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non âmes exigence et qui n'a épargné aucun effort pour rendre heureuse : mon adorable mère Noura.

A mon frère : Nadir.

A mes sœurs :Rania, Malika,Manar.

Nesrine

Liste des figures et des tableaux

LISTE DES FIGURES

Figures	Titre	Page
	<i>CHAPITRE I</i>	
<i>I.1</i>	<i>Structures cristallines; Diamant et Zinc Blende.</i>	7
<i>I.2</i>	<i>Réseau triclinique primitif de l'espace tridimensionnel</i>	7
<i>I.3</i>	<i>Structure spinelle. La maille élémentaire peut être divisée en petits cubes Site A, sites B, et les atome O(grands cercles) sont montrés en deux cube</i>	9
<i>I.4</i>	<i>Onde électromagnétique</i>	11
<i>I.5</i>	<i>Spectre électromagnétique</i>	12
<i>I.6</i>	<i>Spectre de sensibilité de l'œil. a) Eclairément moyen. b) Eclairément atténué</i>	13
<i>I.7</i>	<i>Phénomène d'absorption fondamentale de la lumière par les porteurs</i>	14
<i>I.8</i>	<i>Emission spontanée</i>	15
<i>I.9</i>	<i>Emission stimulée</i>	15
<i>I.10</i>	<i>Evolution de la concentration des porteurs libres en fonction de la température (cas du silicium)</i>	17
<i>I.11</i>	<i>Structure en bandes d'énergie des matériaux Isolants, semiconducteurs et Métaux</i>	18
	<i>CHAPITRE II</i>	
<i>II.1</i>	<i>Etapas du procédé d'élaboration par voie réaction à l'état solide</i>	23
<i>II.2</i>	<i>Méthodes de synthèse des semiconducteurs</i>	26
<i>II.3</i>	<i>Diffraction des rayons X par une structure cristalline</i>	29

Liste des figures et des tableaux

II.4	<i>Vibration d'une molécule sous l'effet des radiations</i>	32
II.5	<i>Structure électronique d'un solide</i>	33
II.6	<i>Schéma d'une absorption</i>	35
II.7	<i>Schéma représente le principe de spectromètre UV-Visible</i>	36
CHAPITRE III		
III.1	<i>Poudre amorphe de CoBi_2O_4</i>	41
III.2	<i>Etapas d'élaboration de la poudre CoBi_2O_4</i>	42
III.3	<i>Poudre MgBi_2O_4 après la première calcination</i>	43
III.4	<i>Etapas d'élaboration de la poudre MgBi_2O_4</i>	44
III.5	<i>Mode de transport d'électron à travers l'électrode SC</i>	46
III.6	<i>Spectres DRX de CoBi_2O_4 synthétisé par voie solide calciné Dif. T</i>	47
III.7	<i>Spectres DRX de MgBi_2O_4 calciné Dif. T</i>	48
III.8	<i>Spectres IR de MgBi_2O_4 calciné à Dif.T</i>	49
III.9	<i>Spectres IR de CoBi_2O_4 calciné à Dif.T.</i>	50
III.10	<i>Transitions optiques directes (a) MgBi_2O_4 (b) CoBi_2O_4</i>	51
III.11	<i>Voltammogramme cyclique obtenu pour le système $\text{CoBi}_2\text{O}_4/\text{KOH}$ (pH = 9)</i>	53
III.12	<i>Voltammogramme cyclique obtenu pour le système $\text{MgBi}_2\text{O}_4/\text{KOH}$ (pH = 9)</i>	53
III.13	<i>Dispositif pour la photo production d'hydrogène</i>	55
III.14	<i>Volume de gaz dégagé en fonction de temps d'illumination dans différents milieux réactionnels</i>	56

Liste des figures et des tableaux

LISTE DES TABLEAUX

Tableaux	Titre	Page
I.1	<i>Dénomination et caractéristiques des familles de spinelles.</i>	10
II.1	<i>Problèmes et causes liés à la Synthèse par réaction à l'état solide</i>	24
II.2	<i>Comparaison entre les différentes méthodes de synthèse</i>	27
II.3	<i>Comparaison entre les différentes méthodes de caractérisation</i>	36
III.1	<i>Précurseurs utilisés pour la préparation des catalyseurs</i>	40
III.2	<i>Précurseurs utilisés dans la synthèse de CoBi_2O_4</i>	41
III.3	<i>Constituants des produits utilisés dans la synthèse de MgBi_2O_4</i>	43
III.4	<i>Températures de frittage des différents oxydes</i>	45
III.5	<i>Tailles des cristallites pour MgBi_2O_4, CoBi_2O_4</i>	49
III.6	<i>Volumes des gaz dégagés à la saturation</i>	56

Nomenclature

Nomenclature

<i>Symbole</i>	<i>Désignation</i>	<i>Unité</i>
SC	Semiconducteur	
BV	Bande de valence	eV
BC	Bande de conduction	eV
E_g	Bande interdite (Gap)	eV
E_a	Energie d'activation	eV
T	Température	K
t^+	Trou	
e^-	Electron	
DRX	Diffraction des rayons X	
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 de cristallite	Nm
S_{sp}	Surface spécifique	m^2/g
R	Réflectance	
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
μ	Mobilité	m^2/vs

Nomenclature

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

Unité	Page
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Nomenclature	
Introduction générale	
CHAPITRE I: Synthèse bibliographique sur les propriétés physiques des semiconducteurs	
I.1 Introduction	4
I. 2 Définition des matériaux semiconducteurs	4
I.3 Propriétés physiques des matériaux semiconducteurs	5
I.3.1 Types de semiconducteurs	6
I.3.2 Propriétés structurales des semiconducteurs	6
<i>a. Semiconducteurs cristallins</i>	6
<i>b. Semiconducteurs non cristallins</i>	8
<i>c. Structure Spinnelle</i>	8
I.3.3 Propriétés optiques des semiconducteurs	10
<i>a. Ondes électromagnétiques</i>	10
<i>b. Spectre électromagnétique</i>	
<i>c. Lumière visible</i>	12
<i>d. Interaction rayonnement- matière</i>	14
I.3.4 Propriétés électriques	16
<i>a. Conduction électrique dans les semiconducteurs</i>	16
<i>b. Bandes d'énergie des semiconducteurs</i>	17
I.4 Domaines d'applications des oxydes de type spinelle AB₂O₄	18
I.5 Conclusion	19

Table des matières

CHAPITRE II : Méthodes de synthèse et de caractérisation des semiconducteurs	
II.1 Introduction	20
II.2 Méthodes de synthèse des semiconducteurs	20
II.2.1 Synthèse par réaction à l'état solide	21
<i>a. Choix de la méthode de réaction à l'état solide</i>	21
<i>b. Facteurs affectant la réaction à l'état solide</i>	22
<i>c. Etapes de la réaction à l'état solide</i>	22
<i>d. Problèmes rencontrés dans la synthèse par réaction à l'état solide.</i>	23
<i>e. Avantages et inconvénients de la méthode réaction à l'état solide.</i>	24
II.2.2 Synthèse par voie humide	25
II.2.3 Comparaison des différentes méthodes de synthèse	26
II.3 Techniques de caractérisation des matériaux semiconducteurs	27
II.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)	27
<i>a. Principe d'analyse</i>	28
<i>b. Détermination de la taille des grains et des contraintes</i>	29
<i>c. Déformation</i>	30
<i>d. Domaine d'application</i>	30
II.3.2 Spectroscopie infrarouge	31
II.3.3 Mesure de conductivité électrique	32
<i>a. Diagramme de bande</i>	33
<i>b. Conduction électronique des spinelles</i>	34
II.3.4 Spectroscopie UV-Visible	34
<i>a. Principe de Spectroscopie UV-Visible</i>	34
<i>b. Spectromètres UV-Visible</i>	35

Table des matières

II.3.5 Comparaison des différentes techniques de caractérisation des matériaux MgBi_2O_4 et CoBi_2O_4	36
II.4 Conclusion	37
CHAPITRE III: Etude des Résultats Expérimentaux	
III.1 Introduction	39
III.2 Synthèse des semiconducteurs	39
III.2.1 Produits chimiques	39
<i>a. Produits chimiques utilisés</i>	39
<i>b. Préparation des pastilles</i>	44
III.3 Préparation des électrodes du travail	45
III.4 Techniques de caractérisations utilisées	46
III.4.1 Analyses radio cristallographiques	46
III.4.2 Analyse par spectroscopie infra rouge	49
III.5 Mesure physique	50
III.6 Caractérisations électrochimiques	52
III.7 Etude photo-catalytique	54
III.8 Conclusion	57
Conclusion générale	59
Références bibliographiques	61

Introduction générale

Introduction générale

Les nanomatériaux ont connu un intérêt croissant ces trois dernières décennies grâce au développement de nouvelles méthodes de synthèse et à l'adaptation d'outils d'analyse avec des résolutions spatiales inférieures au micromètre. La diminution à l'échelle nanométrique conduit intrinsèquement à l'augmentation du rapport surface sur volume qui exalte alors le comportement des atomes externes et les effets de surface [1]. On entend par « nanomatériaux » tous les matériaux qui ont des structures inférieures à 100 nm. De nombreuses recherches se sont focalisées sur le contrôle de la composition [2], de la granulométrie, de la morphologie, des propriétés et des fonctions des matériaux nanométriques, qui trouvent des applications dans un large domaine. Parmi toutes les méthodes de synthèse des nanoparticules (Décomposition thermique [3], Sono-chimique [4], réaction à l'état solide [5], la méthode sol-gel ou la précipitation [6].

En raison de l'épuisement des combustibles fossiles, l'utilisation de poudres semi-conductrices (SC) dans les applications photocatalytiques continue d'attirer une grande attention [7]. Puisque le procédé est basé sur les propriétés physiques des matériaux, un effort permanent est porté sur le développement des matériaux pour améliorer l'efficacité de conversion [8]. L'hydrogène a été proposé comme un carburant idéal pour l'avenir, qui pourrait potentiellement fournir une solution partielle aux besoins énergétiques. Cet aspect est particulièrement intéressant lorsque l'hydrogène est produit à partir d'eau, de source lumineuse et de catalyseurs non polluants. Les composés de type spinelle $A^{+II} B^{2+III} O_4$, où A et B sont respectivement des cations di- et tri-valents, représentent une nouvelle famille de photocatalyseurs dont l'intérêt ne cesse de croître, offrent plusieurs avantages, et pourraient remplacer l'utilisation de simples oxydes tels que TiO_2 , ZnO ou $SrTiO_3$.

Le but de ce travail est l'étude des propriétés physiques des deux matériaux semiconducteurs ($MgBi_2O_4$ et $CoBi_2O_4$) de type spinelle synthétisés par voie solide

Le présent mémoire comporte trois chapitres dont, le premier est une synthèse bibliographique sur les propriétés des matériaux semiconducteurs. Le second chapitre explique quelques procédés de synthèses physiques et chimiques des matériaux semiconducteurs, ainsi que les techniques de caractérisations de leurs propriétés.

Introduction générale

Le troisième chapitre fait l'objet de la partie expérimentale, dont on raconte la procédure d'élaboration des matériaux considérés, ainsi qu'on discute les caractérisations physiques des matériaux synthésés.

Afin de boucler cette étude, nous avons choisi une application énergétique en profitant des propriétés étudiés des matériaux préparés vu leur absorption de la lumière sur la totalité de la région visible.

Nous finirons cette étude par une conclusion générale qui résume nos résultats expérimentaux obtenus.

Chapitre I :
Synthèse bibliographique
sur les propriétés
physiques des
semiconducteurs

I.1 Introduction

Les semiconducteurs ont acquis une importance considérable dans notre société grâce à leurs propriétés électrique, électronique..etc. Ils sont à la base de tous les composants électroniques et optoélectroniques qui entrent dans les dispositifs informatiques, de télécommunications, de télévision, dans l'automobile et les appareils électroménagers, etc. On dit d'ailleurs que nous sommes à l'âge du silicium, le plus utilisé des semiconducteurs [1]. Pour cela, ce chapitre sera l'objet d'une brève synthèse bibliographique sur les propriétés physiques des matériaux semiconducteurs.

I.2 Définition des matériaux semiconducteurs

Définition 1

Les semiconducteurs sont des corps solides dont la conductivité électrique se situe entre celle des métaux et celle des isolants. La conductivité électrique des solides est une propriété qui est due à la présence d'électrons libres de se déplacer dans le milieu et de générer ainsi un courant électrique. Le courant électrique est un simple écoulement de ce fluide d'électrons libres.

L'étude des corps purs et bien cristallisés montre que les cristaux se séparent en deux grandes familles au voisinage du zéro absolu (-273°C) : les métaux conducteurs de l'électricité, qui contiennent un grand nombre d'électrons libres, et les isolants, où tous les électrons participent à des liaisons chimiques et sont donc fortement liés. Certains isolants deviennent conducteurs à plus haute température, en particulier s'ils contiennent des impuretés, des défauts cristallins ou des défauts de stœchiométrie (écart par rapport à la composition chimique nominale) ; ce sont par définition les semiconducteurs[1].

Intérêts et domaines d'application des matériaux semiconducteurs

Un semiconducteur est un cristal qui se comporte comme isolant s'il est pur et au zéro absolu, et dont la conductivité électrique est due à l'agitation thermique, à des impuretés ou à différents types de défauts. Pour fixer les idées, les métaux ont une résistivité de l'ordre de $10^{-6}\Omega\cdot\text{cm}$, par contre pour les isolants elle varie de 10^{14} à $10^{22}\Omega\cdot\text{cm}$. Cependant, pour les semiconducteurs typiques, à température ambiante, la résistivité varie de 10^{-3} à $10^9\Omega\cdot\text{cm}$.

Parmi les principaux semiconducteurs, on cite : le germanium (Ge), le silicium (Si), le sélénium (Se), les composés binaires : arséniure de gallium (GaAs), antimoniure d'indium (InSb), phosphure de gallium (GaP) et phosphure d'indium, ainsi que les composés ternaires et quaternaires.

Importance des semiconducteurs

L'importance des matériaux semiconducteurs est due à la découverte de l'effet transistor dans ces corps, qui a révolutionné l'industrie des composants électroniques, et à leurs propriétés optiques permettant de fabriquer des émetteurs de lumière et des lasers.

Les principales qualités de ces composants sont leur fiabilité (leur durée de vie est pratiquement infinie) et leur faible consommation, qui permettent l'intégration de nombreux composants dans de petits volumes.

Définition 2

Un semiconducteur est un corps cristallin dont les propriétés de conductivité électrique sont intermédiaires entre celles des isolants et des conducteurs, elles varient sur plusieurs ordres de grandeur, sous l'effet de: la température, l'éclairement ou la présence d'impuretés [2].

I.3 Propriétés physiques des matériaux semiconducteurs

Un semiconducteur est un solide cristallin dont les propriétés de conduction électrique sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières : d'une part, la bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes ; d'autre part, la bande de conduction, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal. Ces deux bandes sont séparées par un gap, une bande interdite que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure (par exemple, l'absorption d'un photon) [3].

I.3.1 Types de semiconducteurs

Il existe deux types de matériaux semiconducteurs

➤ *Semiconducteur intrinsèque*

Un semiconducteur intrinsèque, ou pur, il n'y a aucun atome dopant. Tous les électrons présents dans la bande de conduction proviennent donc de la bande de valence [4].

➤ *Semiconducteur extrinsèque*

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

I.3.2 Propriétés structurales des semiconducteurs

a. Semiconducteurs cristallins

Les caractéristiques physiques fondamentales des semiconducteurs se manifestent lorsque le matériau se trouve à l'état solide particulier, dite état cristallin. L'état cristallin se distingue des autres états solides par le fait que, les atomes s'organisent suivant un ordre défini. Cet état est caractérisé par la répétition périodique d'atomes ou de groupement d'atomes (de même nature ou de nature différente) appelé *motif du cristal* ou *maille* suivant les trois directions de l'espace et qui permet, par translation, de générer la structure cristalline. Le résultat est un ensemble ordonné de noyaux et d'électrons liés entre eux par des forces essentiellement coulombiennes [6].

La plus grande partie des semiconducteurs utilisés dans les applications électroniques (Si,Ge) ou optoélectroniques (GaAs, InP), repose sur la même structure cristalline; celle de diamant (Si, Ge) ou la structure Zinc blende (GaAs, InP)[7]. On représente sur la figure (I.1) ces deux structures.

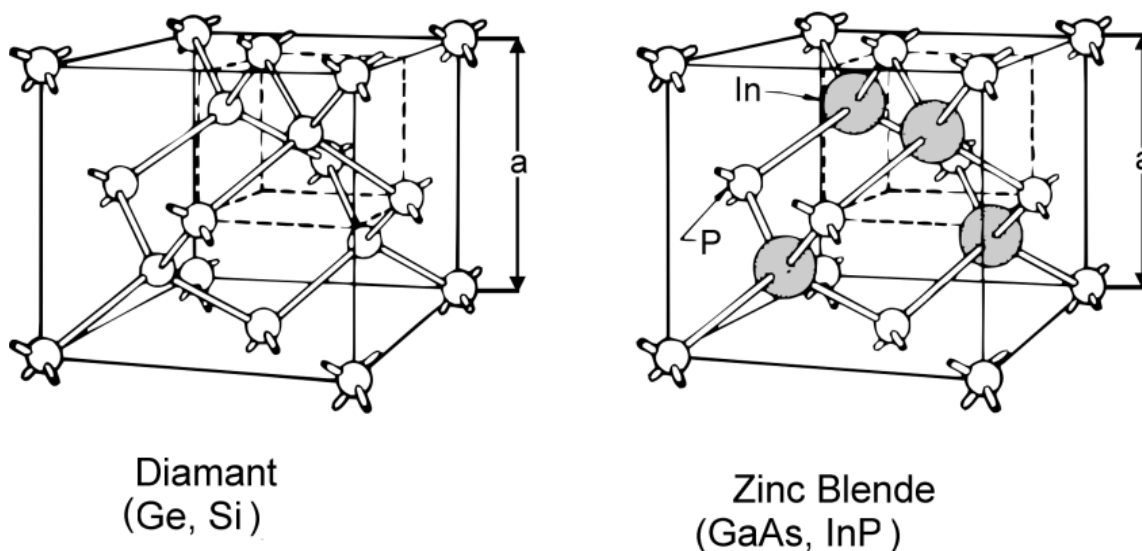


Figure I.1 : Structures cristallines;Diamant et Zinc Blende [7].

En réalité, les cristaux présentent des défauts inévitables susceptibles de modifier leurs propriétés physiques.

➤ *Constante de réseau*

C'est une grandeur utilisée pour d'écrire la maille d'un cristal, la maille cristalline est définie par trois paramètres a , b , c et par trois angles α , β , λ qu'ils font entre eux comme c'est présenté sur la figure (I.2). Suivant les valeurs relatives de ces six grandeurs on définit les différentes structures cristallines [8].

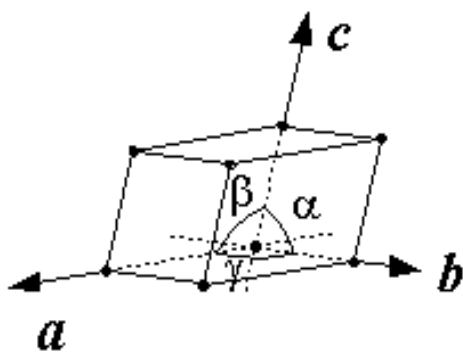


Figure I.2: Réseau triclinique primitif de l'espace tridimensionnel [8].

La première étape à réaliser pour déterminer la structure d'un cristal est la détermination de la constante du réseau. Ainsi, la connaissance de cette constante du réseau permet de déterminer la densité des atomes et donc la densité électronique. Cependant, ces paramètres de réseau ne sont pas constants car ils peuvent varier en fonction de la température et de la pression.

b. Semiconducteurs non cristallins

On sait qu'il y'a des propriétés semi-conductrices qui existent même dans des structures non cristallines qui sont en cours d'étude, certains matériaux sont bien réputés à un avenir industriel tels que : Silicium amorphe, Polymères semiconducteurs, Verres semiconducteurs, semiconducteurs organiques.

La détermination de toute structure cristalline repose sur l'utilisation des techniques optiques telles que : la diffraction des rayons x, des photons, des neutrons ou des électrons. Or, cette diffraction dépend elle-même de la structure cristalline et de la longueur d'onde de la radiation [9].

c. Structure Spinnelle

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg (1915) et Nishi kawa (1915) [10,11]. Ensuite, une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs [12,13].

A l'intérieur des oxydes de structure spinelle, les anions O^{2-} forment un réseau cubique a faces centrées, qui définissent des sites cationiques tétraédriques et octaédriques. Les sites tétraédriques sont désignés par la notation A et les sites octaédriques par la notation B. La maille unitaire est une maille rhomboédrique contenant deux groupes formulaires AB_2O_4 . Comme elle n'est pas commode pour décrire la structure, nous décrivons dans la suite la plus petite maille multiple cubique. Cette maille contient 32 atomes d'oxygène, qui définissent 32 sites 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 la maille cubique. Pour décrire la structure, on divise la maille de paramètre a en 8 cubes, appelés octants, d'arêtes $a/4$.

On montre sur la figure (I.3) les positions des cations et des anions dans deux octants adjacents. Les anions oxygène sont positionnés de la même façon dans tous les octants : ils forment les sommets d'un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête $a/4$. Les sites A occupés se situent au centre d'un octant sur deux, ainsi que sur la moitié des sommets de tous les octants.

Les sites A forment dans la maille cubique deux sous-réseaux cubiques à faces centrées translattés l'un par rapport à l'autre de $a/4$ 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 $a/4$ [14].

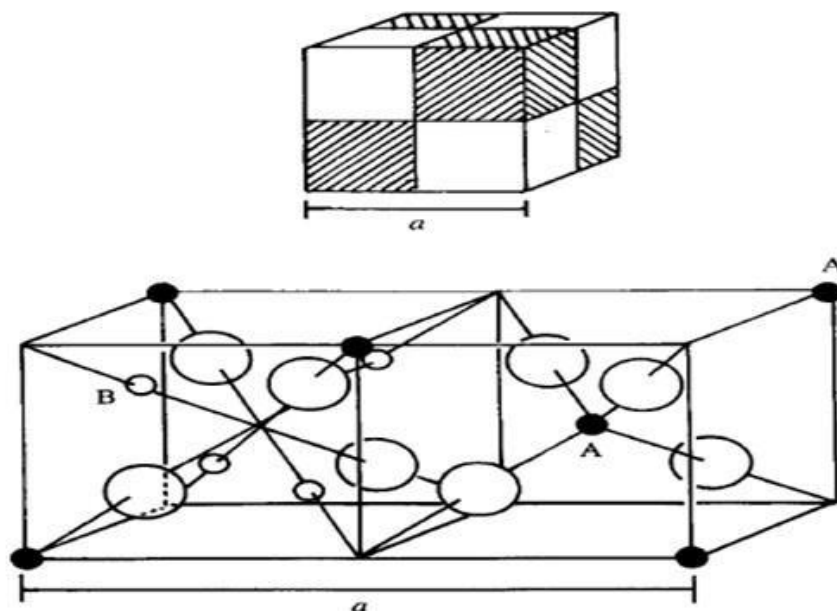


Figure I.3 : La structure spinelle. La maille élémentaire peut être divisée en petits cubes Site A, sites B, et les atome O (grands cercles) sont montrés en deux cubes [14].

➤ Description de la structure cristalline

Les composés de structure cristalline de type spinelle ont pour formule générale AB_2O_4 . Les cations A et B peuvent présenter différents degrés d'oxydation. Ainsi, pour préserver l'électro-neutralité de la composition, trois familles de phases spinelles sont distinguées (voir tableau I.1)[15].

Tableau I.1 : Dénomination et caractéristiques des familles de spinelles [15].

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

➤ **Défauts dans la structure spinelle**

Les défauts en matériaux spinelle peuvent résulter de l'insuffisance de cation dans les sites de A ou de B aussi bien que de l'insuffisance et/ou excès de l'oxygène. Avant de détailler ce point, un aperçu général sur les défauts ponctuels dans les cristaux sera nécessaire [16].

I.3.3 Propriétés optiques des semiconducteurs

Les propriétés optiques des solides (absorption, réflexion, transmission) sont d'intérêt pratique, leur étude a été prouvée pour être un outil puissant pour la compréhension de la structure électronique et atomique de ces matériaux [17].

a. Ondes électromagnétiques

Le champ électromagnétique qui nous entoure en permanence est créé par la présence des particules chargées, comme les électrons et les protons, le déplacement de ces particules induit un courant électrique qui va donner à son tour un champ magnétique. Or, une simple perturbation de ce champ électromagnétique permet de créer la propagation d'une onde électromagnétique. Toute onde est caractérisée par deux paramètres, sa fréquence et sa longueur d'onde. La forme de cette onde est schématisée sur la figure (I.4).

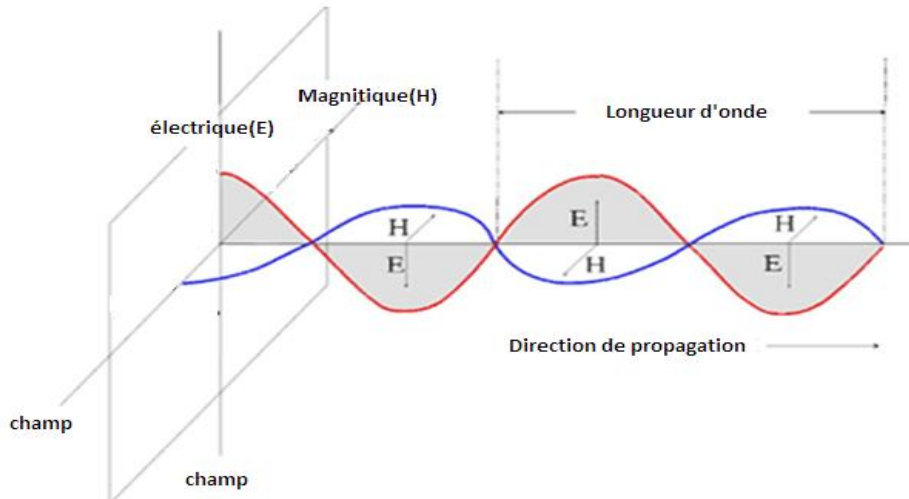


Figure I.4 : Onde électromagnétique [17].

b. Spectre électromagnétique

Les ondes électromagnétiques sont utiles dans notre vie de tous les jours. Autrement dit ; ces rayonnements ont la même nature. D'ailleurs ils portent des noms différents, mais c'est aussi parce qu'ils se manipulent très différemment les uns des autres, ces ondes sont : Les ondes radio, des Infrarouges, Lumière visible, Ultraviolet, Rayons X, Rayons gammas.

Chaque type de ces rayonnements est caractérisé par une gamme de fréquences, en partant de ceux qui ont les plus faibles fréquences« spectre électromagnétique » qu'on présente sur la figure (I.5).

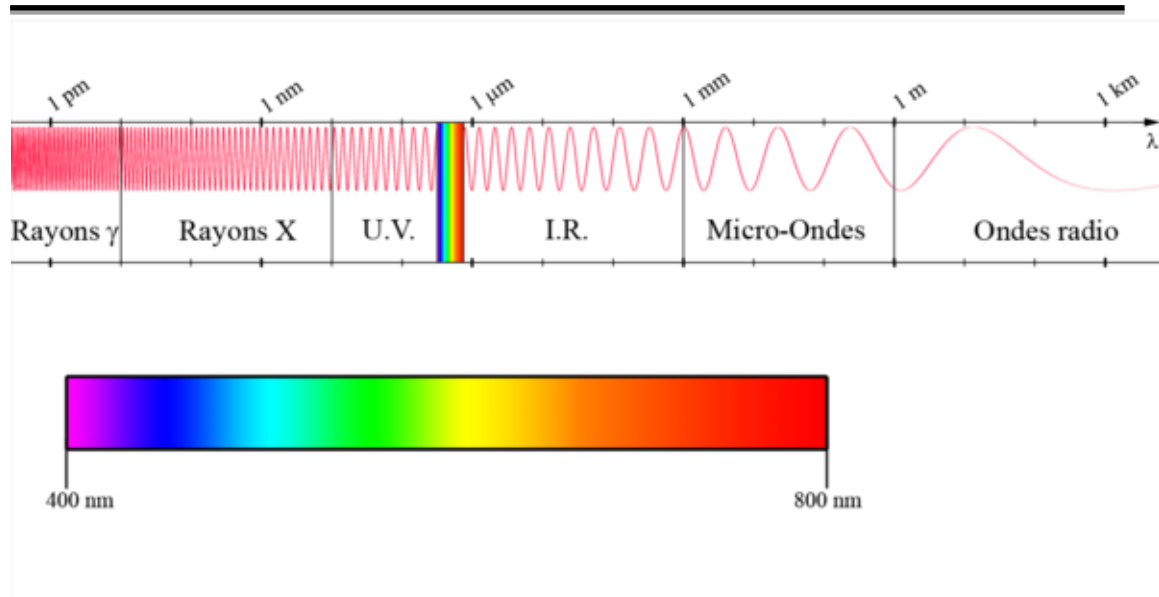


Figure I.5 : Spectre électromagnétique [17].

c. Lumière visible

La lumière visible est la partie du spectre électromagnétique qui est visible pour l'œil humain. Il n'y a pas aucune limite exacte au spectre visible.

➤ Notion de photon

On sait que la lumière n'est pas seulement une onde électromagnétique, en fait, elle est composée de particules appelées photon, ils ont les propriétés d'une onde et celles d'une particule dans le vide. L'énergie du photon est donnée par la relation (I – 1)□:

$$E = hv = \frac{h}{T} = \hbar\omega \quad (\text{I} - \mathbf{1})$$

Avec:

h : La constante de Planck,

ω : La pulsation,

v : La fréquence du rayonnement,

T : La périodique

Avec $\hbar = \frac{2\pi}{h}$

L'équation (I.1) peut être écrite de la manière suivante [6,7] :

$$E(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1.24}{\lambda(\mu\text{m})} \quad (\text{I} - 2)$$

λ : étant la longueur d'onde,

c : est la vitesse de la lumière.

Dans le cas d'une interaction rayonnement matière, cette énergie va échangée. Chaque photon a une couleur précise, lors d'une interaction avec le matériau, la lumière peut transférer de l'énergie aux particules qui peuvent aussi se débarrasser d'un excès de l'énergie en émettant un photon.

La couleur du photon est liée à son énergie, plus le photon est bleu plus il transporte de l'énergie, plus il est rouge moins il l'en transporte. La couleur du photon émis par l'électron dépend de la différence d'énergie entre les deux orbitales relatives au saut de l'électron, autrement dit, entre les niveaux d'énergie de leur structure de bandes. Le choix d'un semiconducteur pour l'optoélectronique est en fonction du type d'utilisation du composant, ainsi la courbe de sensibilité de l'œil conditionne le choix des matériaux nécessaire à la réalisation des systèmes d'affichage. L'œil humain possède une sensibilité maximale à la lumière visible se situe dans le jaune ($\lambda = 0,555\mu\text{m}$), en éclairage normal et dans le vert ($\lambda = 0,513\mu\text{m}$) en éclairage atténué comme c'est indiqué sur la figure (I.6)[6].

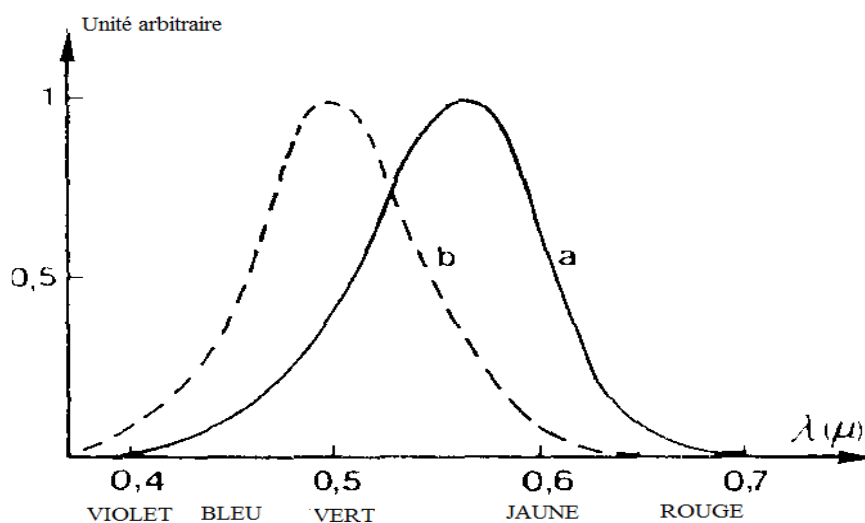


Figure I.6: Spectre de sensibilité de l'œil. a) Eclairage moyen. b) Eclairage atténué [6].

d. Interaction rayonnement- matière

La lumière interagit beaucoup avec la matière, elle peut être absorbée, réfléchiée, déviée ou émise par la matière. L'interaction avec les atomes et plus particulièrement avec les électrons du semiconducteur, peut se faire selon trois processus : l'absorption, l'émission spontanée et l'émission stimulée [5,6].

➤ *Absorption fondamentale de la lumière*

Un photon d'énergie $h\nu$ peut induire le saut d'un électron d'un état occupé de la bande de valence d'énergie E_1 , vers un état libre de la bande de conduction d'énergie E_2 appelé aussi état excité, ($h\nu = E_2 - E_1$), c'est l'absorption fondamentale elle est présentée sur la figure (I.7). Ce processus sera mis à profit dans les capteurs de rayonnement.

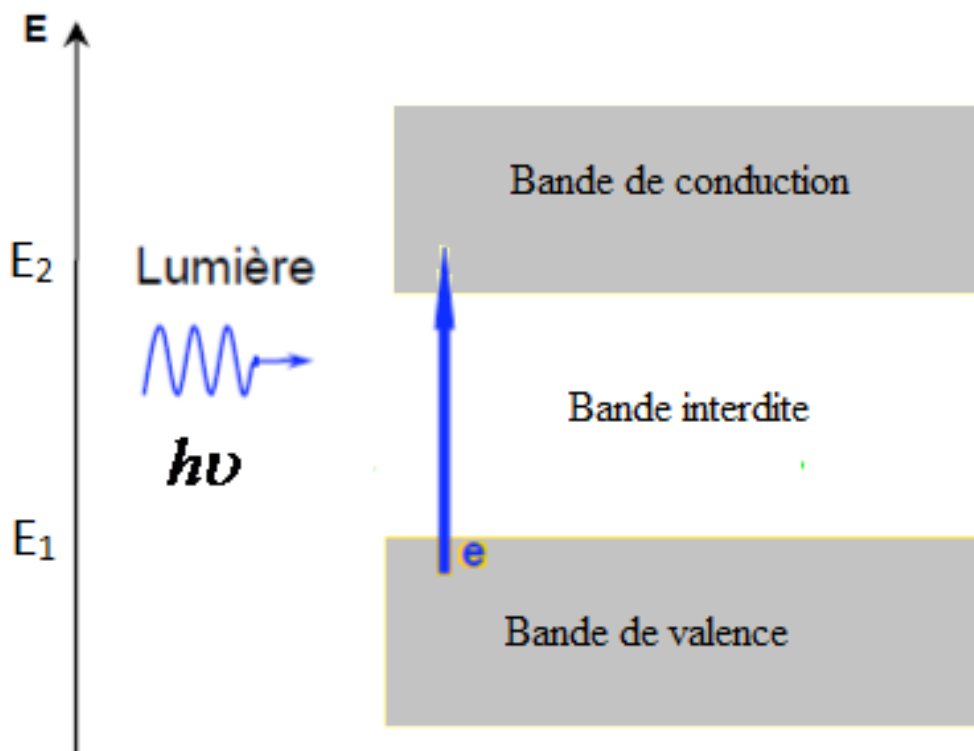


Figure I.7 : Phénomène d'absorption fondamentale de la lumière par les porteurs [6].

➤ *Emission spontanée*

Si l'état excité est instable, l'électron dans la bande de conduction a tendance à revenir à son état d'équilibre et peut retomber spontanément sur un état vide de la bande de valence. La recombinaison électron-trou aura lieu avec émission d'un photon d'énergie, $h\nu$ il s'agit d'une recombinaison radiative ; c'est l'émission spontanée (voir figure(I.8)). Ce phénomène est mis en évidence par les émetteurs de rayonnement et les diodes électro luminescents [6].

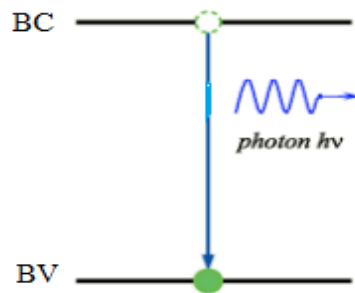


Figure I.8: Emission spontanée [6].

➤ *Emission stimulée*

Si le photon existant dans le semiconducteur résulte d'une émission spontanée excite un atome voisin, le retour à l'état d'équilibre de cet atome crée la transition d'un électron de la bande de conduction vers un état vide de la bande de valence avec émission d'un deuxième photon de même énergie, donc, on parle de l'émission stimulée. Ce principe est utilisé dans le procédé de fonctionnement des lasers à semiconducteurs (lumière cohérente). Ce phénomène est bien illustré sur la figure (I.9).

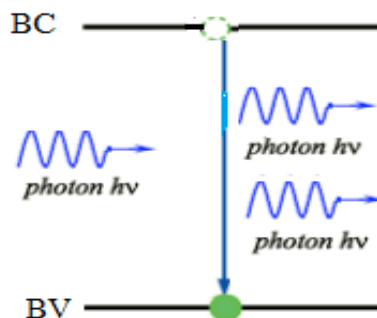


Figure I.9 : Emission stimulée [6].

I.3.4 Propriétés électriques

Réellement, les semiconducteurs sont des matériaux avec une conductivité électrique intermédiaire entre celle des isolants et celle des conducteurs. Cette conductivité est due à deux types de porteurs de charges ; les électrons et les trous (un trou est le vide laissé par un électron quand celui-ci quitte sa position). Si dans un semiconducteur les porteurs majoritaires sont les électrons, il est de type-n (les trous sont les porteurs minoritaires) et si les porteurs majoritaires sont les trous il est de type-p (les électrons sont les porteurs minoritaires). Si le nombre d'électrons est égal au nombre de trous, on parle de semiconducteur intrinsèque [18,19].

a. Conduction électrique dans les semiconducteurs

Un semiconducteur sera isolant à une température de 0°K, par contre, il aura le comportement d'un métal si cette dernière est s'élevée. Comme c'est indiqué sur la figure (I.10) [20].

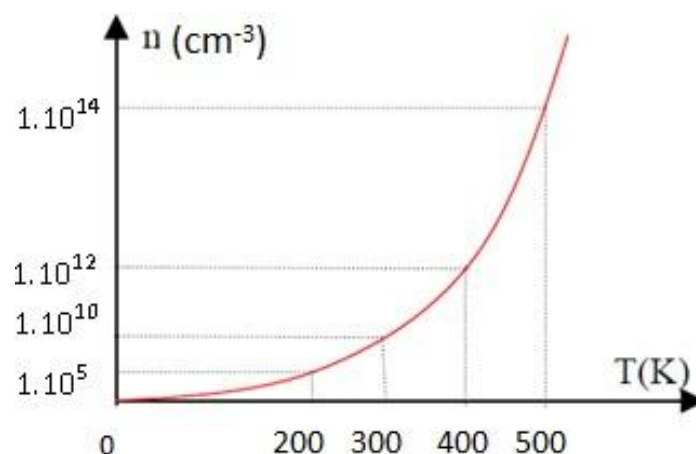


Figure I.10 : Evolution de la concentration des porteurs libres en fonction de la température (cas du silicium)[20].

Aussi, un semiconducteur peut transporter de l'électricité et devenir conducteur, c'est pour cette propriété qui est à la source de la forte réactivité des semiconducteurs leur permette d'être d'un intérêt technologique.

Pour mieux comprendre la dynamique des électrons responsables du phénomène de conduction dans un semiconducteur, on fait appel à la théorie de bandes, qui décrit le comportement des électrons [21].

b. Bandes d'énergie des semiconducteurs

Les propriétés électroniques des solides sont habituellement décrites en termes de modèles des bandes, qui traitent du comportement d'un électron évoluant dans le champ créé par le noyau atomique et tous les autres électrons [22-23].

A partir de la figure (I.11) qui indique qu'un isolant électrique comporte une bande de conduction, dont le niveau d'énergie est beaucoup plus élevé que celui de la bande de valence, on constate que peu d'électrons acquièrent suffisamment d'énergie pour franchir la largeur de la bande interdite (E_g), située entre ces deux bandes. Les isolants sont alors de très mauvais conducteurs d'électricité. Cependant, pour le cas où la largeur de la bande interdite est faible à franchir, le matériau peut conduire plus au moins l'électricité.

Cette situation correspond à la bande d'énergie semiconducteur [24].

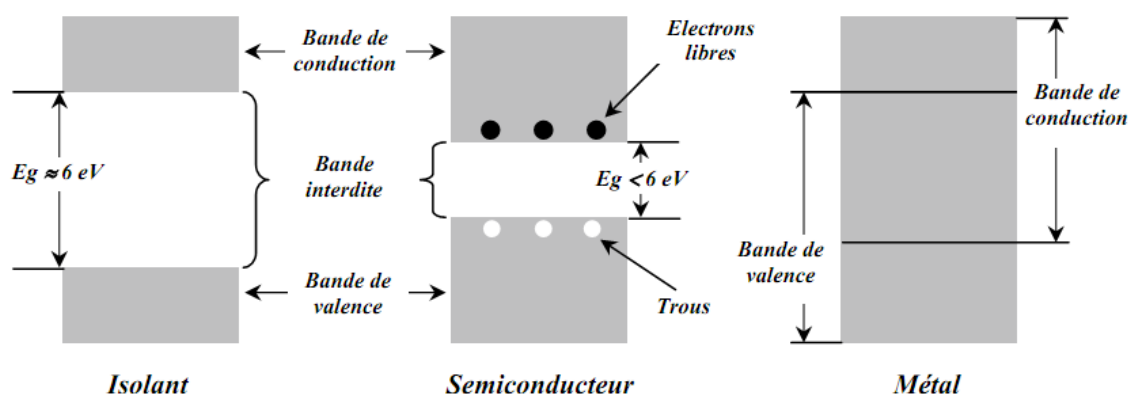


Figure I.11: Structure en bandes d'énergie des matériaux ;
Isolants, Semiconducteurs et Métaux [24].

Les semiconducteurs ont des propriétés intermédiaires entre celles des conducteurs et celles des isolants. Leurs résistivités électriques varient de 10^{-4} à $10^6 \Omega \cdot \text{m}$, comprises entre celle des conducteurs ($10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$) et celle des isolants ($10^{22} \Omega \cdot \text{m}$).

I.4 Domaines d'applications des oxydes de type spinelle AB₂O₄

Les applications des spinelles sont extrêmement variées et se retrouvent, par exemple, dans le domaine du magnétisme, l'électronique, de l'optique ou encore de la mécanique notamment dans l'industrie électrique grâce à leurs propriétés électriques et /ou magnétiques. Ils sont également l'un des pôles les plus attrayants de l'électro catalyse dans le cadre de l'effort technologique consacré à la conversion de l'énergie. Néanmoins, pour certains, les applications continuent à être encore limitées [25].

Afin de mieux comprendre la relation entre la structure du matériau d'électrode et la réactivité de l'électro catalyseur par rapport à des réactions électrochimiques qui conduisent aux applications impliquant l'évolution [26] et la réduction de l'oxygène, le comportement électrochimique et électro catalytique des oxydes spinelles sont souvent étudiés. De nombreuses recherches se poursuivent sur une vaste diversité d'oxydes spinelles afin de trouver de meilleurs rendements pour des applications industrielles.

I.5 Conclusion

Dans ce chapitre et après avoir donné quelques notions sur les matériaux semiconducteurs, nous avons présenté une synthèse bibliographique contenant les propriétés physiques, structurelles, électrique et optiques de ces derniers, Ainsi que les domaines d'applications les plus importants pour les oxydes de type spinelle AB₂O₄.

Chapitre II :
Procédés de synthèse et
techniques de
caractérisations des semi-
conducteurs

II.1 Introduction

L'un des principaux objectifs de la recherche en science des matériaux est le développement de ces matériaux via la synthèse de nouveaux produits en vue d'améliorer leurs propriétés pour l'optimisation de leurs applications. Ces matériaux peuvent être des monocristaux, des poudres poly cristallines ou des couches minces [1].

Afin d'atteindre cet objectif, on offre divers modes de préparation physico-chimiques des oxydes mixtes (spinelle, pérovskite, pyrochlore,...) tels que la voie sol-gel, la méthode de coprécipitation, synthèse par voie à l'état solide, etc[2].

Une fois la synthèse est achevée, la caractérisation expérimentale commence afin de connaître les propriétés de ces matériaux à travers plusieurs techniques de caractérisation et d'analyse.

Aussi et avant d'entamer les différentes caractérisations considérées, une étude structurale est incontournable, d'une part pour s'assurer du matériau prévu et d'autre part d'étudier sa structure pour une précieuse interprétation.

II.2 Méthode de synthèse des semiconducteurs

La littérature décrit plusieurs méthodes pour la synthèse des oxydes mixtes dont on cite : la réaction à l'état solide, la mécano synthèse, la synthèse par combustion, la méthode sol-gel, la synthèse par co-précipitation, la méthode hydrothermale, etc... [3]. On peut les classer en deux types:

-Synthèse par réaction à l'état solide ;

-Synthèse par voie humide.

II.2.1 Synthèse par réaction à l'état solide

Définition 1

La synthèse par réaction à l'état solide est le mode de préparation le plus classique, qui est très utilisé dans l'industrie. Il consiste à préparer un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide.

Cette réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitant. En dépit 'une utilisation très répandue [4,5].

Définition 2

La réaction à l'état solide, souvent appelée '*réaction sur milieu sec*' ou '*réaction sans solvant*', est une réaction chimique dans laquelle aucun solvant n'est utilisé. Dans le cas ordinaire, les agents réactifs, également appelés réactifs, réagissent pour donner une nouvelle substance. Aussi, une réaction à l'état solide permet aux réactifs de réagir chimiquement sans la présence d'un solvant [6].

Principe du procédé

«La voie de réaction à l'état solide est l'une des méthodes les plus utilisées pour la préparation de solides cristallins [7]. C'est est une voie de traitement bien connue pour obtenir des phases thermodynamiquement stables à haute température par diffusion à l'état solide. [8,9]»

a. Choix de la méthode réaction à l'état solide

Si la méthode d'élaboration utilisée est la méthode de réaction à l'état solide ou voie sèche, on parle alors de la facilité de mise en œuvre ainsi que le peu de moyen en matériels nécessaires justifient le choix de cette méthode par rapport aux autres méthodes qui sont connues (sol-gel, Co précipitation, spray..).

La synthèse par voie sèche est réalisée par combinaison des oxydes simples selon une réaction de type solide –solide qui s’effectue à haute température. Or, l’obtention d’un précurseur de grande pureté demande une série de traitements thermiques qui nécessitent des temps de réaction longs.

Cette technique comprend aussi le mélange mécanique des quantités adéquates des précurseurs suivi par des traitements de calcination et broyage afin de former les phases désirées.

b. Facteurs affectant la réaction à l'état solide

Les facteurs affectés par la réaction à l’état solide sont les propriétés chimiques et morphologiques des réactifs, y compris la réactivité, la surface et le changement d’énergie libre avec la réaction à l’état solide, et d’autres conditions de réaction, telles que la température, la pression et l’environnement de la réaction. [10].

c. Etapes de la réaction à l'état solide

Le processus de la réaction à l’état solide est caractérisé par les étapes suivantes (voir figure II.2) :

•Pesée des précurseurs :

les matières premières sont constitué essentiellement d’une poudre de carbonates, d’oxydes, de nitrates et la pesée s’effectue par une balance de très haute précision $10g^{-4}$.

•Mélangeage et broyage :

Afin d’avoir l’homogénéité du mélange, de réduire les granules et d’accélérer la réaction chimique, les divers constituants sont mélangés après pesée selon les quantités stœchiométriques prévues par l’équation de réaction avec un broyage manuellement dans un mortier en agate et en milieu sec.

• Calcination :

Le mélange subit un cycle thermique dans un four par lequel le dioxyde de carbone en est émis dans cette étape.

• **Re-broyage :**

Le 2ème broyage de la poudre qui va assurer plus d'uniformité et une plus grande réaction du mélange.

• **Pastillage (mise en forme) :**

Dans cette étape, on parle de la formation de la poudre résultante en granules par compression uni axiale.

• **Frittage :**

Dans le frittage est la phase durant laquelle au moins un des constituants reste solide, aussi, c'est le dernier traitement thermique à haute température pendant des heures étudiées avec l'objectif de la densification de la pastille et la croissance des grains comme le montre sur la figure (II.1) [11,12].

Les étapes du procédé d'élaboration par voie réaction à l'état solide ci-dessus sont résumées par l'enchaînement des opérations illustrées sur la figure (II.1).

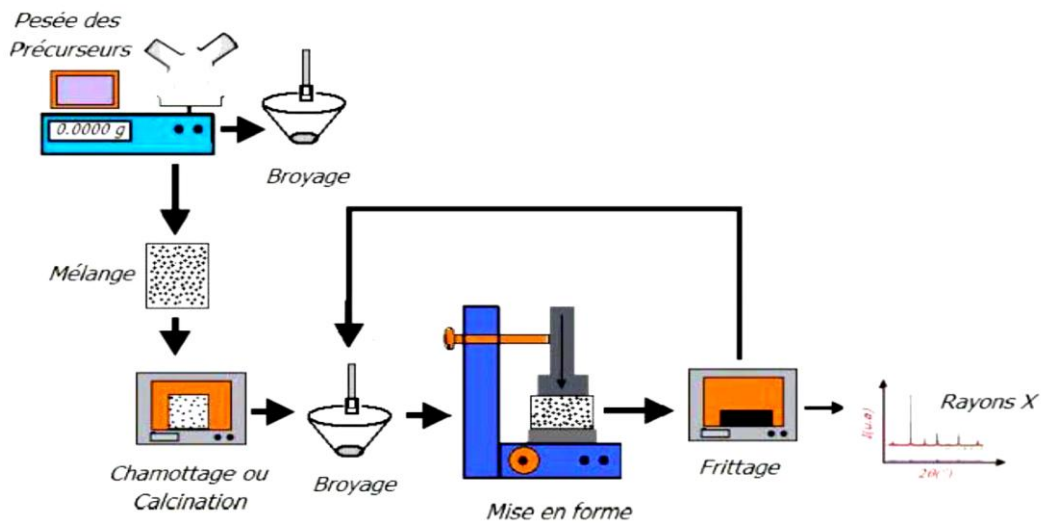


Figure II.1 : Etapes du procédé d'élaboration par voie réaction à l'état solide[12].

d. **Problèmes rencontrés dans la synthèse par réaction à l'état solide**

Un certain nombre de problèmes liés à cette technique peuvent survenir, ces derniers sont résumés dans le tableau II.1 :

Tableau II.1 problèmes et causes liés à la Synthèse par réaction à l'état solide[13].

Problèmes envisagés	Causes
Défauts d'homogénéité	Mélange mal préparé, particules de trop grande taille, mauvaise diffusion
Taille de grains trop élevée	Apparition d'une phase liquide (température trop élevée), cristallisation des grains avec grossissement
Plusieurs phases parasites (impuretés)	Défaut de précision des pesées, réaction incomplète (maintien en température trop bref ou température trop basse)
Mauvaise distribution des constituants	Mauvaise homogénéité du mélange, broyage inefficace.
Impuretés extrinsèques	Pollution par le broyeur où la nacelle, four pollué par des oxydes volatils (Pb, Bi, Li) etc.) ou réaction avec l'humidité atmosphérique

e. Avantages et inconvénients de la méthode réaction à l'état solide

Avantage:

Les avantages des réactions à l'état solide se répercutent dans de nombreuses industries. C'est important pour l'économie car l'élimination des solvants signifie que les produits coûteront moins cher. Ceci, à son tour, rendra ces produits moins chers à acheter. Avec des réactions normales, les scientifiques doivent éliminer le solvant résiduel du produit résultant une fois la réaction terminée.

La production de matériaux à partir d'une réaction à l'état solide permettra aux scientifiques de contourner le processus de purification.

L'élimination du solvant de la réaction signifie qu'une réaction à l'état solide produit plus de produit qu'une réaction normale. C'est aussi plus écologique. Comme il n'y a pas de solvant, il n'y a pas de déchet à éliminer en fin de réaction [6].

Inconvénients:

Cette méthode présente plusieurs inconvénients dont on cite:

- Défauts d'homogénéité : Elle manque d'homogénéité en comparant avec sol-gel ;
- Taille de grains trop élevée : La taille des grains est de l'ordre du micromètre ;
- Phases impureté : Apparition de phases impuretés ;
- Il nécessite des températures élevées et donc une grande perte d'énergie ;
- Mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie [14] ;
- Faible vitesse des réactions à l'état solide, elle dépend du cycle thermique utilisé [15].

II.2.2 Synthèse par voie humide

Cette méthode permet un contrôle précis des propriétés physiques et chimiques des poudres et des précurseurs avec, autre avantages, l'accentuation de :

- *l'homogénéité,*

- *l'uniformité de la forme des particules.*

Parmi les méthodes humides qui existent, nous citons: l'aco-décomposition, le processus sol-gel, la co-précipitation, la vaporisation de la glace, la pulvérisation et la pyrolyse [16].

- L'organigramme présenté sur la figure II.2 résume les différentes Méthodes de synthèse des semiconducteurs :

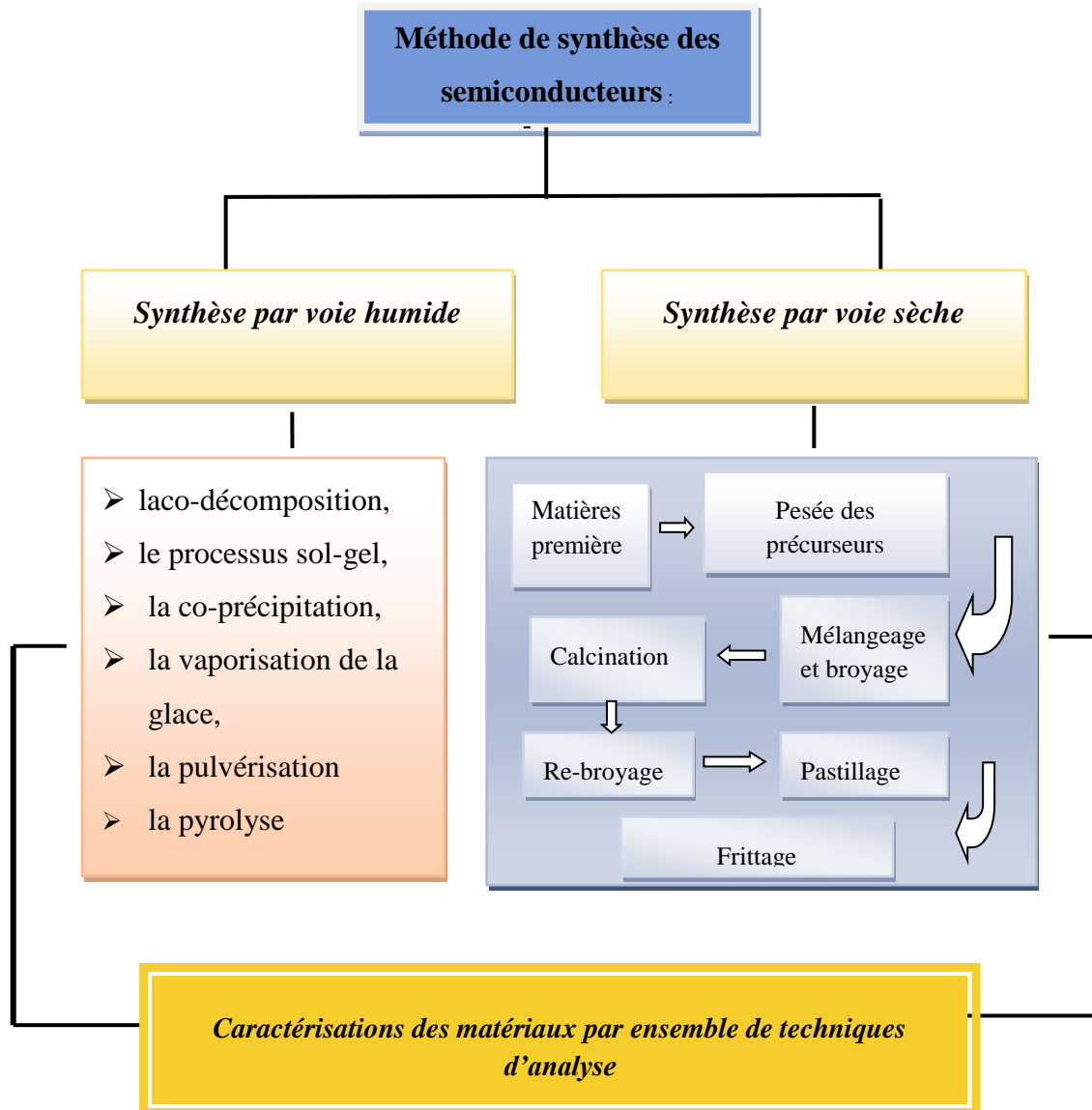


Figure II.2 : Méthodes de synthèse des semiconducteurs.

II.2.3 Comparaison des différentes méthodes de synthèse

On récapitule sur le tableau (II.2), les avantages, les inconvénients ainsi que les conditions expérimentales des différents modes de préparation physico-chimiques des oxydes mixtes (Voie Solide, Co-Précipitation, Sol-Gel).

Tableau II.2: Comparaison entre les différentes méthodes de synthèse.

Méthode de Synthèse	Condition Expérimentales	Avantages	Inconvénients
Voie Solide	Traitement thermique de Plusieurs heures en présence d'un fondant	Economique rapide et facile à mettre en œuvre.	Phase spinelle pas toujours pure, pas de contrôle morphologique, répartition inhomogène des éléments (ségrégation)
Co-Précipitation	Réaction en solution, en milieu très basique puis traitement thermique	Economique, température de cristallisation relativement basse	Pas ou peu de control Morphologique
Sol-Gel	Réaction en solution puis traitement thermique	Possibilité de synthétiser des oxydes mixtes, contrôle de la morphologie	Précurseurs Couteux et le temps de réaction trop long

II.3 Techniques des caractérisations des matériaux semiconducteurs

De nombreuses techniques physico-chimiques sont utilisées dans la caractérisation des oxydes mixtes. Dans notre travail, nous avons utilisé les méthodes suivantes :

II.3.1 Diffraction des rayons X

Définition 1

La caractérisation structurale des solides cristallins peut être faite par plusieurs moyens et en particulier par la diffraction des rayons X, **DRX**.

En plus de la qualité et la nature cristallines des couches, elle permet de mesurer le coefficient de texture, la taille des grains, les paramètres de mailles, et l'évaluation des contraintes. La **DRX** consiste à diriger un faisceau monochromatique de rayons X sur un matériau poly cristallin. Une partie du faisceau est réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des rayons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Alors, il faut que les ondes réfléchies soient en phase pour interférer de manière constructive et être ensuite mesurées par le détecteur.

Définition 2

La diffraction des rayons X est l'une des méthodes les plus utilisées dans la caractérisation structurales des matériaux parce qu'elle permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par des rayons X permet de connaître sa nature cristallographique [17]. Par conséquent, elle permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation. Elle se décline sous différents principes et techniques.

a. Principe d'analyse

Cette technique repose sur la diffraction d'un faisceau de rayons X monochromatique de manière constructive par les plans réticulaires d'un matériau cristallin. La condition d'interférence constructive est donnée par la loi de Bragg.

Un faisceau parallèle et monochromatique de rayons X frappe les plans selon un angle d'incidence hkl , parallèle équidistant de distance inter réticulaire, d_{hkl} dont les indices de Miller (hkl). Chaque plan réfléchissant seulement une petite fraction du rayonnement. La différence de marche entre les rayons réfléchis par deux plans consécutifs est $2d \sin\theta$ (voir figure II.3)[18].

Enoncé de la loi de Bragg :

« Une interférence constructive entre ces rayons réfléchis apparaît quand la différence de marche est un multiple entier de la longueur d'onde ».

L'équation de Bragg s'écrit sous la forme suivante:

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

Où:

d: distance interatomique

λ : longueur d'onde des rayons X

θ : angle d'incidence

n : ordre de la réflexion (n étant entier)

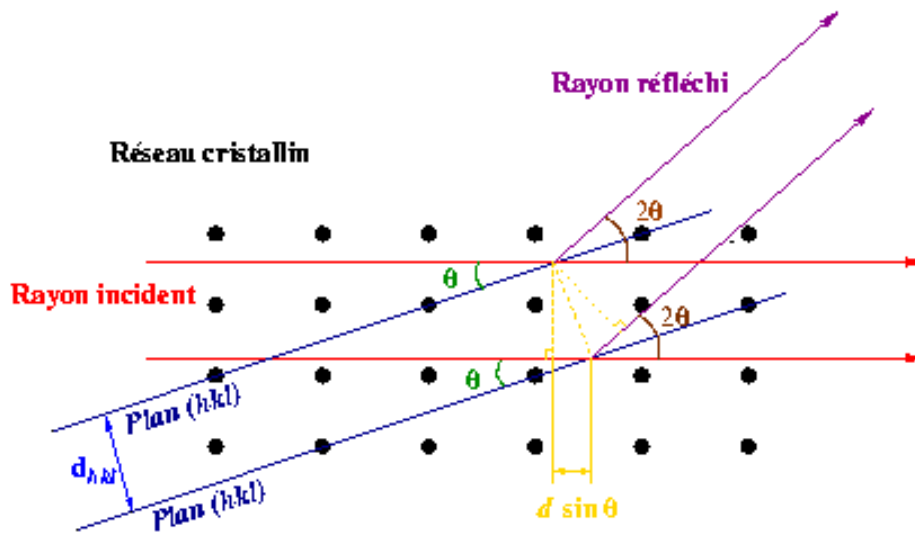


Figure II.3: Diffraction des rayons X par une structure cristalline [18].

b. Détermination de la taille des grains et des contraintes

La taille des gains des différents échantillons est déduite à partir des spectres de diffraction des rayons X en utilisant la relation de Scherrer [19,20] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{II.2})$$

Où :

D: est la taille des grains.

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

θ : est l'angle de diffraction en radian.

β : est la largeur à mi-hauteur en radian.

A partir de l'équation **II.2**, on peut remarquer que plus la taille de la cristallite étudiée se diminue, plus le pic de diffraction est large. Aussi, cette équation permet d'obtenir le diamètre moyen d'une cristallite, en considérant cette dernière comme sphérique.¹

Cette méthode permet de déterminer la taille des particules dans la gamme de 3 à environ 300 nm. En dessous de 3 nm, l'élargissement devient trop important pour permettre une mesure précise tandis qu'au-dessus de 300 nm, on est dans le domaine de l'élargissement naturel de l'instrument.

A partir de la taille de grain, on peut calculer la densité de dislocation δ en utilisant la relation suivante [21].

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{II.3})$$

c. Déformation

Pour calculer la déformation on a utilisé la relation suivante [21] :

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (\text{II.4})$$

β : la largeur à mi-hauteur du pic calculé en radians

θ : l'angle de Bragg correspondant à la position du plan principal en radians.

d. Domaine d'application

Les matériaux étudiés au laboratoire par diffraction des rayons X sont principalement des matériaux environnementaux (sols, sédiments, roches, matières en suspension) Les applications concernent:

- La minéralogie déterminative : identification des phases cristallisées ;
- Identification des argiles ;
- Le suivi des transformations cristalochimiques lors de réactions (par exemple séchage ou hydratation) [22].

II.3.2 Spectroscopie infrarouge

Le rayonnement infrarouge (**IR**) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Herschel, un astronome anglais. Ce rayonnement mesure la température dans chaque zone du spectre lumineux, il est constaté que les bleus et les verts réchauffent moins que les rouges. Il s'aperçoit qu'à côté du rouge, dans les teintes non visibles pour l'œil humain, la température est encore plus élevée. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 μm à 1000 μm . Il est arbitrairement divisé en trois catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5 μm soit 12500-4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge (2,5 à 25 μm soit 400 -4000 cm^{-1}) et le lointain infrarouge (25 à 1000 μm soit 400-10 cm^{-1}). Cependant, ce n'est qu'en 1924 qu'on s'est aperçu que l'énergie du rayonnement infrarouge moyen coïncidait avec celle des mouvements internes de la molécule [23].

Définition

La spectroscopie infrarouge est une méthode de caractérisation qui nous conduit à déterminer la présence de groupements fonctionnels dans les molécules organiques et les structures de certaines molécules simples. Les spectres infrarouges d'absorption proviennent de l'absorption des photons dans la région infrarouge grâce aux transitions entre deux niveaux vibratoires de la molécule à l'état électronique fondamentale.

Principe de la spectroscopie IR

L'échantillon est irradié par un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde du milieu infrarouge ($2,5 \mu\text{m} < \lambda < 50 \mu\text{m}$). Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Si la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée crée la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante.

La fréquence à laquelle le rayonnement est absorbé dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré par convention.

Les spectres infrarouges résultant expérimentalement sont indexés en nombre d'onde exprimé en cm^{-1} [24]. On montre sur la figure II.4 la vibration d'une molécule irradiée.

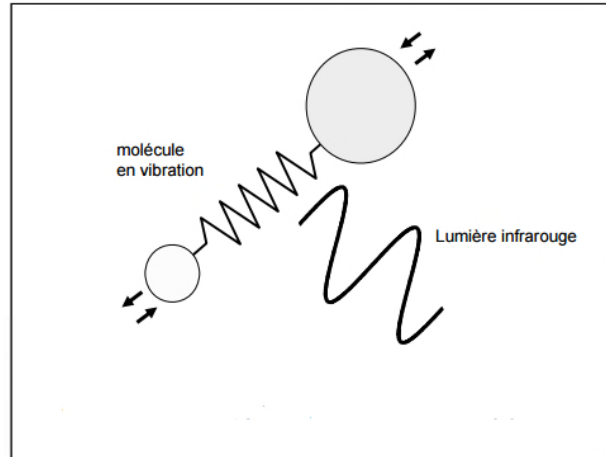


Figure II.4: Vibration d'une molécule sous l'effet des radiations [24].

II.3.3 Mesure de conductivité électrique

L'importance de la conductivité électrique varie dans l'étude des propriétés des matériaux semiconducteurs, en particulier, dans le cas de semiconducteurs à gap indirect car leur épaisseur sera plus grande que celle d'un semiconducteur à gap direct et ceci, afin d'absorber toute la lumière incidente. Ainsi, les électrons et les trous photo-générés devront parcourir plus de distance afin d'atteindre une interface (avec un autre matériau ou électrolyte) [25].

La conductivité électrique est calculée à partir de l'équation suivante:

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p = q\mu_n n + q\mu_p p \quad (\text{II.5})$$

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

q : la charge élémentaire

μ_n et μ_p : sont les mobilités des électrons (n) et des trous (p) respectivement, en $\text{cm}^2/\text{v.s}$

La mobilité est liée à la masse effective (m^*) par l'équation:

$$\mu = \frac{q \times \tau}{m^*} \quad (\text{II.6})$$

Avec τ le temps de relaxation (ou durée moyenne de parcours).

a. Diagramme de bande

Les oxydes des métaux de transition sont caractérisés par des structures de bandes qui leur donne leurs propriétés électroniques (isolants, semi-conducteur, ...etc.). Ces diagrammes sont bien exprimés en fonction des positions relatives de la bande de valence (BV), formée par les orbitales pleines (généralement les orbitales 2p6 de l'oxygène), et la bande de conduction (BC), composée par les orbitales moléculaires vides (généralement associées au cation métallique). Ces deux bandes sont séparées par un gap énergétique (E_g) appelé encore *bande interdite* ; et c'est grâce à la largeur de ce gap qu'on détermine les propriétés de conduction de l'oxyde. La figure (II.5) montre la structure électronique d'un solide.

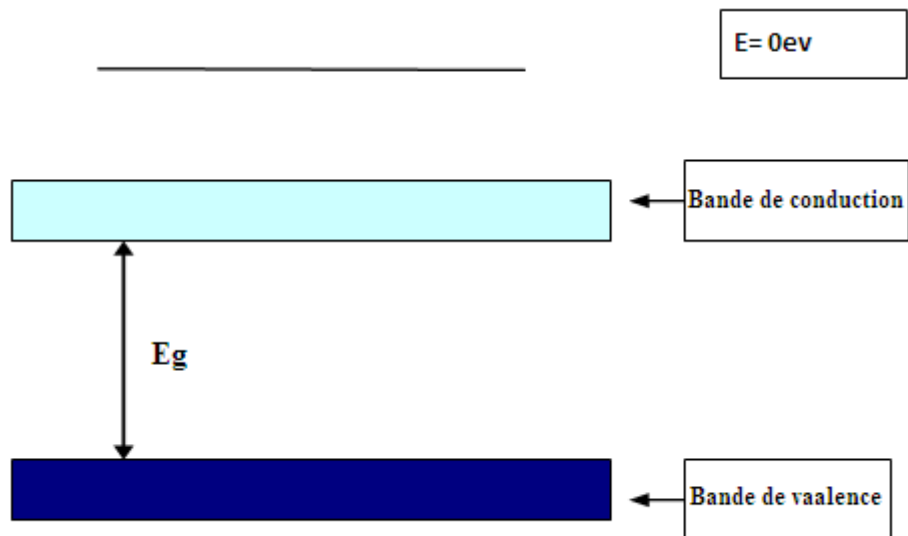


Figure (II.5): Structure électronique d'un solide.

Les oxydes des métaux de transition se comportent comme semi-conducteurs avec un gap énergétique compris entre 0.5 eV et 3.5 eV.

Pour des faibles valeurs du gap, la conduction des semi-conducteurs peut augmenter avec l'énergie thermique (chaleur) ; c'est le cas des semiconducteurs intrinsèques. Par contre, un semiconducteur extrinsèque possède sa conduction accrue par l'introduction de très faibles quantités d'impuretés.

La conduction des semiconducteurs peut augmenter sous irradiation par la lumière. Ils ne sont pas conducteurs dans le noir, mais le deviennent si la lumière est visible.

b. Conduction électronique des spinelles

On parle de la conduction électronique des spinelles si le mécanisme de sauts d'électrons entre les cations occupant des sites cristallographiques équivalents est réalisé. Du point de vue distance entre les sites, les transferts électroniques se font principalement entre les cations qui se situent dans les sites octaédriques.

II.3.4 Spectroscopie UV-visible

La Spectrophotométrie UV-visible est une technique de caractérisation optique non destructive, qui informe sur les propriétés optiques de l'échantillon par analyser, comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et de tailles des cristallites, elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon.

a. Principe de spectrométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible est la méthode physique non destructive qui repose sur l'interaction matière/rayonnement. Les domaines de la spectroscopie sont trouvés selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont faites. Le principe de cette méthode est basé sur la transition d'un électron d'un atome ou d'une molécule de l'état fondamental vers un l'état excité, tout ça, se fait en raison de l'excitation par une onde électromagnétique (dans les domaines UV- visible et proche IR) [26]. On parle des transitions électroniques dans une molécule, dans la région de l'ultraviolet et du visible. Le domaine UV-visible s'étend de 200 à 800 nm comme suit:

Domaine UV : $200 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$

Domaine Visible : $400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$.

Le spectre UV (visible) raconte l'absorption de radiation UV par une molécule. a chaque rayonnement de longueur d'onde λ on associe une énergie, ainsi pour la différence d'énergie, $E = E_1 - E_2$ il correspond une longueur d'onde λ donnée par la relation, $\Delta E = hc/\lambda$ (voir figure II.6).

A partir de la figure II.6, on remarque que l'énergie disponible par les rayonnements UV-visible permet des transitions électroniques au sein de molécules organiques, c'est-à-dire, le passage d'un électron d'une orbitale d'énergie E_1 à une orbitale d'énergie E_2 plus élevée. On dit qu'on passe dans un « état excité ».

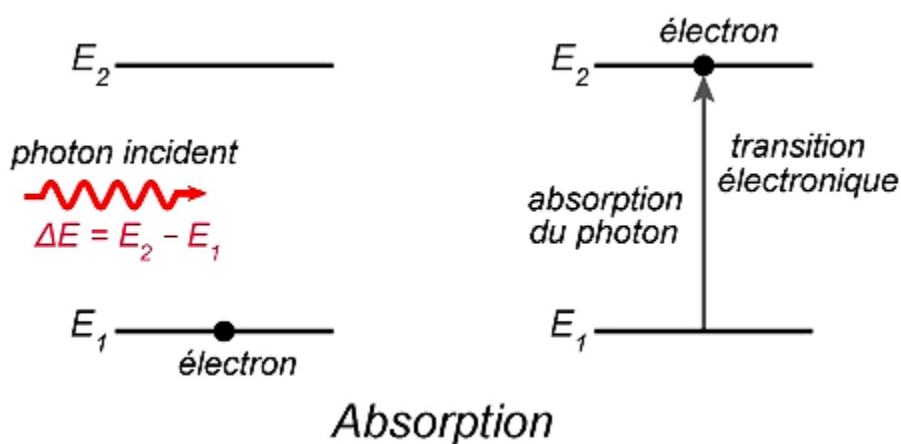


Figure II.6: Schéma d'une absorption [26].

b. Spectromètres UV-visible

Les spectromètres UV visible qui comporte une source de la lumière suivie d'un monochromateur, d'un compartiment pour placer les échantillons, puis d'un dispositif de réception associé à un dispositif de traitement des données nous permet à la fin de tracer un spectre comme montre la figure II.7.

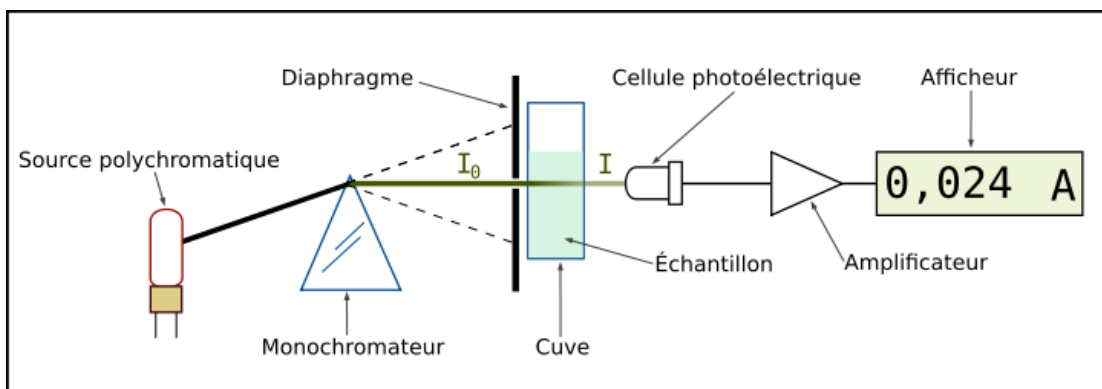


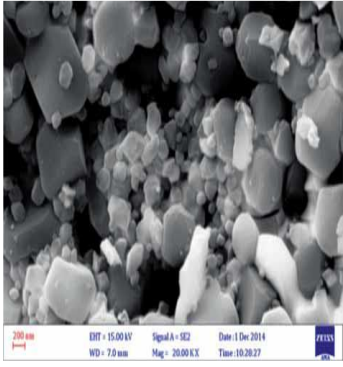
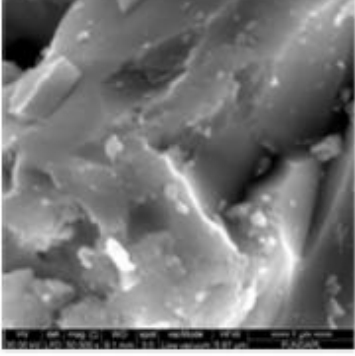
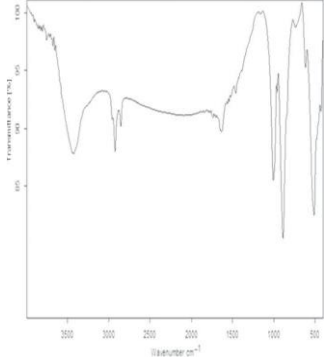
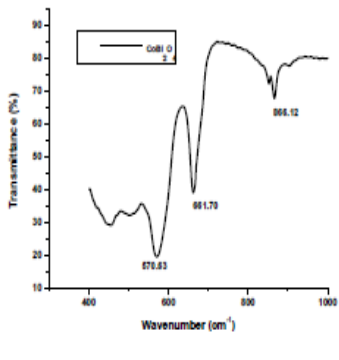
Figure II.7: Schéma représente le principe de spectromètre UV-visible [26].

II.3.5 Comparaison des différentes techniques de caractérisation des matériaux $MgBi_2O_4$ et $CoBi_2O_4$

On récapitule sur le tableau (II.3), les différentes caractérisations faites des matériaux $MgBi_2O_4$ [27] et $CoBi_2O_4$ [28,29]:

Tableau II.3: Comparaison entre les différentes méthodes de caractérisation

Techniques de caractérisation	$MgBi_2O_4$	$CoBi_2O_4$
Diffraction des rayons X		

<p>Microscopie électronique à balayage</p>	 <p>SEM image showing the morphology of MgBi₂O₄ particles. The image displays a collection of irregular, angular particles with varying sizes, ranging from approximately 100 nm to 500 nm. The particles appear to be agglomerated. Technical parameters at the bottom: 200 nm scale bar, EHT = 15.00 kV, Signal = SE2, Date = 1 Dec 2014, WD = 7.0 mm, Mag = 20.00 kX, Time = 10.20.27.</p>	 <p>SEM image showing the morphology of CoBi₂O₄ particles. The image displays a collection of irregular, angular particles with varying sizes, ranging from approximately 100 nm to 500 nm. The particles appear to be agglomerated.</p>
<p>Spectroscopie infrarouge</p>	 <p>IR spectrum of MgBi₂O₄. The plot shows Transmittance (%) on the y-axis (ranging from 10 to 100) versus Wavenumber (cm⁻¹) on the x-axis (ranging from 4000 to 500). Key absorption bands are visible at approximately 3000, 1600, 1400, 1000, and 700 cm⁻¹.</p>	 <p>IR spectrum of CoBi₂O₄. The plot shows Transmittance (%) on the y-axis (ranging from 10 to 90) versus Wavenumber (cm⁻¹) on the x-axis (ranging from 400 to 1000). Key absorption bands are labeled at 670.83, 661.70, and 666.12 cm⁻¹.</p>

II.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons raconté l'essentiel des méthodes utilisées pour la préparation des matériaux semiconducteurs. Aussi, Nous avons décrit quelques techniques expérimentales utilisées pour caractériser ces matériaux, à savoir la diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge, mesure de conductivité et la spectrophotométrie UV-Visible .A la fin du chapitre, nous avons fait une synthèse des travaux réalisés sur la caractérisation des matériaux MgBi₂O₄ et CoBi₂O₄ de type spinelle.

Chapitre III :
Etude des Résultats
Expérimentaux

III.1 Introduction

Ce chapitre sera consacré à l'élaboration et à la caractérisation de deux matériaux semiconducteurs, de structure spinelle AB_2O_4 ($MgBi_2O_4$ et $CoBi_2O_4$) par voie de réaction à l'état solide. Afin d'étudier les propriétés physique et électrochimique de ces matériaux, on va utiliser plusieurs analyses structurale, optiques et électrochimique des deux matériaux élaborés par ; DRX, IR et UV-visible. A la fin de ce chapitre et afin de boucler ce travaille, on raconte l'essentiel d'une application photo-catalytique, pour profiter des propriétés de nos matériaux, c'est la production d'hydrogène,

III.2 Synthèse des semiconducteurs

Lors de notre travail, nous avons synthétisé les deux oxydes semi-conducteurs suivants:

- $CoBi_2O_4$: Spinelle
- $MgBi_2O_4$: Spinelle


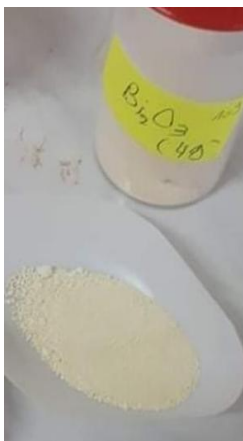

III.2.1 Produits chimiques

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

a. Produits chimiques utilisés

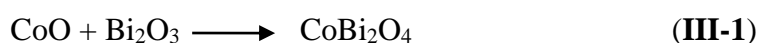
Les produits utilisés dans la synthèse sont des produits commerciaux dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Précurseurs utilisés pour la préparation des catalyseurs

Produit	MgO	Bi ₂ O ₃	CoO
Marque	Flucka	Prolabo	Merck
Pureté %	> 99.5	> 98.5	99
Photographie			

➤ *Synthèse de CoBi₂O₄*

CoBi₂O₄ est synthétisé par voie de réaction à l'état solide selon le chemin réactionnel suivant:



La quantité du spinelle désirée à obtenir est de 4 g.

Dans le but d'obtenir l'homogénéité du mélange, de réduire les granules et d'accélérer la réaction chimique, les divers constituants (0.5430 g de la poudre de CoO et 3.4289 g de la poudre de Bi₂O₃) sont mélangés après pesée selon les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de la réaction (III-1) suivi par un broyage manuellement dans un mortier en agate en milieu sec pendant 2h .

Les masses des échantillons (g) et les masses molaires (g/mol) des produits sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau III.2 : Précurseurs utilisés dans la synthèse de CoBi_2O_4 .

Produit	masse de l'échantillon (g)	masse molaire du produit (g/mol)
CoO	0.5430	74.92
Bi₂O₃	3.4289	465.96

La poudre amorphe obtenue (illustrée sur figure III.1) est traitée dans un four thermoélectrique dont la température de calcination varie de 800-1200° C pendant 3h ensuite broyée pendant 1h après chaque traitement thermique.



Figure III.1 : poudre amorphe de CoBi_2O_4

La poudre est comprimée sous une pression uniaxiale de 5 Kbar, les pastilles obtenues sont frittées à 800 °C pendant deux heures.

L'organigramme représenté sur la figure III.2 résume les différentes étapes d'élaboration de notre poudre CoBi_2O_4 :

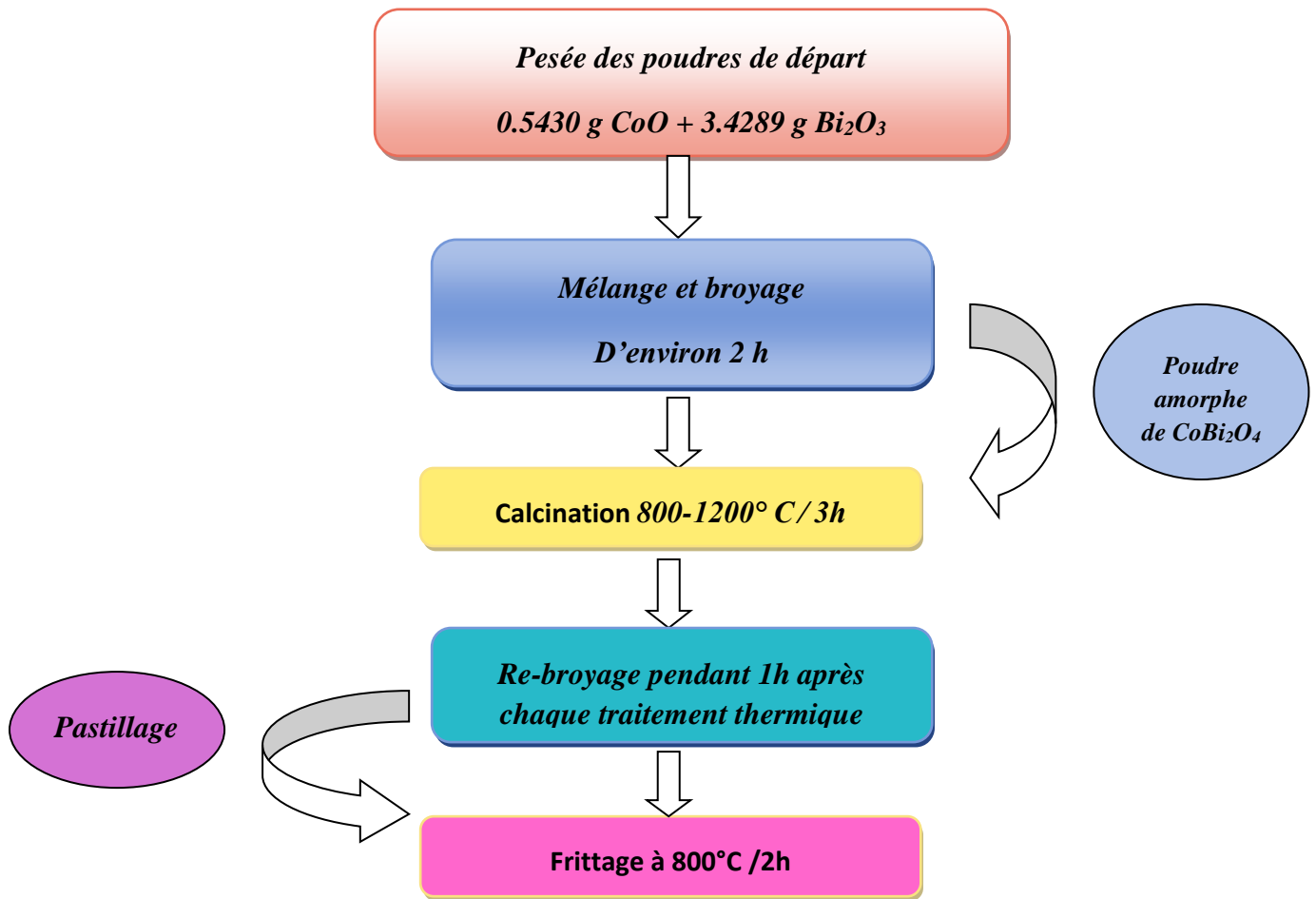


Figure III.2 : Etapes d'élaboration de la poudre CoBi_2O_4

➤ Synthèse de MgBi_2O_4

Le matériau MgBi_2O_4 est synthétisé par la voie de réaction à l'état solide selon le chemin réactionnel suivant:



La quantité du spinelle désirée à obtenir est de 4 g.

On répète la même procédure faite précédemment pour le CoBi_2O_4 ; on mélange 0.31 g de la poudre de MgO et 3.66 g de la poudre de Bi_2O_3 , après pesée selon les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction III-2 avec un broyage manuellement dans un mortier en agate en milieu sec pendant 2h .

On représente sur le tableau III.3 les masses des précurseurs (g) ainsi que leurs masses molaires (g/mol).

Tableau III.3: Produits utilisés dans la synthèse de $MgBi_2O_4$.

Produit	Masse de l'échantillon (g)	Masse molaire du produit (g/mol)
MgO	0.31	40.30
Bi₂O₃	3.66	465.96

La poudre amorphe obtenue est illustrée sur la figure **III.3**.



Figure III.3 : Poudre $MgBi_2O_4$ après la première calcination.

L'organigramme présenté sur la figure **III.4** récapitule les différentes étapes d'élaboration de notre produit $MgBi_2O_4$:

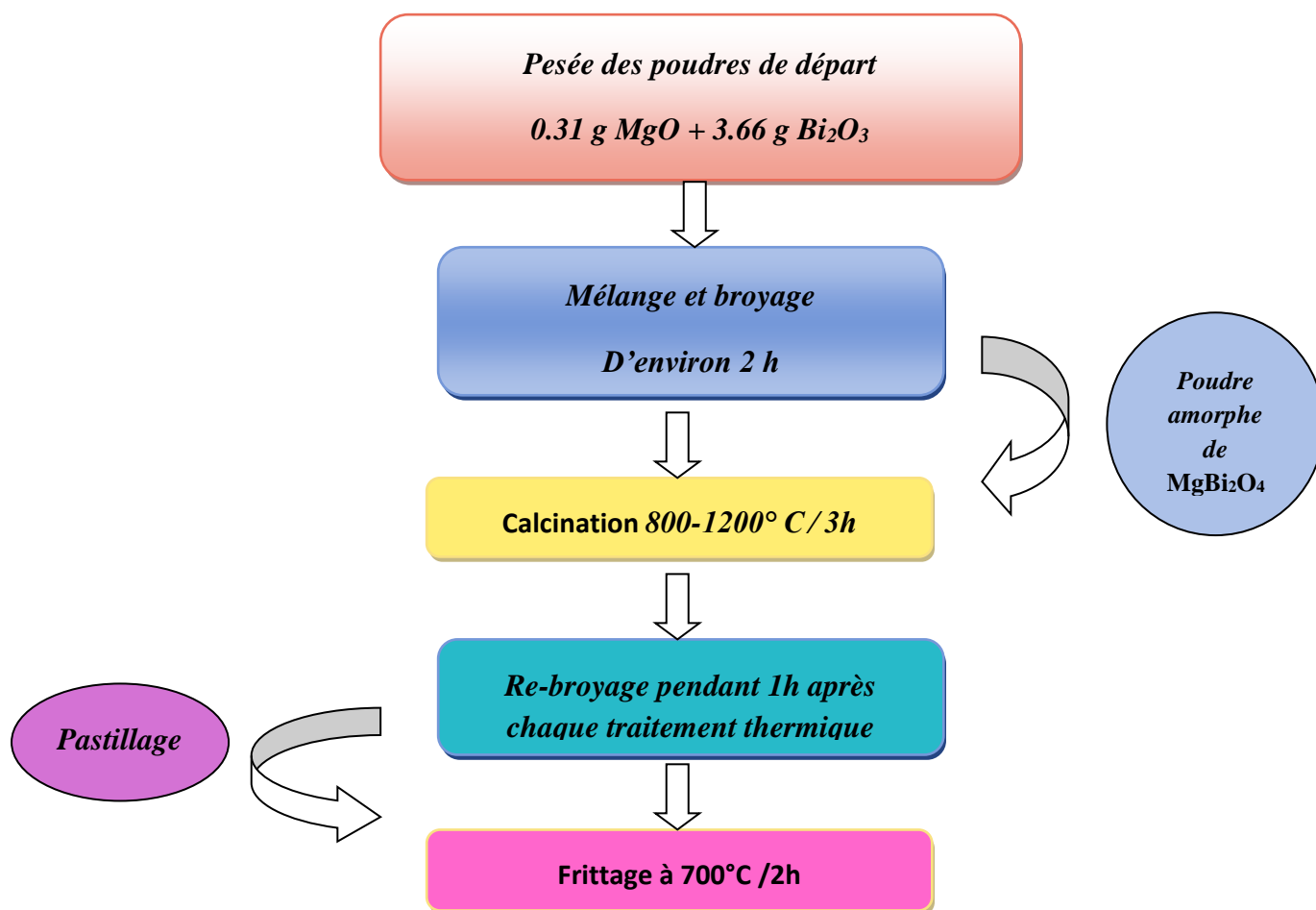


Figure III.4 : Etapes d'élaboration de la poudre MgBi₂O₄

b. Préparation des pastilles

Comme il ya certaines propriétés physiques des oxydes qui nécessitent l'utilisation de pastilles compactes, l'oxyde est finement broyé (m~500 mg) et comprimé sous une pression de 5 Kbar sous forme de pastille ($\varnothing = 13$ mm, épaisseur ~ 2 mm).

Afin d'augmenter sa compacité (qui doit être supérieure à 75%) et d'améliorer quelques propriétés mécaniques, la pastille est frittée à 700 °C.

Les différentes températures de frittage sont données sur le tableau III.4.

Tableau III.4 : Températures de frittage des deux oxydes.

Oxyde	Température de frittage
CoBi ₂ O ₄	800°C
MgBi ₂ O ₄	700 °C

Le taux de compacité c exprimé en %, est une caractéristique importante du frittage, c'est le rapport de la masse volumique expérimentale sur la masse volumique théorique [1] :

$$C = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{th}} \times 100 = \frac{mNV_m}{V_M^{thé}} \times 100 \quad \text{(III-3)}$$

Où

m : masse de l'échantillon (g)

V : volume de la pastille (cm³)

M : masse molaire du produit

N : 6.023x10²³ molécules/mole

V_m : volume de la maille (cm³)

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

$$\frac{V_i - V_f}{V_i} \times 100 \quad \text{(III-4)}$$

III.3 Préparation des électrodes de travail

L'analyse des propriétés électrochimiques nécessitent l'emploi des pastilles qui possèdent une compacité de l'ordre de 70-80% pour préparer l'électrode de travail. Le mode de transport des électrons à travers cette électrode est présenté sur la figure III.5. L'utilisation de la laque d'argent est pour minimiser la résistance de contact. Le contact électrique sur les pastilles est réalisé à l'aide d'un fil en cuivre soudé au moyen de l'étain sur la surface de la pastille peinte.

Le système sera isolé par la résine époxy dans un tube en verre de telle sorte que seule une face d'environ 1 cm² soit en contact avec l'électrolyte [1].

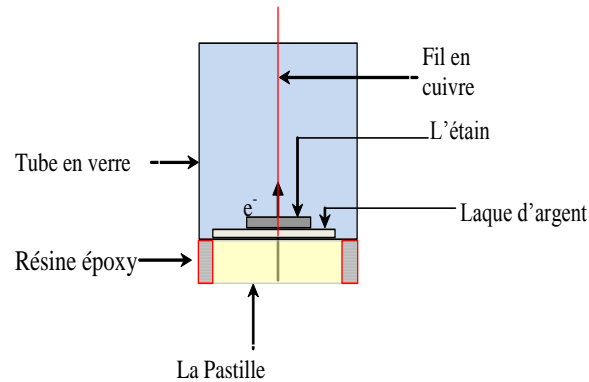


Figure III.5 : Mode de transport d'électrons à travers l'électrode SC [1].

III.4 Techniques de caractérisations utilisées

III.4.1 Analyses radio cristallographiques

Le contrôle de la pureté des oxydes synthétisés a été effectué par diffraction X (Philips PW 1710) en utilisant un rayonnement K_{α} d'une anticathode de cuivre ($\lambda=0.154178$ nm). L'analyse radio cristallographique a été menée afin d'identifier les phases formées, d'indexer les pics et de calculer les paramètres de maille en les comparant à ceux des fiches JCPDS tirées du logiciel PCDFWIN. La taille de la cristallite (D) est estimée à partir de la relation empirique de Scherrer [2]:

$$D = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{III-5})$$

Où :

θ : est l'angle de diffraction

β (rd.) : la largeur à mi hauteur du pic le plus intense.

Pour confirmer la phase unique de CoBi_2O_4 , une diffraction des rayons X (DRX) après chaque calcination a été prise. La figure (III.6) illustre l'effet de différentes températures de recuit sur la structure des échantillons synthétisés.

Les nano poudres pures de CoBi_2O_4 ont été obtenus à 1200°C (après recuit à 800°C , 1000°C , 1200°C); presque une seule phase de CoBi_2O_4 sans impureté a été observé qui était en bon accord avec les pics de référence (JCPDS 50-0369) des étalons de diffraction des poudres de la phase cubique à faces centrées de CoBi_2O_4 .

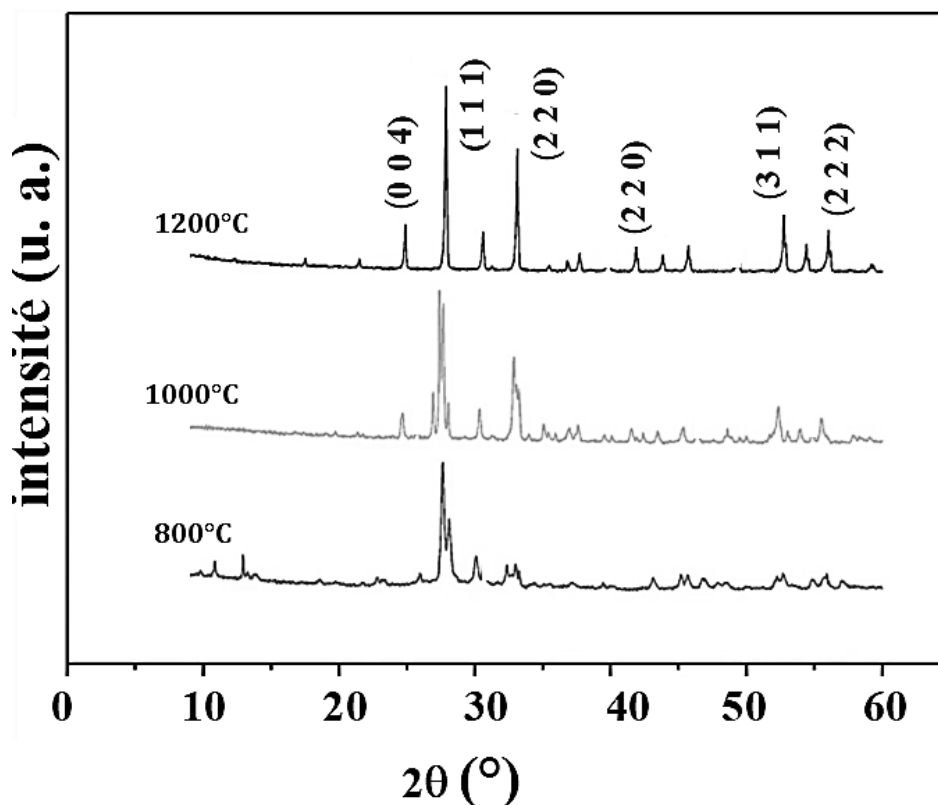


Figure III.6 : Spectres DRX de CoBi_2O_4 synthétisé par voie Solide calciné à différentes T .

Pour le composé MgBi_2O_4 ; le spectre de diffraction X présenté sur la figure III.7 révèle un système monophasé où tous les pics s'indexent dans la symétrie cubique (groupe spatial $\text{Fd}3\text{m}$), qui sont en accord avec la fiche JCPDS.

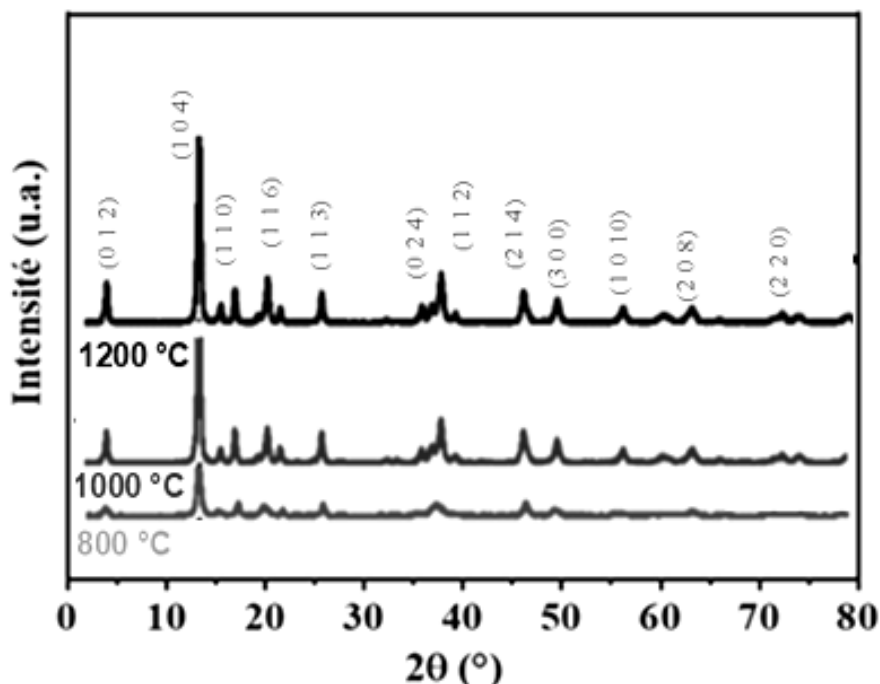


Figure III.7 : Spectres DRX de $MgBi_2O_4$ calciné à Différentes T .

L'identification de la phase du semi-conducteur synthétisé a été étudiée à l'aide du modèle DRX (figure **III.7**). D'après la figure **III.7**, les pics ont été observés aux différents angles de diffusion avec des intensités normalisées, dont la meilleure phase obtenue est celle trouvée à 1200 °C qui est en bon accord avec la carte standard (JCPDS 72-07969) des étalons de diffraction de la poudre de $MgBi_2O_4$.

➤ **Taille des cristallites (D)**

Nous avons déterminé les tailles des cristallites pour les matériaux synthétisés $MgBi_2O_4$ et $CoBi_2O_4$ respectivement élaborés à 1200 °C et qui sont estimées à partir de la largeur du pic (β) le plus intense du spectre DRX en utilisant la formule de Debye Scherrer $\{D = 0,94 \lambda / (\beta \cos \theta)\}$ (voir chapitre II, relation **II.2**). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau **III.5** :

Tableau III.5 : Tailles des cristallites pour $MgBi_2O_4$ et $CoBi_2O_4$

	Taille des cristallites D (nm)	pic le plus intense	Angle de diffraction $2\theta(^{\circ})$	la densité de dislocation δ	Déformation ϵ
MgBi₂O₄	46.7	(104)	14.1	0.00045	0.00080
CoBi₂O₄	45	(111)	27.8	0.00049	0.00077

III.4.2 Analyse par spectroscopie infra rouge

Pour caractériser les bandes de vibrations des oxydes et confirmer l'existence des phases, une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR (Fourier transform infrared) a été initiée. Un spectromètre Perkin-Elmer (Spectrum One) a été utilisé dans le domaine de balayage ($450-2000\text{ cm}^{-1}$). A 200 mg de KBr spectroscopique préalablement desséché, on ajoute 3 mg de l'oxyde, le mélange est broyé, puis pressé sous une pression de 1 tonne/cm^2 [3].

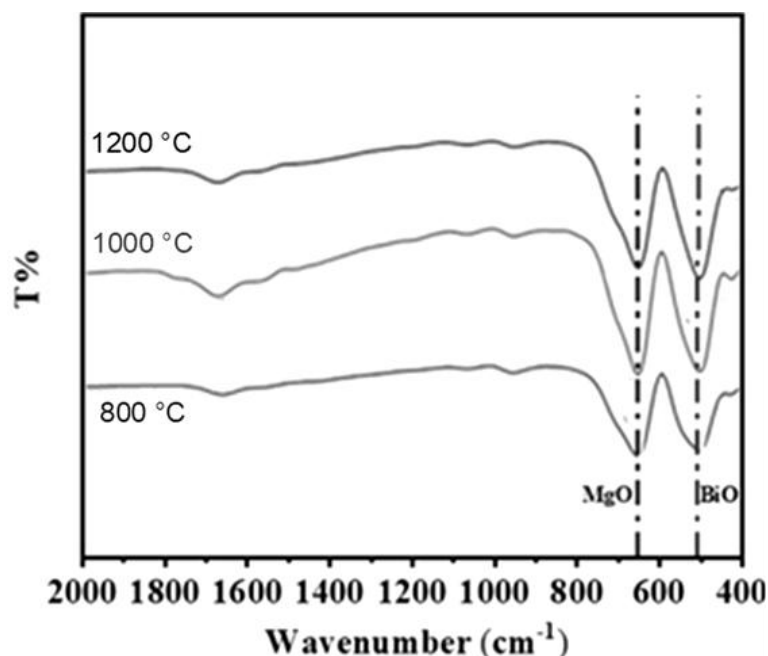


Figure III.8 : Spectres IR de $MgBi_2O_4$ calciné à Différentes T.

Le spectre FT-IR de $MgBi_2O_4$, à $400-2000\text{ cm}^{-1}$ est illustré sur la figure III.8. D'après la figure III.8, les pics majeurs à 650 et 440 cm^{-1} sont liés aux pics d'absorption caractéristiques des vibrations Mg-O et Bi-O, respectivement. Les spectres IR pour le semiconducteur $CoBi_2O_4$ sont illustrés sur la figure III.9.

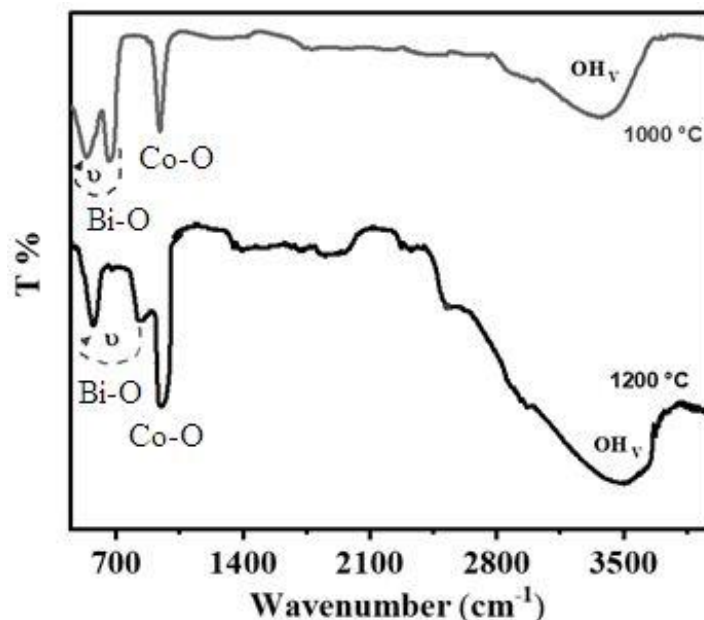


Figure III.9 : Spectres IR de $CoBi_2O_4$ calciné à Différentes T.

A partir de la figure(III.9) on constate que les pics majeurs à 950 et 450 cm^{-1} sont liés aux pics d'absorption caractéristiques des vibrations Co-O et Bi-O, respectivement. Pour la large bande observée à 3500 cm^{-1} ; elle correspond à la vibration OH des molécules d'eau adsorbés à la surface du produit $CoBi_2O_4$ due à l'humidité.

III.5 Mesure physique

- Détermination de la bande interdite (E_g)

Nous avons utilisé la réflectance diffuse (pour les oxydes $MgBi_2O_4$ et $CoBi_2O_4$), afin de déterminer le gap à l'aide d'un spectrophotomètre (Specord 200 Plus)[4] qui fonctionne dans la gamme ($190-1100\text{ nm}$) il est équipé d'une sphère d'intégration et PTFE qui est utilisé comme référence. Cette mesure permet d'obtenir la variation de la refléctance (%R) en fonction de la longueur d'onde (λ) dans le domaine ($200-800\text{ nm}$).

La bande interdite (E_g) de chaque oxyde ainsi que la nature de la transition optique sont déduites à partir du tracé de la courbe $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de l'énergie du photon incident ($h\nu$); la valeur de $n=2$ correspond à la transition directe et $n = 1/2$ à la transition indirecte [4].

La largeur de la bande interdite (E_g) est déduite à partir des coordonnées du point d'inflexion de la courbe $R = f(\lambda)$.

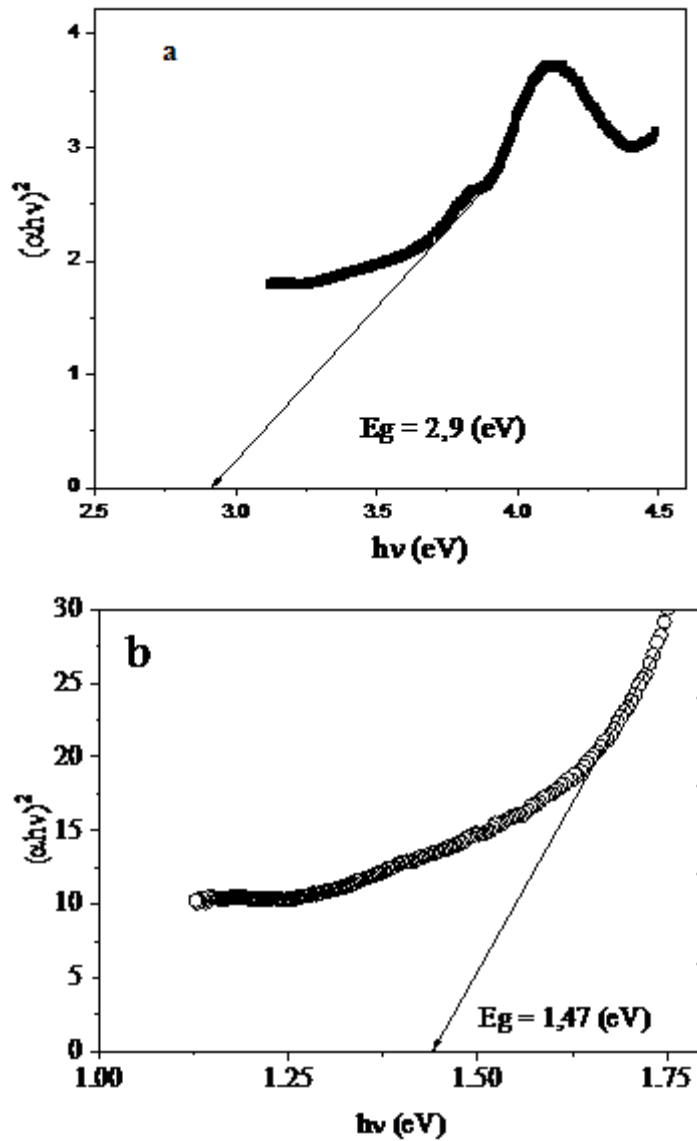


Figure III.10 : Transitions optiques directes ; (a) $MgBi_2O_4$ (b) $CoBi_2O_4$.

III.6 Caractérisations électrochimiques

- **Mesures électrochimiques et photo-électrochimiques**

La détermination des propriétés photo-électrochimiques joue un rôle très important pour déterminer [5] :

1. Le potentiel de la bande plate (V_{bp}) caractéristique du semi-conducteur
2. Le courant d'échange (I_{ech}) ;
3. Le potentiel du couple H_2O/H_2 : c à d du potentiel d'hydrogène, etc

Nous avons utilisé un montage (voir figure **III.11**) d'une cellule électrochimique à double parois en pyrex contenant la solution électrolytique. Le système comprend trois électrodes:

- L'électrode du travail (**ET**) est composé d'une pastille frittée. Le polissage des électrodes est une étape cruciale dans l'étude électrochimique. L'échantillon préparé est poli en utilisant du papier abrasif de granulométrie fine.
- Une électrode de référence au calomel saturé (E.C.S.) dont le potentiel est de 0,246 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH). Dans la suite du travail, tous les potentiels sont donnés par rapport à ECS.
- Une électrode auxiliaire polarisable ou contre électrode (CE) en platine de égale à la surface de 1cm^2 , la plaque est nettoyée dans l'acide nitrique puis rincée à l'eau distillée.

Le tracé des courbes (**III .11**) d'une solution KOH (1M) en présence d'une électrode de **CoBi₂O₄** dans un milieu basique PH = 9 à l'abri de lumière et montré par l'intersection de cette courbe avec l'axe des abscisses donne le potentiel du couple redox (H_2O/H_2), il vaut ($- 0,35 V_{/ECS}$).

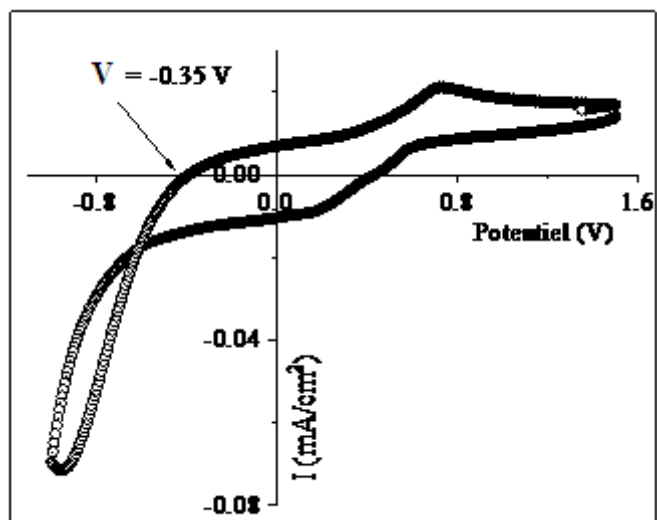


Figure III.11 : Voltammogramme cyclique obtenu pour le système CoBi_2O_4 ($\text{pH} = 9$)

D'autre part, le tracé de la courbe (III.12) dans la même solution de KOH (1 mol/L) en présence d'une électrode de MgBi_2O_4 présente un potentiel d' H_2 à - 0,41 V_{ECS} qui est dans la même région potentiel du couple redox ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$), (voir figure III. 12).

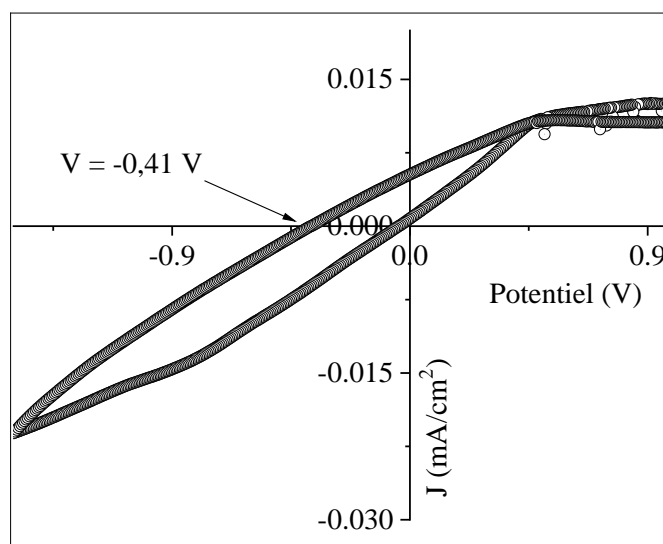


Figure III.12 : Voltammogramme cyclique du système MgBi_2O_4 ($\text{pH} = 9$).

III.7 Application photo catalytique

Les tests photocatalytiques pour la *Photo production de l'hydrogène* sont réalisés à l'aide du montage donné par la figure (III.13). Elle 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 Bioblock)[5,6].

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 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. 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 mW cm^{-2} ($3,1 \times 10^{19}$ 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 l'eau avec 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.

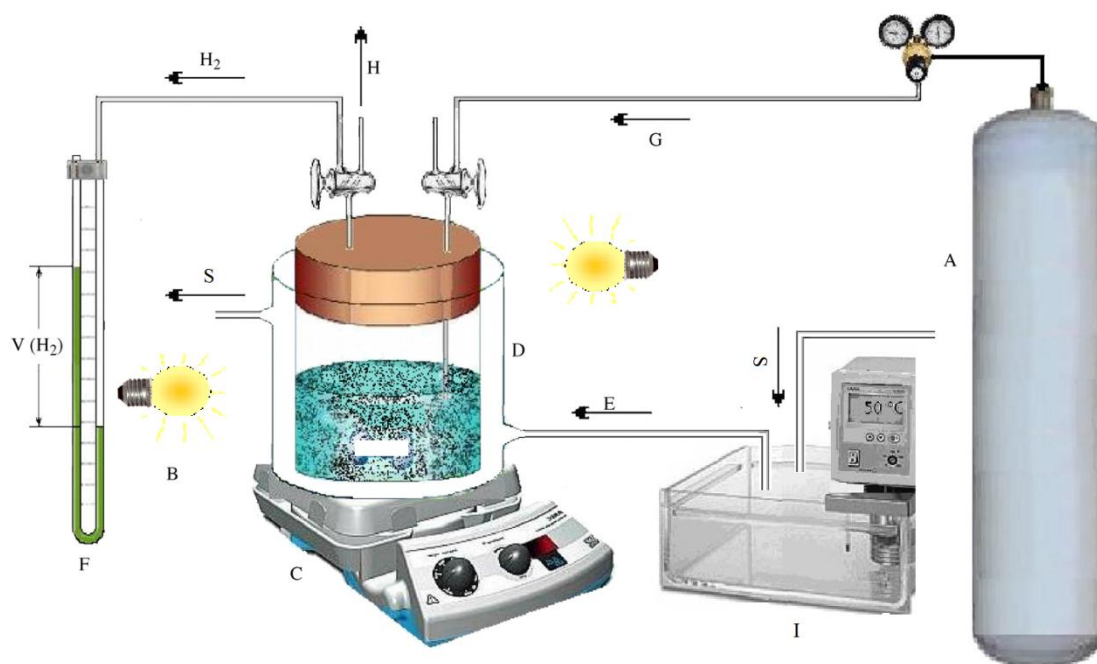


Figure III.13 : Dispositif pour la photo-production d'hydrogène [6].

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

Nous avons suivi l'évolution du gaz dégagé au cours de la réaction en utilisant le dispositif illustré sur la figure III.13, dans les conditions expérimentales optimisées. La figure III.14 montre l'évolution du gaz dégagé en fonction du temps d'illumination pour différents semiconducteurs et milieux réactionnels basique. Le tableau III.6 résume les résultats obtenus.

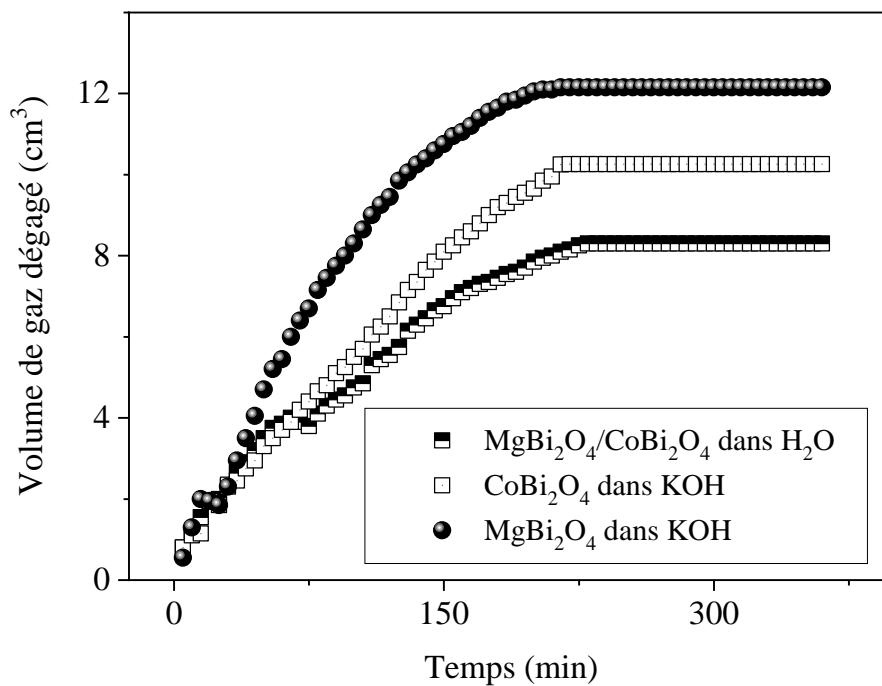


Figure III.14 : Volume de gaz dégagé en fonction de temps d'illumination dans différents milieux réactionnels.

Tableau III.6 : Volumes des gaz dégagés à la saturation

Oxydes	Electrolytes	Volume à la saturation (cm ³)
MgBi ₂ O ₄ /CoBi ₂ O ₄	H ₂ O	8
CoBi ₂ O ₄	KOH	10
MgBi ₂ O ₄	KOH	12

III.8 Conclusion

Après avoir élaboré les deux matériaux semiconducteurs, de type spinelle AB_2O_4 ($MgBi_2O_4$; $CoBi_2O_4$) par la voie de réaction à l'état solide, nous avons caractérisé les matériaux synthétisés par l'utilisation d'un ensemble de techniques d'analyse DRX, IR et UV visible.

Afin de boucler ce modeste travail, on a passé à une application photocatalytique, en raison de profiter des propriétés de nos matériaux synthétisés, c'est la production d'hydrogène.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail actuel a pour objectif d'étudier les propriétés physiques de matériaux type spinelle MgBi_2O_4 et CoBi_2O_4 synthétisés par voie solide

Concernant la synthèse des matériaux MgBi_2O_4 et CoBi_2O_4 par réaction à l'état solide qu'elle est une voie de traitement bien connue pour obtenir des phases thermodynamiquement stables à haute température. NOUS AVONS disposé des étapes successives représentées dans : Pesée des précurseurs, Mélangeage et broyage, Calcination, Re-broyage et Pastillage (mise en forme) .

Afin d'obtenir le plus d'informations possible sur nos échantillons, nous avons réalisées des mesures structurelle, optiques et électrochimique des matériaux synthétisés, et pour cela, on a utilisé l'ensemble de techniques d'analyse suivant : la diffraction des rayons X, la spectroscopie infra-rouge (IF) et spectroscopie par réflectance UV-visible. Les principaux résultats ont été formulés comme suit :

- L'étude structurale par DRX a confirmé la pureté des phases obtenues de nos échantillons. Pour le composé MgBi_2O_4 ; le spectre de DRX révèle un système monophasé où tous les pics s'indexent dans la symétrie cubique. Pour CoBi_2O_4 , Les résultats de DRX ont été prouvés la formation du spinelle CoBi_2O_4 qui cristallisé à une face centrée cubique.
- L'analyse infrarouge de MgBi_2O_4 . à $400\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ a montré que les bande majeurs à 650 et 440 cm^{-1} sont liés aux pics d'absorption caractéristiques des vibrations Mg-O et Bi-O, respectivement. pour le CoBi_2O_4 les pics majeurs à 950 et 450 cm^{-1} sont liés aux pics d'absorption caractéristiques des vibrations C-O et Bi-O, respectivement.
- L'étude de la réflectance diffuse des deux semiconducteurs MgBi_2O_4 et CoBi_2O_4 a déterminé l'énergie du gap pour ces dernier dont $E_g = 2.9$ (eV) et $E_g = 1.47$ (eV)
- A la fin, nous avons choisi une application énergétique en profitant des propriétés optoélectroniques des matériaux obtenus vu leur absorption de la lumière sur la totalité de la région visible.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

Introduction générale

1. Cournot, J. (1927). Les alliages de Nickel non-sidérurgiques. *Revue de Métallurgie*, 24(12), 740-763.
2. Betteridge, W., & Franklin, A. W. (1956). Les progrès des alliages à base de nickel-chrome en service à haute température. *Revue de métallurgie*, 53(4), 271-284.
3. Cotrait, M., Gaultier, J., Polycarpe, C., Giroud, A. M., & Mueller-Westerhoff, U. T. (1983). Structure d'un complexe de métal de transition smectique: le bis {[(octyl-4 phényl)-1 éthylènedithiolato-1, 2](2-)-S, S'} nickel, C₃₂H₄₄NiS₄. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 39(7), 833-835.
4. Buchan, J. (1968). Influence de sollicitations cycliques sur les caractéristiques de rupture d'un alliage de nickel résistant a chaud. *Revue de Métallurgie*, 65(12), 885-889.
5. Bouffier, L. (2013). *Modélisation de la fissuration à chaud lors du soudage de l'alliage base nickel IN600* (Doctoral dissertation, Université de Grenoble).
6. Peter, W., & Müller, H. (1963). Influence d'une déformation à froid et à chaud sur les propriétés des alliages à base de nickel résistant à haute température. *Revue de Métallurgie*, 60(4), 383-391.

Chapitre I

1. Lévy, F. (1995). Physique et technologie des semiconducteurs (Vol. 18). PPUR presses polytechniques.
2. Singh, K., & Pathak, R. K. (1994). Electrosynthesis and impedance studies on zinc selenide. *Electrochimica acta*, 39(18), 2693-2697.
3. Kodom, T. (2011). *Études et caractérisations de couches minces de semi-conducteurs nanostructurés dopés et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux* (Doctoral dissertation, Poitiers).
4. Daas, Z. (2010). Contribution à l'étude des propriétés de films TiO₂. *Mémoire majistere. université mentouri-constantine*.

Références bibliographiques

5. Meddas, H. (2020). Effet du dopage par l'azote sur les propriétés des films minces de dioxyde de titane préparés par procédé sol gel (spin coating).
6. Bouaoukaz, S. (2016). *Dépendance en composition des propriétés physiques des alliages semi-conducteurs GaP_xSb_{1-x} et GaIn_{1-x}As_yP_{1-y}/InP* (Doctoral dissertation, Université Mohamed Boudiaf, M'sila).
7. HENNI, D. (2020). *Les constantes élastiques et les propriétés mécaniques liées des alliages ternaires semiconducteurs CdS_xTe_{1-x}* (Doctoral dissertation, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA).
8. Mooser, E., Mooser, E., Mooser, E., Engineer, P., Mooser, E., & Ingénieur, P. (1993). *Introduction à la physique des solides* (Vol. 1). Presses polytechniques et universitaires romandes.
9. Kittel, C., Poumellec, M., Mégy, R., & Dupas, C. (1993). *Physique de l'état solide*. Dunod.
10. Elbadawi, A. A., Brahim, N. B., & Ibrahim, F. A. Structure and morphology of Magnesium/Iron doped NiMn₂O₄ Spinel.
11. 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.
12. Megaw, H. (1973). Crystal structures. *A working approach, Studies in physics and chemistry*, 10.
13. Hu, L., Percheron, A., Chaumont, D., & Brachais, C. H. (2011). Microwave-assisted one-step hydrothermal synthesis of pure iron oxide nanoparticles: magnetite, maghemite and hematite. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 60(2), 198-205.
14. Casalot, A., Claverie, J., & Hagenmuller, P. (1973). Etude De La Conductivite Electrique Des Ferrites Oxyfluores A Structure Spinelle. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 34(2), 347-354.
15. Kingery, W. D., Bowen, H. K., & Uhlmann, D. R. (1975). Introduction To Ceramics-2 end Ed Cambridge.
16. Muller, O. (1974). The major ternary structural families.

Références bibliographiques

17. MEZRAG, F. (2012). *Etude des propriétés optoélectroniques et diélectriques des matériaux semiconducteurs* (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
18. Kofstad, P. (1972). Diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxides. *Nonstoichiometry*, 289.
19. Sarrazin, P., Galerie, A., & Fouletier, J. (2000). *Les mécanismes de la corrosion sèche: une approche cinétique*. EDP sciences.
20. Myamlin, V. A., & Pleskov, Y. V. (1967). Electrochemistry of semiconductors.
21. Allongue, P., Costa-Kieling, V., & Gerischer, H. (1993). Etching of Silicon in NaOH Solutions: I. In Situ Scanning Tunneling Microscopic Investigation of n-Si (111). *Journal of the Electrochemical Society*, 140(4), 1009.
22. Wahiba, M. E. G. U. E. L. L. A. T. I. (2020). *Etude de l'effet de la température sur les propriétés des couches minces de CdS* (Doctoral dissertation, Faculté des Sciences et Technologies).
23. Ríos, E., Abarca, S., Daccarett, P., Cong, H. N., Martel, D., Marco, J. F., ... & Gautier, J. L. (2008). Electrocatalysis of oxygen reduction on $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($1.0 \leq x \leq 1.4$) spinel particles/polypyrrole composite electrodes. *International journal of hydrogen energy*, 33(19), 4945-4954
24. 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).
25. Rios, E. D. M. U. N. D. O., Gautier, J. L., Poillerat, G., & Chartier, P. (1998). Mixed valency spinel oxides of transition metals and electrocatalysis: case of the $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ system. *Electrochimica Acta*, 44(8-9), 1491-1497.
26. Hammachi, H., Fafa, L., & Akika, F. Z. (2021). *Etude de l'adsorption de deux colorants sur les systèmes NiAl_2O_4 et $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ et leur élimination photo-catalytique sous irradiation solaire* (Doctoral dissertation, université de jijel).

Références bibliographiques

Chapitre II

1. Tibermacine, W. (2019). Etude structurale et propriétés des oxydes de structure spinelle $Ni_{1-x}F_xAl_2O_4$ (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider de Biskra).
2. Dufresne, S. (2011). Synthèse de nouveaux matériaux conducteurs comportant des unités aromatiques conjuguées et analyse de leurs propriétés physico-chimiques.
3. Perca, C. (2005). *Structure cristalline et magnétique de perovskites $RBaMn_2O_{6-d}$ (où $d=0$ et 0.5)* (Doctoral dissertation, Université Paris Sud-Paris XI).
4. Marseault, D., & Leghié, P. (2009). Synthèse et caractérisation d'un luminophore. *l'actualité chimique*, (335), 36.
5. Bouacida, S., Belhouas, R., Fantazi, B., Boudaren, C., & Roisnel, T. (2011). Tris (piperazine-1, 4-diium) bis [hexachloridoindate (III)] tetrahydrate. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 67(4), m400-m401.
6. Orel, Z. C., & Muševič, I. (1999). Characterization of vanadium oxide and new v/cr oxide films prepared by sol-gel process. *Nanostructured materials*, 12(1-4), 399-404.
7. Kumar, V., Tiwari, S. P., Ntwaeaborwa, O. M., & Swart, H. C. (2020). Luminescence properties of rare-earth doped oxide materials. In *Spectroscopy of Lanthanide Doped Oxide Materials* (pp. 345-364). Woodhead Publishing.
8. Romao, C. P., Miller, K. J., Whitman, C. A., White, M. A., & Marinkovic, B. A. (2013). Negative thermal expansion (thermomimetic) materials.
9. Hao, X., Zhai, J., Kong, L. B., & Xu, Z. (2014). A comprehensive review on the progress of lead zirconate-based antiferroelectric materials. *Progress in materials science*, 63, 1-57.
10. Cho, S. J., Uddin, M. J., & Alaboina, P. (2017). Review of nanotechnology for cathode materials in batteries. In *Emerging nanotechnologies in rechargeable energy storage systems* (pp. 83-129). Elsevier.
11. Kaddoussi, H. (2016). *Étude de l'effet électrocalorique en corrélation avec les propriétés structurales, pyroélectrique et ferroélectrique de la solution $Ba_{1-x}Ca_x(Zr_0,1Ti_0,9)_{1-y}Sn_yO_3$* (Doctoral dissertation, Amiens).

Références bibliographiques

12. El Amrani, M. (2014). *Synthèse et caractérisation spectroscopique d'oxydes multiferroïques. $Y_{1-x}In_xMn_{1-y}Fe_yO_3$ et $RCrO_3$ ($R =$ terre rare)* (Doctoral dissertation, Tours).
13. Aydi, A. (2005). *Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $MSnO_3-NaNbO_3$ ($M = Ba, Ca$)* (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I).
14. Barthe, L. (2007). Synthèse et dépôt de nanoparticules métalliques dans un support poreux par imprégnation en voie sèche dans un lit fluidisé: élaboration de catalyseurs supportés (Doctoral dissertation).
15. Talantikite, D. (2008). *Synthèse et caractérisations de phases oxyfluorées dérivées de pérovskites $ATiO_3$: $A = Ca, Sr, Ba$* (Doctoral dissertation).
16. Tueysuez, H., & Schueth, F. (2012). Ordered mesoporous materials as catalysts. In *Advances in Catalysis* (Vol. 55, pp. 127-239). Academic Press.
17. Ghamri Nour Elhouda, A. O. Dégradation photocatalytique du colorant bleu de méthylène par des nanoparticules de $NiFe_2O_4$ sous une irradiation visible.
18. Bosson, J., & Guitton, J. (1972). Manipulations d'électrochimie.
19. Kherchachi, I. B., Attaf, A., Saidi, H., Bouhdjer, A., Bendjedidi, H., Benkhetta, Y., & Azizi, R. (2016). Structural, optical and electrical properties of Sn_xS_y thin films grown by spray ultrasonic. *Journal of Semiconductors*, 37(3), 032001.
20. Messemeche, R., Saidi, H., Attaf, A., Benkhetta, Y., Chala, S., Azizi, R., & Nouadji, R. (2020). Elaboration and characterization of nano-crystalline layers of transparent titanium dioxide (Anatase- TiO_2) deposited by a sol-gel (spin coating) process. *Surfaces and Interfaces*, 19, 100482.
21. Kherchachi, I. B., Saidi, H., Attaf, A., Attaf, N., Azizi, R., & Jlassi, M. (2016). Influence of solution flow rate on the properties of SnS_2 films prepared by ultrasonic spray. *Optik*, 127(8), 4043-4046.
22. Kanematsu, H., & Barry, D. M. (2016). *Corrosion control and surface finishing*. Berlin/Heidelberg, Germany: Springer.
23. Farhadi, S., Javanmard, M., & Nadri, G. (2016). Characterization of cobalt oxide nanoparticles prepared by the thermal decomposition. *Acta Chimica Slovenica*, 63(2), 335-343.

Références bibliographiques

24. Borella, M. (2006). *Contrôle de la fonctionnalisation de surface de revêtements obtenus par PECVD à partir d'un composé organosilicié cyclique* (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Lorraine).
25. GUELIL, W., & Douafer, S. E. (2021). *Synthèse et caractérisation d'un matériau semiconducteur à base de nickel* (Doctoral dissertation, Université de jijel).
26. Bernard, A. S., Clède, S., Emond, M., Monin-Soyer, H., & Quérard, J. (2018). *Techniques expérimentales en chimie-Classes prépas et concours: Travaux pratiques*. Dunod.
27. Nikoofar, K., Khademi, Z., & Haghghi, M. (2016). Nano MgBi₂O₄: a novel green catalyst for the one-step cascade condensation of arylamines, acetone and isatins in water. *Journal of Chemical Sciences*, 128(11), 1805-1811.
28. Jagadeesh, C., & Sailaja, B. B. V. (2019). Photocatalytic degradation of Rohdamine B dye using CoBi₂O₄ Nanocatalyst and effect of various operational parameters. *CIKITUSI J*, 6, 97-107.
29. Farhadi, S., Sepahdar, A., & Jahanara, K. (2013). Spinel-type cobalt oxide (Co₃O₄) nanoparticles from the mer-Co (NH₃)₃ (NO₂)₃ complex: preparation, characterization, and study of optical and magnetic properties. *Journal of Nanostructures*, 3(2), 199-207.

Chapitre III

1. Lahmar, H., Benamira, M., Akika, F. Z., & Trari, M. (2017). Reduction of chromium (VI) on the hetero-system CuBi₂O₄/TiO₂ under solar light. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 110, 254-259.
2. Stokes, A. R., & Wilson, A. J. (1942, July). A method of calculating the integral breadths of Debye-Scherrer lines. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (Vol. 38, No. 3, pp. 313-322). Cambridge University Press.

Références bibliographiques

3. Middea, A., Spinelli, L. S., Souza Jr, F. G., Neumann, R., Fernandes, T. L., & da FM Gomes, O. (2017). Preparation and characterization of an organo-palygorskite-Fe₃O₄ nanomaterial for removal of anionic dyes from wastewater. *Applied Clay Science*, 139, 45-53.
4. 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, 152629.5
5. 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.
6. Lahmar, H., & Trari, M. (2015). Photocatalytic generation of hydrogen under visible light on La₂CuO₄. *Bulletin of Materials Science*, 38(4), 1043-1048.

ملخص

يهدف هذا العمل الى تحضير مادة نصف ناقلية من نوع الإسبينيل وتوصيف خصائصها الفيزيائية. لهذا السبب ، قمنا بتصنيع نوعين من أنصاف النواقل $MgBi_2O_4$ و $CoBi_2O_4$ بطريقة تفاعل الحالة الصلبة ، ثم درسنا خواصهما الفيزيائية من خلال أنواع مختلفة من تقنيات التحليل: DRX و IR و UV-Visible. أكدت نتائج حيود الأشعة السينية DRX نقاء المراحل التي تم الحصول عليها من عيناتنا. يثبت تحليل أطراف الأشعة تحت الحمراء أن القمم المتمركزة الموضحة بينها ((650 و 440 cm^{-1}) و (950 و 450 cm^{-1})) تتوافق مع نطاقات اهتزاز الروابط والتي تؤكد الطابع المعدني للمركبات الناتجة $MgBi_2O_4$ و $CoBi_2O_4$ على التوالي . حددت دراسة الانعكاس المنتشر لأنصاف النواقل $MgBi_2O_4$ و $CoBi_2O_4$ طاقة الفجوة للأخيرين و التي تعطى على التوالي ب :

$$E_g = 2.9 \text{ (eV)} \text{ و } E_g = 1.47 \text{ (eV)}$$

الكلمات المفتاحية : الإسبينيل $MgBi_2O_4$ et $CoBi_2O_4$, تفاعل الحالة الصلبة ,خصائص فيزيائية ; حيود الاشعة

السينية,تحليل أطراف الأشعة تحت الحمراء, طاقة الفجوة

Résumé

Le but de ce travail est d'élaborer un matériau semiconducteur de type spinelle et de caractériser ses propriétés physiques. Pour cette raison, nous avons synthétisé deux semiconducteurs ; $MgBi_2O_4$ et $CoBi_2O_4$ par la méthode de réaction à l'état solide, puis, nous avons étudié leurs propriétés physiques via divers types de caractérisations : DRX, IR et UV-Visible. Les résultats des diffractions des rayons X nous ont confirmé la pureté des phases obtenues de nos échantillons. L'analyse des spectres IR prouve que les pics figurés entre correspondent aux bandes de vibration des liaisons ((650 et 440 cm^{-1}) et (950 et 450 cm^{-1})) qui est confirme le caractère métallique des produits $MgBi_2O_4$ et $CoBi_2O_4$ respectivement. L'étude de la réflectance diffuse des deux semiconducteurs $MgBi_2O_4$ et $CoBi_2O_4$ a déterminé l'énergie du gap pour ces dernier dont $E_g = 2.9 \text{ (eV)}$ et $E_g = 1.47 \text{ (eV)}$.

Mots clés : Spinelle, $MgBi_2O_4$ et $CoBi_2O_4$, voie solide, propriétés physiques, DRX, IR et énergie de gap.

Abstract

The aim of this work is to develop a spinel semiconductor material and to characterize its physical properties. For this reason, we have synthesized two semiconductors; $MgBi_2O_4$ and $CoBi_2O_4$ by the solid state reaction method, then, we studied their physical properties through various types of characterizations: XRD, IR and UV-Visible. The results of the X-ray diffractions confirmed the purity of the phases obtained from our samples. The analysis of the IR spectra proves that the peaks shown between correspond to the bands of vibration of the bonds ((650 and 440 cm^{-1}) and (950 and 450 cm^{-1})) which is confirms the metallic character of the products $MgBi_2O_4$ and $CoBi_2O_4$ respectively. The study of the diffuse reflectance of the two semiconductors $MgBi_2O_4$ and $CoBi_2O_4$ determined the energy of the gap for the latter of which $E_g = 2.9 \text{ (eV)}$ and $E_g = 1.47 \text{ (eV)}$.

Keywords: Spinelle , $MgBi_2O_4$ and $CoBi_2O_4$, solid pathway, physical properties, XRD, IR and gap energy.